

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

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

N° d'ordre : 2023/D3C/60

Série : 2023/CH/06

**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE**

**OPTION**

**Chimie Analytique et Environnement**

**APPLICATION DES COMPLEXES ORGANIQUES DANS LES  
PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE POUR LA DEGRADATION DES  
POLLUANTS PHARMACEUTIQUES EN SOLUTION AQUEUSE**

**PAR**

**M<sup>me</sup> LEKIKOT BOUCHRA Eps KOUICEM**

**Devant le jury :**

<b>Président</b>	Pr. T. SEHILI	Université des Frères Mentouri Constantine 1
<b>Rapporteur</b>	MCA. L. MAMMERI	Université des Frères Mentouri Constantine 1
<b>Examineur</b>	Pr. M. F. GHORAB	Université Badji-Mokhtar Annaba
<b>Examineur</b>	Pr. M. CHIKHI	Université Salah Boubnider Constantine 3

**Soutenance en 19/10/2023**

## Remerciements

*Je* commence par remercier **Mon DIEU** de m'avoir donné la force de mettre à terme cette thèse et d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

*Je* tiens à adresser mes remerciements à mon directeur du Laboratoire des sciences et technologies de l'environnement (*LSTE*), Monsieur le professeur Tahar SEHILI, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de la confiance qu'il m'a accordé au cours de la réalisation de ce travail de thèse.

*Mes* remerciements les plus distingués s'adressent à ma directrice de thèse Madame L. Mammeri, MCA à l'Université des frères Mentouri Constantine 1, qui a assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Tout au long de ce parcours, j'ai pu apprécier sa rigueur, sa compétence, son aide précieuse, sa patience et j'ai pu ainsi profiter de ses connaissances et de ses conseils. Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude et ma reconnaissance.

*Mes* sincères remerciements à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

*Monsieur* M. F. GHORAB, Professeur à l'Université Badji-Mokhtar de Annaba, m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance et mon profond respect.

*Que* Monsieur M. CHIKHI, Professeur à l'Université Salah Bounider Constantine 3 veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de participer au jury.

*Je* remercie chaleureusement mes chères collègues du laboratoire *LSTE*, Khouloud et Mohamed pour leur amitié, gentillesse, encouragement, aide, conseils et surtout le soutien moral tout au long de la réalisation de ce travail. Je n'oublierai pas d'exprimer ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire *LSTE*.

*Merci* 

# *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon défunt père, *Naçer*, que dieu ait son âme.

A ma chère maman *Habiba*, mon cher mari *Mohamed* et mon frère *Mohamed*,  
que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leurs  
patiences, leurs encouragements et leurs aides.

*J'espère qu'ils seront toujours fiers de moi.*

A ma chère sœur *Meriem BELFAITEH*, à qui je dois tout l'amour, tous mes  
voeux de l'a voir réussite dans sa vie.

A ma très chère amie *Khouloud TALBI*, qui n'a pas cessé de me conseiller,  
encourager et soutenir tout au long de mon parcours, que dieu la protège.

A tous les membres de ma famille *LEKIKOT et KOUICEM*.

A tous ce qui me sont chers.



*Souhra*

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABV	NOM
AAc	Acide acétique
AAAs	Acide ascorbique
AT	Acide tartrique
AC	Acide citrique
AM	Acide malique
AL	Acide lactique
AO	Acide oxalique
AG	Acide gallique
ATcl	Acide tricarballylique
ASuc	Acide succinique
APA	Acide polyacrylique
AAPC	Acide aminopolycarboxylique
APC	Acide polycarboxylique
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EDDS	Acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique
NTA	Acide nitrilotriacétique
ATL	Aténolol
ATZ	Atrazine
AMX	Amoxicilline
AMZ	Amicarbazone
CuCO <sub>3</sub>	Azurite
MGO	Argile montmorillonite modifiée avec des nanoparticules d'oxyhydroxydes de fer
Cu	Cuivre
Cu <sup>I</sup>	Cuivre cuivreux
Cu <sup>II</sup>	Cuivre cuivrique
CuFeS <sub>2</sub>	Chalcopyrite
CTZ	Cétirizine
CBZ	Carbamazépine
CLHP	Chromatographie liquide à haute performance

COT	Carbone organique totale
Fe [OOH] <sup>2+</sup>	Complexe hydroperoxyde du fer(III)
Co	Cobalt
DCF	Diclofénac
DBD	Décharge à barrière diélectrique non thermique
LED	Diode électroluminescente
2,4-DCP	2,4-Dichlorophénol
DCO	Demande chimique en oxygène
EOA	Espèces à oxygène hautement actif
Eq	Equation
e <sup>-</sup>	Electron
UP	Eau ultra-pure
PIWW	Eau usée de l'industrie pharmaceutique
WWTP	Effluent traité secondaire d'une station d'épuration municipale
nZVI	Fer zero-valent nano
Fe	Fer
Fe <sup>II</sup>	Fer ferreux
Fe <sup>III</sup>	Fer ferrique
α-FeOOH	Géothite
Glu	Glutamate
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hématite
IBP	Ibuprofène
Lac	Lactate
γ-FeOOH	Lépidocrocite
L	Ligand
MTZ	Métronidazole
M	Mole
Fe <sub>3</sub> C/NC	Nanoparticule magnétique de Fe <sub>3</sub> C intégrée à du carbone dopé à l'azote
NPX	Naproxène
BN	Nitride de bore
O <sub>3</sub>	ozone
O <sub>2</sub>	Oxygène moléculaire
O <sub>2</sub> <sup>1</sup>	Oxygène singulet

OG	Orange G
OA7	Orange acide 7
TiO <sub>2</sub>	Oxyde de titane
PC	Paracétamol
ppm	Partie par million
ppb	Partie par milliards
PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>3-</sup>	Phosphotungstate
PEFS	Photo électro-Fenton solaire
PA	Principe actif
POAs	Procédés d'Oxydation Avancée
PMS, HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Peroxymonosulfate (oxone)
PS, S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Peroxydisulfate et/ou persulfate
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
E <sup>0</sup>	Potentille d'oxydoréduction
PAN	Polyacrylonitrile
PRO	Propranolol
HO <sup>•</sup>	Radical hydroxyle
SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>	Radical sulfate
SO <sub>5</sub> <sup>•-</sup>	Radical peroxymonosulfate
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> /O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Radical hydroperoxyde/superoxyde
RPE	Résonance paramagnétique électronique
STEP	Station d'épuration des eaux usées
CuSO <sub>4</sub>	Sulfate de cuivre
O <sup>2-</sup>	Superoxyde
SH	Substance humique
SMX	Sulfamethoxazole
FeTCPC	Tétracarboxyphtalocyanine de fer
TCE	Trichloréthylène
TCS	Triclosan
TMP	Trimethoprime
h+	Trou positive
UV	Ultraviolets

## Table de matière

Introduction Générale .....	1
I. Synthèse Bibliographique .....	4
I.1. Procédés d'oxydation avancée (POAs).....	4
I.4. Procédé d'oxydation avec les espèces de fer et de cuivre générant du HO <sup>•</sup> .....	6
I.4.1. Réaction de Fenton et Fenton-like .....	6
I.4.2. Procédé Fenton-like modifié (Fe <sup>III</sup> -L /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Cu <sup>II</sup> -L /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	7
I.2. Le fer dans l'environnement.....	9
I.3. Le cuivre dans l'environnement .....	10
I.5.1. Différents agents complexants dans l'environnement .....	12
I.5.1.1. Les acides poly-carboxyliques (APC) dans l'environnement .....	12
I.5.1.2. Substances humiques (SH) .....	12
I.5.1.3. Acides polyacryliques (APA) .....	13
I.5.1.4. Acides amino-polycarboxyliques (AAPC) .....	13
I.5.1.5. Autres agents de chélation .....	13
I.6. Complexes organiques de fer et de cuivre .....	13
I.6.1. Complexe Fe <sup>III</sup> -Acide Tartrique (Fe <sup>III</sup> -AT) .....	14
I.6.2. Complexe Cu <sup>II</sup> -Acide Tartrique (Cu <sup>II</sup> -AT).....	16
I.6.3. Complexe Fe <sup>III</sup> -Acide Gallique (Fe <sup>III</sup> -AG).....	17
I.7. Procédé d'oxydation générant le radical sulfate SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> .....	18
I.7.1. Formation de radicaux à partir du persulfate (PS) .....	18
I.7.2. Formation de radicaux à partir du peroxymonosulfate (PMS) .....	20
I.8. Généralité sur les produits pharmaceutiques .....	23
I.8.1. Classification des médicaments .....	23
I.8.2. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques .....	24
I.8.3. Effet toxicologique de produit pharmaceutique sur l'environnement .....	25
I.8.4. Différents POAs de traitement des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques .....	26
I.8.4.1. Procédé en phase hétérogène .....	26
I.8.4.2. Procédé en phase homogène .....	28
• Dégradation de polluants pharmaceutiques par la phototransformation directe .....	29
• Dégradation de polluants pharmaceutiques par le procédé d'ozone.....	29
• Dégradation des polluants pharmaceutiques par le procédé Fenton et photo-Fenton ....	30
• Oxydation chimique des polluants pharmaceutiques par le PS et le PMS .....	33

II - Partie expérimentale.....	35
II.1. Réactifs utilisés.....	35
II.1.1. Substrats .....	35
II.1.2. Produits chimiques et solvants .....	35
II.2. Préparation des solutions .....	36
II.2.1. Solution mère de différents produits pharmaceutiques.....	36
➤ Solution mère du propranolol (PRO) ( $10^{-4}$ M) .....	36
➤ Solution mère de l'ibuprofène (IBP) ( $10^{-3}$ M).....	37
➤ Solution mère du naproxène (NPX) ( $6 \times 10^{-5}$ M) .....	37
➤ Solution mère du sulfaméthoxazole (SMX) ( $10^{-3}$ M) .....	37
➤ Solution mère du triméthoprime (TMP) ( $10^{-3}$ M).....	37
➤ Solution mère du paracétamol (PC) ( $10^{-3}$ M) .....	37
II.2.2. Solution mère de différents composés chimiques utilisés.....	37
➤ Solution mère du $\text{Fe}^{\text{II}}$ ( $10^{-2}$ M) .....	37
➤ Solution mère de l'acide ascorbique (AA) ( $10^{-3}$ M).....	37
➤ Solution mère des sels inorganiques ( $10^{-3}$ M) .....	37
II.2.3. Solution mère de différents oxydants utilisés.....	38
➤ Solution mère de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $10^{-1}$ M).....	38
➤ Solution mère du persulfate (PS) ( $10^{-1}$ M).....	38
➤ Solution mère du peroxymonosulfate (PMS) ( $10^{-1}$ M).....	38
II.3. Préparation des complexes organiques du fer(III) et de cuivre(II).....	38
II.3.1. Préparation de la solution mère du mélange de Fe(III) et de l'acide gallique.....	38
➤ Solution mère du $\text{Fe}^{\text{III}}$ ( $10^{-2}$ M) .....	38
➤ Solution mère de l'acide gallique (AG) ( $5 \times 10^{-3}$ M) .....	38
➤ Synthèse du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG ( $10^{-3}$ M) .....	38
II.3.2. Préparation de la solution mère du mélange de Cu(II) et de l'acide tartrique.....	39
➤ Solution mère du $\text{Cu}^{\text{II}}$ ( $10^{-1}$ M).....	39
➤ Solution mère de l'acide tartrique (AT) ( $5 \times 10^{-1}$ M).....	39
➤ Synthèse du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT ( $10^{-2}$ M) .....	39
II.4. Méthode du rapport molaire .....	39
II.5. Solutions pour les dosages .....	40
II.5.1. Dosage de $\text{Fe}^{\text{II}}$ .....	40
➤ Solution mère de 1,10 phénantroline ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) .....	40
➤ Tampon acétate de sodium (pH= 4,5).....	40

II.5.2. Dosage des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ .....	40
➤ Solution mère du benzène ( $2 \times 10^{-2}$ M) .....	40
II.6. Analyse du Carbone Organique Total (COT) .....	40
➤ Solution d'acide phosphorique à 20%.....	40
➤ Solution de phtalate d'hydrogène de potassium (1000 ppm) .....	41
II.7. Techniques d'analyses .....	41
II.7.1. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	41
II.7.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance CLHP .....	41
II.7.3. Analyse du carbone organique totale (COT).....	42
II.8. Méthodes de dosage chimique .....	42
II.1.1. Dosage du fer dissous.....	42
✓ Méthode de la phénanthroline .....	42
II.8.2. Dosage du fer total .....	43
II.8.3. Dosage des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ .....	44
II.9. Démarche expérimentale.....	45
II.9.1. Réaction de Fenton-like .....	45
Chapitre III. Caractérisation des complexes carboxyliques et des molécules étudiées .....	47
III.1. Synthèses des complexes organiques à base de fer et de cuivre .....	47
III.1.1. Propriétés spectrale des solutions de $\text{Fe}^{\text{III}}$ et de $\text{Cu}^{\text{II}}$ .....	47
III.1.2. Propriétés physico-chimiques des agents chélatants .....	47
III.1.2.1. Acide gallique (AG).....	48
III.1.2.2. Acide tartrique (AT).....	48
III.2. Processus de chélation des complexes organiques.....	49
III.3. Caractérisation des complexes $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG et $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT à pH neutre.....	50
III.3.1. Propriété spectrale des complexes organiques de fer (III) et de cuivre (II) .....	50
III.3.2. Rapport molaire des complexes carboxylates de fer (III) et de cuivre (II) .....	51
III.3.3. Stabilité conférée des complexes organiques de fer et de cuivre .....	54
III.3.4. Comportement des complexes organiques de fer et de cuivre en fonction du pH ....	55
III.4. Présentation des molécules étudiées en solution aqueuse .....	57
III.4.1. Propriétés physico-chimiques de l'IBP et du PRO.....	57
III.4.2. Propriétés spectrales des produits pharmaceutiques étudiés .....	57
III.4.3. Effet du pH sur le comportement de produits pharmaceutiques .....	58
III.4.4. Stabilité des produits pharmaceutiques.....	59
III.4.5. Caractérisation par CLHP .....	60

III.5. Conclusion .....	61
Chapitre IV. Dégradation catalytique de l'ibuprofène par différents POAs en solution aqueuse neutre.....	63
IV.1. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -AG/IBP.....	63
IV.2. Oxydation chimique de l'IBP en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> induite par le complexe Fe <sup>III</sup> -AG à pH neutre en solution aqueuse .....	64
IV.2.1. Etude comparative de la dégradation de l'IBP par le procédé Fe <sup>III</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 3,0) et Fe <sup>III</sup> -AG/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 7,0) .....	64
IV.2.2. Elimination de l'IBP par le système Fenton-like modifié à pH neutre en solution aqueuse .....	66
IV.2.2.1. Etude paramétrique .....	66
• Effet de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	66
• Effet de la concentration initiale en complexe Fe <sup>III</sup> -AG.....	67
• Effet du rapport molaire Fe <sup>III</sup> :AG.....	68
• Effet du pH initial de la solution .....	69
• Effet de la concentration en ibuprofène .....	70
IV.2.2.2. Etude mécanistique .....	71
• Effet de l'oxygène sur la dégradation de l'IBP par le procédé Fenton-like modifié....	71
• Contribution des radicaux hydroxyle dans le procédé Fenton-like modifié .....	72
• Effet du chloroforme sur la dégradation de l'IBP .....	74
IV.2.2.3. Minéralisation.....	75
IV.3. Oxydation chimique de l'IBP en présence du PS ou du PMS induite par le complexe Fe <sup>III</sup> -AG à pH neutre en solution aqueuse .....	76
IV.3.1. Etude comparative de la dégradation de l'IBP par le procédé Fe <sup>III</sup> /PS ou PMS (pH 3,0) et Fe <sup>III</sup> -AG/PS ou PMS (pH 7,0).....	77
IV.3.2. Elimination de l'IBP par le système Fe <sup>III</sup> -AG/PS ou PMS à pH neutre en solution aqueuse .....	82
IV.3.2.1. Etude paramétrique .....	82
• Effet de la concentration en oxydant .....	82
• Effet de concentration initiale en complexe Fe <sup>III</sup> -AG .....	83
• Effet du rapport molaire Fe <sup>III</sup> :AG.....	85
• Effet du pH initial de la solution .....	88
• Effet de la concentration en ibuprofène .....	90
IV.3.2.2. Etude mécanistique .....	92
• Effet de l'oxygène sur la dégradation de l'IBP par le système Fe <sup>III</sup> -AG/PS ou PMS ..	92
• Effet de différents inhibiteurs sur la dégradation de l'IBP .....	93

IV.3.3. Minéralisation.....	94
IV.4. Conclusion .....	95
Chapitre V. Dégradation catalytique du propranolol par différents POAs en solution aqueuse neutre.....	97
V.1. Etude comparative de la dégradation du PRO par les procédés Cu <sup>II</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Cu <sup>II</sup> /PMS (pH 3,0) et Cu <sup>II</sup> -AT/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Cu <sup>II</sup> -AT/PMS (pH 7,0).....	97
V.2. Oxydation chimique du PRO en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ou PMS induite par le complexe Cu <sup>II</sup> -AT à pH neutre en solution aqueuse.....	99
V.2.1. Etude paramétrique .....	99
• Effet de la concentration en oxydant.....	99
• Effet de la concentration initiale en complexe Cu <sup>II</sup> -AT .....	100
• Effet du rapport molaire Cu <sup>II</sup> :AT .....	102
• Effet du pH initial de la solution.....	103
• Effet de la concentration du propranolol.....	105
V.2.2. Etude mécanistique .....	106
• Rôle de l'oxygène moléculaire sur la dégradation catalytique du PRO par les systèmes Cu <sup>II</sup> -AT/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Cu <sup>II</sup> -AT/PMS en solution aqueuse neutre .....	106
• Contribution des radicaux hydroxyle dans la dégradation du PRO par les procédés Cu <sup>II</sup> -AT/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Cu <sup>II</sup> -AT/PMS en solution aqueuse neutre.....	107
• Effet du chloroforme sur la disparition du PRO .....	108
V.3. Conclusion .....	109
Chapitre VI. Approche Environnementale .....	111
VI.1. Effet de la température sur la dégradation de deux polluants pharmaceutiques.....	111
VI.2. Effet des cations métalliques sur la dégradation de l'IBP et le PRO .....	112
VI.3. Effet des anions inorganiques sur la dégradation de l'IBP et le PRO.....	113
VI.4. Dégradation catalytique d'IBP et PRO dans les matrices environnementales réelles ...	115
VI.5. Application du système Fenton-like modifié pour la dégradation de différents polluants pharmaceutiques à pH neutre en solution aqueuse .....	117
VI.7. Conclusion .....	118
VII. Conclusion Générale.....	119
Références Bibliographiques.....	122

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction Générale

La pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques est devenue l'un des plus importants problèmes environnementaux en raison de leurs utilisations massives et de leurs effets chroniques potentiels sur la santé humaine et sur les écosystèmes. Ils ont été détectés dans les stations d'épuration, les eaux de surface et même dans l'eau potable à une concentration de l'ordre de ng à µg par litre. Les installations traditionnelles de traitement des eaux usées ne peuvent pas éliminer tous les composés polluants en raison de leurs concentrations à l'état de traces et de leurs résistances à la dégradation microbiologique [1-2]. Cependant, les procédés d'oxydation avancée (POAs) peuvent être utilisés avec succès dans le domaine du traitement des eaux pour convertir les contaminants toxiques et bio-récalcitrants en sous-produits biodégradables ou pour parvenir à la minéralisation complète de ces polluants. Sur la base des capacités d'oxydation élevées des radicaux générés par les POAs, ils ont montré un potentiel prometteur dans l'utilisation pratique.

Récemment, parmi les POAs les plus couramment utilisés, l'oxydation chimique in-situ. C'est une nouvelle technologie prometteuse très répandue et appliquée efficacement depuis plusieurs décennies, pour l'oxydation des contaminants organiques dans les systèmes d'eaux usées souterraines et des aquifères [3-6]. Divers types d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), le persulfate (PS,  $S_2O_8^{2-}$ ) et le peroxymonosulfate (PMS,  $HSO_5^-$ ) seul ou en combinaison avec d'autres oxydants ont été utilisés pour la dégradation des composés organiques. Ces oxydants peuvent être activés par plusieurs méthodes ; en incluant l'activation par la chaleur les métaux de transition et l'excitation lumineuse UV ainsi le rayonnement ultrasonique ; en vue de générer des radicaux libres hydroxyle  $\cdot OH$  et sulfate  $SO_4^{\cdot-}$ . En effet, l'activation par les métaux de transition s'effectue spontanément en décomposant l'un de ces oxydants en présence d'un métal de transition tel que le fer ou le cuivre en milieu acide. Une bonne efficacité de la réaction de Fenton-like ainsi de l'oxydation radicalaire par les radicaux  $SO_4^{\cdot-}$  a été démontrée dans l'élimination de plusieurs classes de contaminants organiques dans l'eau [7-17]. Cependant, leurs applications présentent certaines limitations notamment la nécessité d'opérer dans un milieu acide en raison de la précipitation des ions métalliques dans des conditions de pH neutre. Donc, l'efficacité des systèmes  $M^{n+}/H_2O_2$ ,  $M^{n+}/PS$  et  $M^{n+}/PMS$  diminue considérablement lorsque le pH dépasse le seuil requis dans la dissolution des ions métalliques notamment le Fe et le Cu. Pour surmonter plusieurs inconvénients associés aux conditions opératoires des systèmes  $M^{n+}/H_2O_2$ ,  $M^{n+}/PS$  et  $M^{n+}/PMS$ , des agents complexants ou des ligands (L) ont été introduits dans

les procédés susmentionnés afin de permettre une plus large gamme de pH, développant ainsi un processus de type Fenton-like modifié.

Les complexes organiques à base de métaux de transition, en particulier le fer et le cuivre, forment des complexes stables avec des acides organiques tels que les polycarboxylates, les aminopolycarboxylates...etc. Ils peuvent conduire à la formation *in-situ* de radicaux actifs hautement oxydants  $\cdot\text{OH} / \text{SO}_4^{\cdot-}$  soit sous excitation lumineuse soit thermique en présence d'un oxydant dans le milieu réactionnel. Ils font l'objet de plusieurs études en termes de production photochimique des radicaux libres et l'élimination de divers types de contaminants organiques dans l'eau [18-20]. Cependant, très peu d'études sont publiées sur l'activation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS avec des complexes organométalliques pour la dégradation des polluants organiques en solution aqueuse neutre.

L'objectif de ce travail est l'activation de différents oxydants ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS) en présence de deux complexes organiques à base de produits naturels, non toxiques et coexistent dans l'environnement aquatique pour induire la dégradation de médicaments de classes thérapeutiques différentes à savoir l'ibuprofène (IBP) et le propranolol (PRO) à pH neutre en solution aqueuse.

Les expériences d'oxydation thermique ont été réalisées séparément à l'obscurité, sous une pression atmosphérique et de température ambiante ( $293 \pm 2 \text{ K}$ ). Les cinétiques de formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de la disparition de l'IBP et du PRO ont été déterminées dans la présente étude. Les paramètres affectant la réaction de Fenton-like modifié, notamment le pH initial de la solution, les concentrations des complexes fer/cuivre-carboxylate et des polluants, les concentrations en oxydants ainsi que la température du milieu réactionnel ont tous été étudiés. Aussi, l'influence de l'oxygène, des anions, des cations métalliques et de la nature de la matrice utilisée ont été également pris en considération dans cette thèse.

Le travail effectué dans ce cadre est présenté en six chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur la biodisponibilité et la nature de différents composés formant les complexes organiques de fer et de cuivre, leurs spéciations et les méthodes d'activation de ces complexes par les différents oxydants, suivi d'une revue détaillée sur les problèmes de pollution aquatique par les produits pharmaceutiques ainsi que les études menées sur la dégradation de ces contaminants en solution aqueuse.

Dans le second chapitre, l'ensemble des produits chimiques, les instruments, les méthodes d'analyses ainsi que les protocoles expérimentaux employés au cours de ce travail sont présentés.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des complexes organiques synthétisés  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT ainsi que les polluants pharmaceutiques à traiter l'IBP et le PRO par différentes méthodes spectrophotométriques et chromatographiques.

Dans le chapitre quatre nous présentons les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation de l'IBP dans lequel en activant les oxydants  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG en solution aqueuse neutre. L'optimisation de certains paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration du complexe et du substrat a été abordée. Le cinquième chapitre présente les résultats de la dégradation du PRO induite par le complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du PMS. L'étude paramétrique et mécanistique a suivi la même démarche que le chapitre précédent (chapitre IV).

Dans le dernier chapitre, nous avons fait une approche environnementale du sort des mélanges IBP/ $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/ $\text{H}_2\text{O}_2$  et PRO/ $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT/ $\text{H}_2\text{O}_2$  qui sont présents dans des conditions de température variable, ainsi dans différentes matrices environnementales. La faisabilité de ces processus a été rapprochée du milieu réel où les éléments essentiels (effet des anions inorganiques et des cations métalliques) se trouvent dans les eaux naturelles à des valeurs de concentrations simulant les conditions environnementales.

Enfin, le manuscrit sera clôturé par une conclusion générale qui englobera l'ensemble des résultats auxquels nous avons abouti.

# CHAPITRE I

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. Synthèse Bibliographique

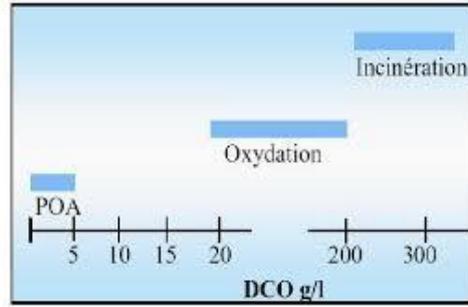
Ce premier chapitre introduit les différentes techniques de traitement par les procédés d'oxydation avancée (POAs), en incluant l'introduction des acides polycarboxyliques dans le traitement avec le procédé Fenton-like modifié dans les conditions naturelles de pH. L'étude des complexes organiques de fer et de cuivre, leurs spéciations et leurs comportements chimiques en solution. Aussi, dans la deuxième partie de ce chapitre bibliographique une revue détaillée sur les produits pharmaceutiques a été menée. Les sources de ces contaminants dans l'environnement, leurs effets éco-toxicologiques ainsi que leurs traitements par les différentes techniques de POAs.

### I.1. Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des technologies efficaces pour l'élimination des polluants organiques. Ils sont largement étudiés au niveau du laboratoire. Cependant, leur application réelle à l'échelle industrielle se heurte encore à des difficultés en raison de l'utilisation de l'énergie ainsi des produits et des instruments coûteuses.

Les POAs reposent sur la formation in-situ d'espèces radicalaires [21-22] tels que les radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) ou sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels tels que le  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques non biodégradables [23].

Les peroxygènes tels que le peroxymonosulfate (porte le nom commercial « oxone ») (PMS,  $\text{HSO}_5^-$ ), le peroxydisulfate et/ou persulfate (PS,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sont considérés comme des agents oxydants respectueux de l'environnement et peu coûteux pour l'assainissement des eaux polluées. Ces oxydants sont relativement stables et forts avec des potentialités d'oxydoréduction  $E^0 = 1,82 \text{ V}$  ;  $2,1 \text{ V}$  et  $1,8 \text{ V}$  pour le PMS, le PS et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivement. Ils peuvent être convertis par réduction en espèces à oxygène hautement actif telles que les radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $E^0 = 2,5-3,1 \text{ V}$ ) et hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ,  $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) par différentes techniques d'activation [24]. Les potentialités offertes par les POAs peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POAs est celle qui se réfère à la charge polluante des rejets. Pour les rejets ayant des teneurs en DCO relativement faibles ( $\leq 5,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la figure I.1 [23].



**Figure I.1** : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [23].

Comme les radicaux hydroxyle et sulfate sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques [25], photochimiques [26], sonochimiques [27], électrochimiques [28] ou biologiques. Les oxydants chimiques les plus couramment utilisés pour générer des radicaux libres sont l'ozone ( $O_3$ ), le  $H_2O_2$ , le PS et le PMS. Cependant ces oxydants ne peuvent pas être efficaces pour les polluants persistants lorsqu'ils sont utilisés seuls.

Les POAs peuvent être subdivisés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $Fe^{II}/H_2O_2$ ,  $Fe^{II}/PS$ ,  $H_2O_2/O_3$ ,  $Fe^{III}-L/H_2O_2$ ,  $Fe^{III}-L/PS$ ), les procédés photocatalytiques en phase homogène ou hétérogène ( $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $Fe^{II}/H_2O_2/UV$ ,  $Fe^{III}-L/UV$ ,  $Fe^{II}/PS/UV$ ,  $TiO_2/UV$ ... etc), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique.

Les mécanismes réactionnel entre le radical  $\cdot OH$  et les polluants organiques s'effectuent par : *i.*) abstraction de l'atome d'hydrogène de la molécule organique par le  $\cdot OH$  et la formation ultérieure de  $H_2O$  et du radical organique correspondant ; *ii.*) addition électrophile des  $\cdot OH$  aux polluants organiques ; *iii.*) transfert d'électrons des polluants organiques aux  $\cdot OH$ .

L'attaque des polluants par le radical  $SO_4^{\cdot-}$  est dû à la paire d'électrons isolés. Il a une grande capacité d'oxydation pour oxyder et minéraliser les polluants organiques dans les eaux. La voie de réaction est similaire à celle de  $\cdot OH$ .

Les différentes voies de la production des radicaux  $\cdot OH$  et  $SO_4^{\cdot-}$  proviennent soit d'une excitation lumineuse ; soit d'une activation par des métaux de transition libre ou complexé ou encore par la température. Cette partie représente les différentes techniques de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques non biodégradable. Les composés chimiques utilisés dans ce travail, en particulier leurs natures et leurs sources dans l'environnement ont été étudiés.

## I.4. Procédé d'oxydation avec les espèces de fer et de cuivre générant du HO<sup>•</sup>

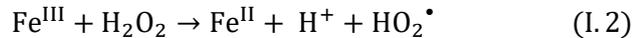
### I.4.1. Réaction de Fenton et Fenton-like

L'oxydation radicalaire à base de fer est une partie importante dans la technologie d'oxydation avancée. Le traitement chimique par le réactif de Fenton a été mentionné pour la première fois par **H. J. H Fenton** en 1894 [29]. La réaction est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (•OH, HO<sub>2</sub>•, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [30]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter sous forme libres ou le plus souvent complexés. **Haber et Weiss** [31] ont montré que l'espèce responsable de l'oxydation était le radical hydroxyle HO<sup>•</sup> et le mécanisme radicalaire s'effectue en milieu acide (pH < 3) comme indiqué l'équation suivante (Eq. I.1).



L'utilisation du fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène dans le domaine de la dépollution des eaux ne présente aucun danger pour l'environnement car le fer est présent dans tous les éléments de l'environnement.

Le fer ferrique produit peut ensuite réagir avec l'excès du peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux comme mentionné dans l'équation ci-dessous (Eq. I.2).



La régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique, appelée réaction du type Fenton-like, est cinétiquement moins rapide que la réaction de Fenton et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III) ; (Fe [OOH]<sup>2+</sup>) en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le Fe<sup>III</sup> a tendance à s'hydrolyser.

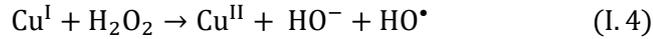
Plusieurs métaux de transition signalés dans la littérature, sont susceptibles d'initier la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène avec une augmentation d'unité de nombre d'oxydation tels que le Cr, Ti, Mn, Al, Co et Cu comme indiqué dans l'équation suivante (Eq. I.3).



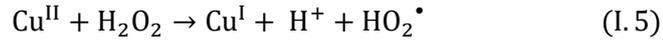
Où n représente le degré d'oxydation du métal M. Les catalyseurs les plus utilisés sont le cuivre (Cu) et l'aluminium (Al) [32].

Similaire au fer, le cuivre peut également convertir le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxydants réactifs via le cycle redox catalytique de Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>.

Il a été rapporté que le  $\text{Cu}^{\text{I}}$  en solution aqueuse peut se comporter comme un catalyseur de type Fenton-like [33] en raison de la génération des radicaux hydroxyle dans la réaction comme indiqué dans l'équation ci-dessous (Eq. I.4).



Par la suite, un mécanisme de réduction similaire au  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a été rapporté pour le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  comme mentionné dans l'équation suivante (Eq. I.5).



Le cuivre a été utilisé avec succès pour catalyser l'oxydation des polluants récalcitrants tels que les colorants [34], les dérivés phénoliques [35] ainsi que pour la dégradation des acides amino-polycarboxyliques « EDTA » [36].

Le fer et le cuivre ont un comportement photoredox similaires et fortement dépendant des conditions environnementales. Bien que le cuivre ait une activité catalytique inférieure à celle du fer dans des conditions de pH acide, il présente une activité supérieure dans des conditions de pH proches de la neutralité et alcalino-terreux, principalement en raison de la solubilité plus élevée de l'ion cuivre. Par conséquent, le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a été étudié comme une alternative au  $\text{Fe}^{\text{III}}$  pour catalyser les processus de type Fenton-like [37].

Les oxydations de Fenton-like ont généralement lieu dans la gamme acide (pH = 3,0) car à pH neutre les ions de  $\text{Fe}^{3+}$  précipitent sous forme d'oxyhydroxydes hydratés  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , qui ne se dissout pas facilement, mettant en évidence l'inhibition de recyclage  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Les sels solubles de  $\text{Fe}^{2+}$  ont tendance à co-précipiter avec les oxyhydroxydes de  $\text{Fe}^{3+}$  si les deux ions sont présents à pH neutre [37]. Par ailleurs, le système à base de cuivre  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$  présente toujours une activité optimale autour de pH 4-5. Donc, l'efficacité des systèmes diminuent considérablement lorsque le pH augmente au-dessus de 4 pour les ions ferriques et au-dessus de 5 pour les ions cuivreux.

Pour surmonter plusieurs inconvénients associés aux conditions opératoires du système Fenton-like classique et pour tirer profit de ses bonnes performances, le procédé devrait être modifié. Il est indispensable pour l'application réelle du procédé Fenton-like de permettre une plus large gamme de pH, développant ainsi un processus de type Fenton-like modifié.

#### **I.4.2. Procédé Fenton-like modifié ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-L}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L}/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

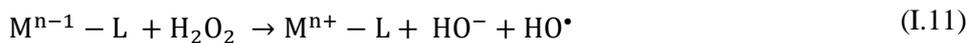
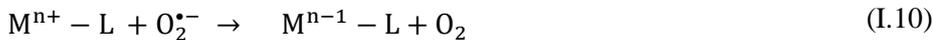
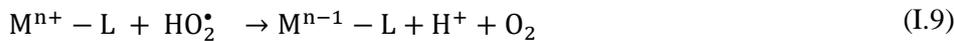
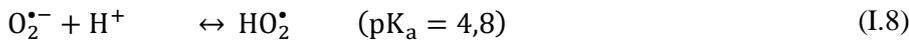
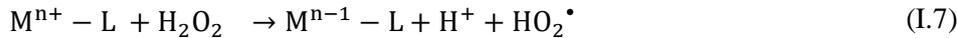
Les procédés Fenton-like modifiés à pH neutre peuvent être réalisés en deux modes différents, homogènes et hétérogènes. Cependant, la vitesse de réaction hétérogène est relativement plus faible que celle de la réaction homogène en raison soit de la mise en place progressive des sites

réactionnels superficiels limités, soit de la libération lente du métal aqueux à faible niveau. En plus, la réaction doit être agitée ou secouée en continue, ce qui limite son application pratique. Le procédé Fenton-like modifié homogène à pH neutre peut être réalisé en utilisant des substances capables de solubiliser le métal de transition (Fe et Cu) dans une gamme de pH plus large que celle du système Fenton-like classique. Ces substances sont appelées agents chélatants, complexants ou ligands (L).

En général, les agents chélatants ont plusieurs groupes carboxylates. Les groupes fonctionnels forment un complexe stable et hydrosoluble avec un atome donneur tels que les métaux de transition (souvent le Fe et le Cu). Le cation métallique est centré dans le complexe, tout en étant lié de manière coordonnée à l'atome d'oxygène en tant que site d'ancrage.

Bien que le mécanisme de la réaction de type Fenton-like catalysée par le métal-ligand ( $M^{n+} - L$ ) n'ait pas encore été clarifié, il est généralement accepté que le radical  $\cdot OH$  joue le rôle majeur dans la dégradation des contaminants organiques [10, 37-39].

L'initiation de la réaction de type Fenton-like modifié se produit comme décrit par les réactions motionnés ci-dessous (Eq. I.6 - I.11) [40]:



Une faible activité catalytique est généralement attendue lors de la catalyse d'une réaction de type Fenton-like modifié au moyen d'un chélate. En fait, le processus de chélation implique une réduction de l'activité des ions métalliques, car c'est l'une des utilisations les plus courantes des agents chélatants. Cependant, la possibilité de réduire la production de boues de fer et d'éviter l'exigence d'une acidification influente pourrait rendre l'application avantageuse.

Les propriétés les plus importantes des ligands qui doivent être pris en compte, afin de choisir l'agent chélateur approprié pour former des complexes organiques de  $Fe^{III}$  et de  $Cu^{II}$  ou d'un autre métal, sont la stabilité conférée au complexe, la toxicité du ligand et des complexes formés, la biodégradabilité et la force du ligand pour former des complexes (capacité de chélation). Cette dernière, qui dépend essentiellement de la structure chimique, est importante pour limiter la quantité d'agent chélatant qui doit être ajouté à la solution afin de réduire la contribution du carbone organique totale (COT).

## I.2. Le fer dans l'environnement

Le fer (Fe) est le métal de transition le plus abondant dans l'environnement naturel. Il est largement présent dans le sol, les eaux douces, l'océan et l'atmosphère. Il joue un rôle central dans de nombreux processus biologiques et chimiques. Il compose environ 5% en masse de la croûte terrestre. Le Fe est présent dans les eaux naturelles à l'état de traces. Sa concentration moyenne dans les nuages, le brouillard, les lacs et les rivières est d'environ  $10^{-5}$  M. Le Fe est également un élément vital pour la vie présent dans toute la biosphère. Il est également un nutriment essentiel dans le traitement biologique aérobie des eaux usées [41].

En solution aqueuse, les espèces de fer les plus abondantes existent dans deux états d'oxydation différents, fer ferreux ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) et fer ferrique ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Les espèces de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dissous sont présentes dans les complexes octaédriques avec six ligands d'eau. Le Fe est complexé par l'eau et des ligands hydroxyle à condition qu'aucune autre substance complexante ne soit présente [41].

Le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est considéré généralement comme la forme dominante de fer dissous, car l'oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  par le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène est rapide [41].

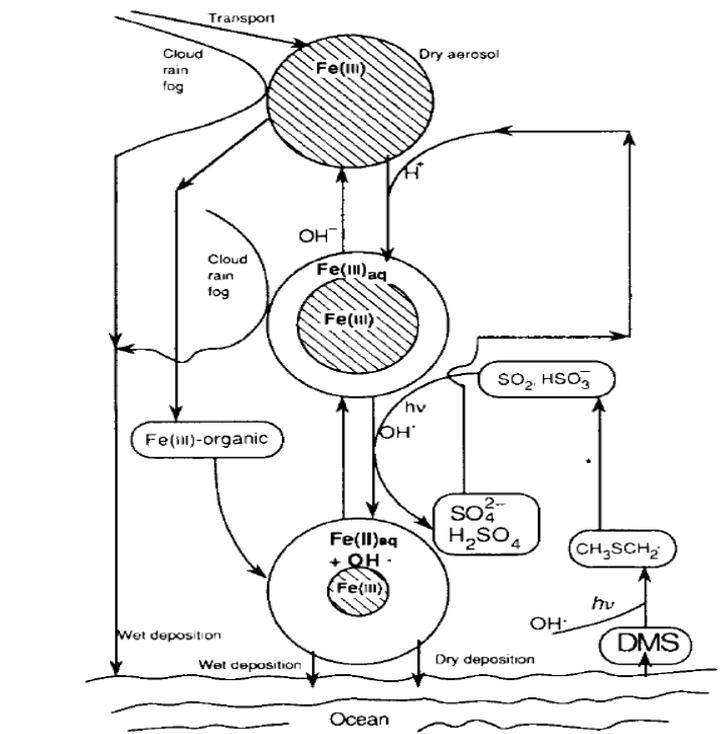
Dans les eaux atmosphériques, le fer subit un cycle de photoréduction donnant du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dissous, une réaction importante étant la dissolution photoréductrice des phases ferriques particulières et colloïdales [42].

Bien que les concentrations de fer total dans les systèmes d'eau douce soient généralement plus élevées que dans les océans, en raison d'apports de particules plus importants, il est donc peu probable que cet élément limite la croissance du phytoplancton. Sa spéciation et sa disponibilité biologique en tant qu'élément essentiel est une question importante et déroutante. La forme thermodynamiquement stable du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans les eaux naturelles a une solubilité extrêmement faible, alors que  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est beaucoup plus soluble dans la plupart des conditions naturelles de l'eau. Il a été démontré que la réduction du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  induite par la lumière est un processus d'importance majeure pour la formation du Fe dissous dans les eaux de surface acides et marines. Dans les systèmes environnementaux oxydants, les espèces de fer réduites sont rapidement oxydées par l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) à un pH presque neutre, ce qui donne du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et des espèces réactives d'oxygène [41].

La spéciation inorganique du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dissous diffère considérablement. Les espèces inorganiques comprenant le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dissous sont dominées par les produits d'hydrolyse,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  hydraté libre n'est pas seulement une espèce extrêmement rare, puisqu'il ne représente que  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  M de la concentration totale des espèces hydrolysées. Il présente également l'espèce inorganique la plus lente à réagir avec les ligands ou les sites de

surface en raison de sa faible constante de vitesse de perte d'eau. En revanche, le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  inorganique existe principalement sous forme d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  libre, qui est beaucoup plus soluble et cinétiquement plus actif que le  $\text{Fe}^{3+}$  libre [42].

Le fer existe largement sous forme minérale à la surface de la terre. Il existe généralement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes, qui sont difficilement solubles dans la solution aqueuse. Le  $\gamma\text{-FeOOH}$  (lépidocrocite),  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethite) et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) sont trois phases d'oxyhydrodes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  bien définies, qui existent normalement dans la poussière minérale éolienne. L'étude de la transformation d'oxyhydrodes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  atmosphériques, initialement thermodynamiquement stables, en phases plus solubles photoinduites par l'oxalate comme réducteur/ligand est présentée sur le schéma de la figure I.2 [42].



**Figure I.2 :** Transformation du fer en différentes phases aqueuses dans les aérosols [42].

### I.3. Le cuivre dans l'environnement

Le cuivre (Cu) est un oligo-élément essentiel qui est vital pour la viabilité de presque tous les organismes [43]. Il est indispensable à la vie en faible quantité et toxique en quantité plus importante. Il est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif. Cependant, il est majoritairement présent sous forme de minerais.

Les minerais les plus abondants de cuivre sont principalement constitués de sulfures (la chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ )), d'hydroxydes ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), de carbonates ( $\text{CuCO}_3$ ) (la malachite et l'azurite) et de sulfates de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ).

Dans les eaux naturelles, le cuivre se trouve généralement à l'état d'oxydation cuivreux ( $\text{Cu}^{\text{I}}$ ) ou cuivrique ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ). Les transformations chimiques redox jouent un rôle important dans la spéciation, le transport et la biodisponibilité de cet élément [44].

La plupart des études précédentes [45] ont porté principalement sur le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en raison de la difficulté à se dissoudre ainsi que de l'instabilité de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  par l'oxydation facile dans un milieu aérobie ou par d'autres oxydants [46].

Le cuivre est également considéré comme un important éliminateur de superoxyde ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) [47] car il peut être soumis à une réduction par l' $\text{O}_2^{\cdot-}$  dans les eaux naturelles [48].

Zafiriou *et al.* [49] ont indiqué que jusqu'à 25% du cuivre complexé inorganiquement pouvait être présent sous forme de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  dans les eaux ensoleillées, à condition que la concentration en  $\text{O}_2^{\cdot-}$  dépasse  $10^{-12}$  M comme indiqué la figure I.3. D'autre part, les réactions d'oxydoréduction de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  pourraient entraîner la production d'espèces réactives d'oxygène, telles que  $\text{O}_2^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$ , qui peut ensuite induire une chaîne de réaction radicalaire avec des constituants organiques dans les eaux [50].

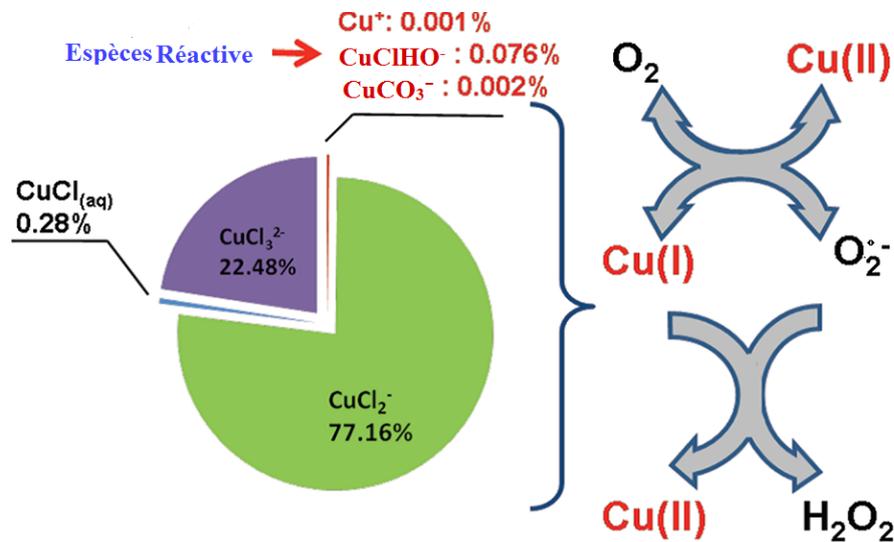


Figure I.3 : Espèces réactives produites par le cycle redox  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  [51].

Il est donc important de comprendre la production et la consommation d' $\text{O}_2^{\cdot-}$  catalysées par le cuivre pour savoir les facteurs contribuant aux cycles biogéochimiques mondiaux [51].

### **I.5.1. Différents agents complexants dans l'environnement**

Dans la littérature, les réactifs les plus utilisés dans le processus de chélation sont les polycarboxylates, les substances humiques (SH), les acides polyacryliques (APA), les acides amino-polycarboxyliques (AAPC), l'acide glutamique, *etc.* Par conséquent, l'application de ces complexes dans les procédés de Fenton-like modifié est indispensable.

#### **I.5.1.1. Les acides poly-carboxyliques (APC) dans l'environnement**

Le groupe carboxylate  $RC(O)O^-$  a fait l'objet d'une attention considérable en tant que l'un des groupes fonctionnels les plus courants des composés organiques dissous présents dans l'environnement naturel [52]. Ils sont également considérés comme l'une des classes dominantes de composés organiques présents dans l'atmosphère en diverses phases [53-54].

Ces acides peuvent être présents dans les systèmes biologiques participant souvent au transport du fer. Ils ont été trouvés dans l'eau de pluie [55], la neige et la glace [56], sur des particules d'aérosol [57-58] et dans la phase gazeuse [59-60]. Les acides formique et acétique constituent les acides les plus abondants dans la troposphère mondiale [61]. Les acides organiques de faible poids moléculaire ont été identifiés et mesurés dans une grande variété d'environnements, tels que l'air marin et continental, les atmosphères rurales et éloignées ainsi que les zones tropicales et tempérées. De bon résultats ont été obtenus par certains chercheurs utilisant des polycarboxylates dans les procédés Fenton-like modifiés [38, 62-63].

#### **I.5.1.2. Substances humiques (SH)**

Les substances humiques (SH), en tant que macromolécules naturelles omniprésentes résultant des transformations microbiennes et chimiques des débris organiques, ont suscité beaucoup d'attention ces dernières années. Selon les caractéristiques de solubilité, les SH sont classées en acides humiques, acides fulviques et humines. Les acides humiques et fulviques peuvent former des chélates avec des ions métalliques tels que le  $Fe^{III}$  et le  $Cu^{II}$  en se liant à des sites carboxyliques polyphénoliques et contenant de l'azote [64].

Outre la capacité de chélation, les SH ont une activité redox. De plus, elles peuvent absorber des composés organiques hydrophobes [64]. Les résultats de l'effet de chélation des SH sont contradictoires. Certains chercheurs ont déclaré qu'elles n'avaient aucun effet significatif sur la dégradation des polluants organiques, voire qu'elles l'inhibaient, dans les réactions de Fenton ou de type Fenton-like [65-66]. Toutefois, d'autres chercheurs ont constaté que l'ajout de SH aux systèmes de Fenton accélérerait la dégradation des composés organiques [67-68].

### **I.5.1.3. Acides polyacryliques (APA)**

Les acides polyacryliques (APA) sous forme de chélates polymères présentent certains avantages par rapport aux autres agents chélatants en raison de leurs multiples sites de liaison à partir d'une seule chaîne [63]. Ils peuvent se combiner avec le  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  sur plusieurs sites pour former des chélates  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -APA et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -APA, améliorant ainsi la solubilité du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans des conditions de pH neutre. **Li *et al.*** en 2007 [69] ont démontré que les réactions de Fenton modifiées à base d'APA pouvaient dégrader efficacement le 2,2'-polychlorobiphényle et le biphényle à un pH neutre. Dans cette condition, l'oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le milieu aérobie était minimisée en présence d'APA et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### **I.5.1.4. Acides amino-polycarboxyliques (AAPC)**

Les acides amino-polycarboxyliques (AAPC) peuvent agir de manière similaire aux APC pour solubiliser les ions métalliques par formation de complexes solubles. Ils sont largement utilisés dans les produits domestiques, les applications industrielles et l'assainissement des sols [70-71]. Plusieurs AAPC ont été utilisés comme agents chélatants dans les procédés de Fenton modifiés, tels que l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (EDDS) [72-74] et l'acide nitrilotriacétique (NTA) [75-79]. L'EDTA a été largement utilisé pour chélater les ions métalliques. Il est cependant considéré comme un contaminant en raison de sa faible biodégradabilité dans l'environnement [80].

### **I.5.1.5. Autres agents de chélation**

Les acides aminés peuvent réagir avec les ions métalliques pour former des chélates métalliques à structure cyclique en neutralisant la charge cationique des ions métalliques à un pH compris entre 4,5 et 6,5 [81]. Certaines études ont fait état de l'utilisation de l'acide glutamique comme agent chélatant pour améliorer la dégradation de la matière organique persistante avec les processus d'oxydation de Fenton. Les résultats étaient comparables aux résultats obtenus à des faibles valeurs de pH [82]. Les ligands macrocycliques tétraaminés et les porphyrines peuvent également être utilisés pour chélater le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à pH neutre en empêchant le fer de précipiter et en produisant un oxydant réactif [83-84]. Le phosphotungstate (un type de polyoxométalate) est relativement non toxique et résistant à l'oxydation [85]. Il peut former des complexes solubles avec le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à pH neutre [86]. Il est souvent utilisé en combinaison avec la silice. Il conserve son activité catalytique lorsqu'il est lié par covalence aux surfaces de silice [87].

## **I.6. Complexes organiques de fer et de cuivre**

De nombreuses recherches bibliographiques indiquent que les carboxylates peuvent former de forts complexes avec le fer et le cuivre. Les complexes inorganiques de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sont reconnus pour être

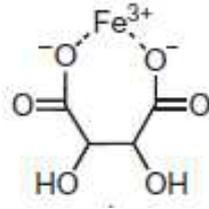
photoréactifs [88], les chromophores organiques naturels augmentent considérablement les taux de réduction du Fe<sup>III</sup> dans des conditions de rayonnement solaire [89-90].

La dissolution du Fe et de Cu augmente avec la diminution du pH, et aussi avec la présence d'agents complexants tels que les APC. L'influence des ligands sur la réactivité des complexes de Fe<sup>III</sup> et de Cu<sup>II</sup> dans les processus de Fenton-like modifiés peut provenir de trois façons : (i) par les effets du champ de ligands sur les propriétés redox du métal ; (ii) en favorisant la réaction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le métal ; (iii) en entrant en compétition avec le substrat pour la réaction avec l'oxydant [39, 64].

Des études de complexes organiques de Fe et de Cu ont été menées dans les réactions de type Fenton et Fenton-like modifié pour l'élimination de divers types de polluants organiques en solution. En effet, **Dao. Y. H et J. De Laat. [75]** ont étudié la dégradation de l'atrazine, fenuron et l'acide parachlorobenzoïque par les différents systèmes en incluant Fe<sup>III</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH = 2,85) Fe<sup>III</sup>-NTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH neutre), Fe<sup>II</sup>/O<sub>2</sub>, Fe<sup>II</sup>-NTA/O<sub>2</sub>, Fe<sup>II</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe<sup>II</sup>-NTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH neutre). Les données ont montré que ces composés pouvaient être dégradés par tous les systèmes étudiés en particulier par Fe<sup>II</sup>-NTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe<sup>III</sup>-NTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH neutre. **Zhang. Y et al. [73]** ont utilisé l'acide EDDS dans le processus de Fenton-modifié pour la dégradation de l'acide cyclohexanoïque à pH 8,0. Les résultats ont montré que la dégradation optimale s'effectue avec une dose de 0,45 mM du complexe Fe<sup>II</sup>-EDDS avec son rapport molaire (M :L) 1:2 en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,94 mM). **Talbi. Kh et al. [79]** ont utilisé le complexe Cu<sup>II</sup>-NTA dans le procédé de Fenton-like modifié à pH neutre pour la dégradation du sulfaméthoxazole (SMX). Les résultats ont montré qu'une disparition de 83,64% a été obtenue dans les conditions optimales de la dégradation avec 0,01 mM du complexe Cu<sup>II</sup>-NTA et 5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH 7,0.

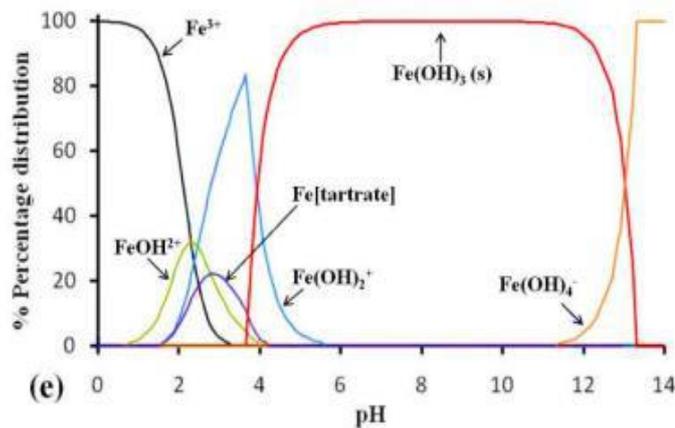
### I.6.1. Complexe Fe<sup>III</sup>-Acide Tartrique (Fe<sup>III</sup>-AT)

L'acide tartrique (AT) en solution aqueuse a une importance considérable dans de nombreux processus chimiques et biochimiques. Les sels acides et neutres de l'acide tartrique sont produits en grande quantité. Ils sont utilisés dans les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et chimiques. Les ions tartrates sont omniprésents dans les échantillons environnementaux et se trouvent à des concentrations faibles allant de ppb à des ppm [42]. Il a été signalé dans de nombreuses bibliographies que les ions de Fe<sup>III</sup> peuvent former un complexe avec l'acide dicarboxylique tartrique (tartrique D ou L, HOOC-CHOH-CHOH-COOH) [91]. La figure I.4 présente la structure en complexe Fe<sup>III</sup>-AT [92].



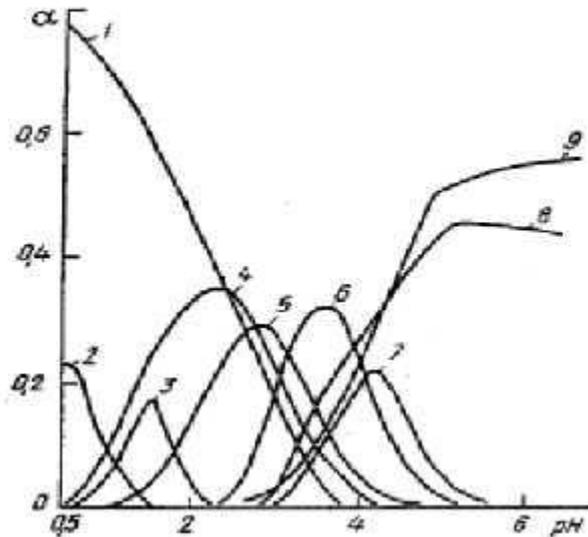
**Figure I.4 :** Structure du complexe  $Fe^{III}$ -AT [92].

Les rapports stoechiométriques (M:L) déterminés par les différentes études dans la littérature allant de 1:1 jusqu'à 1:10 [93-94]. Cette différence peut être attribuée aux conditions expérimentales utilisées. La distribution des différentes formes du complexe  $Fe^{III}$ -AT en fonction du pH a été étudiée par **Clarizia et al.** [95] et montré sur la figure I.5.



**Figure I.5 :** Distribution du complexe  $Fe^{III}$ -AT obtenue à partir du logiciel MINEQL<sup>+</sup> ( $Fe^{III}:TA, 10^{-5}:10^{-5} (M)$ ) en fonction du pH à T ambiante ( $293 \pm 2 K$ ) [95].

La stabilité et la spéciation de ce complexe dépend avec le pH qui est le paramètre le plus important. Pour des pH inférieurs à 3,0 ( $pH < 3,0$ ), un phénomène de décomplexation peut être envisagé ( $pK_a = 2,7$ ) [91]. En 1988, **Kostromina et al.** [96] ont étudié la distribution du complexe  $Fe^{III}$ -AT en utilisant le rapport molaire ( $Fe^{III}: AT$ ) 1:1. Les résultats montrent que pour des  $pH \geq 6$ , l'acide tartrique se trouve sous forme d'anion tartarate et la forme prédominante du complexe  $Fe^{III}$ -AT formé était  $Fe_2(AT)_2$  comme indiqué dans la figure I.6. Il a été montré que l'anion tartrate, en tant qu'agent complexant, peut former un complexe avec d'autres ions métalliques comme l'aluminium (Al) [97].



**Figure 1.6 :** Diagramme de distribution du complexe  $Fe^{III}$ -AT en fonction du pH:

1)-  $Fe_{aq}$ ; 2)-  $FeH_3AT$ ; 3)-  $Fe_2-(H_3AT)$  ( $H_2AT$ ); 4)-  $FeH_2AT$ ; 5)-  $Fe_2(H_2AT)_2$ ; 6)-  $FeHAT$ ;  
7)-  $Fe_2(HAT)_2$ ; 8)-  $FeAT$ ; 9)-  $Fe_2(AT)_2$  [42].

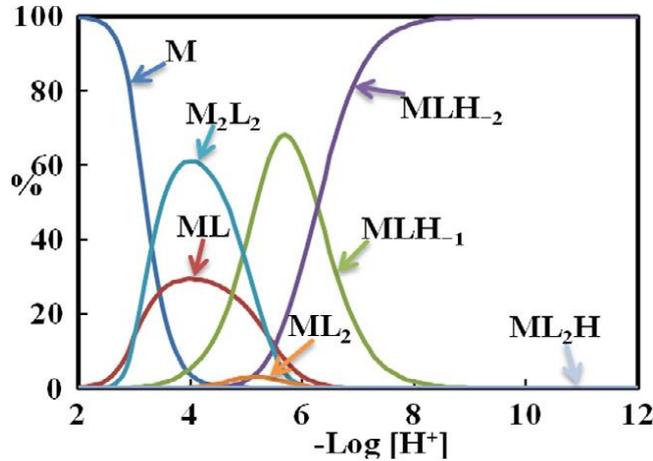
### I.6.2. Complexe $Cu^{II}$ -Acide Tartrique ( $Cu^{II}$ -AT)

Le  $Cu^{II}$  existe dans les milieux naturels et dans certains sols et eaux usées provenant de la galvanoplastie et les industries de fusion. Comme le  $Fe^{III}$ , le  $Cu^{II}$  a un état d'oxydation plus faible  $Cu^I$  et peut former des complexes avec des composés organiques carboxyliques. De plus, le  $Cu^{II}$  avec un acide carboxylique peut également provoquer une réaction de type photo Fenton-like modifié avec le  $H_2O_2$ . En produisant *in-situ* le  $Cu^I$  et certains radicaux libres actifs par transfert d'électrons sous irradiation.

**Segura. G et al. [98]** ont étudié la combinaison de  $Cu^{II}$  et  $Fe^{III}$  pour améliorer la minéralisation de l'acide phtalique par un processus de photo électro-Fenton solaire (PEFS). Ils ont rapporté que les complexes de  $Cu^{II}$ -carboxylates étaient facilement éliminés avec le  $\cdot OH$  qui résultait de la réaction de type photo-Fenton des espèces de  $Fe^{III}$ -carboxylates en accélérant la dégradation des acides organiques [98]. Une autre étude sur les complexes de  $Cu^{II}$ -carboxylates est principalement concentrée sur le rôle du  $Cu^{II}$  dans la réduction du  $Cr^{VI}$  par l'acide tartrique [99].

**Guo. J et al. [38]** ont suivi la photodégradation du méthyle orange (MO) en présence du  $Cu^{II}$  et de l'acide tartrique. Les résultats montrent que l'introduction du  $Cu^{II}$  peut améliorer de manière significative la photodégradation du MO. En outre, des concentrations initiales élevées du  $Cu^{II}$  et d'acide tartrique ont favorisé la décomposition du MO. La formation du complexe  $Cu^{II}$ -AT a été considérée comme le facteur clé, générant des radicaux hydroxyle ( $\cdot OH$ ) et d'autres radicaux libres oxydants, responsables de la dégradation efficace du MO, sous irradiation par une voie de transfert de charge entre le ligand et le métal.

De plus, l'élimination la plus rapide du MO assistée par le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a été obtenue à pH 3,0. En effet, le diagramme de spéciation du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT en fonction du pH proposé par **Rashidipour. M et al.** [100] est présenté sur la figure I.7. Leurs résultats indiquent qu'à  $\text{pH} > 8,0$  l'espèce majoritaire représente  $\text{Cu}(\text{AT})\text{H}_2$ .



**Figure I.7 :** Diagramme de distribution des espèces du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT en fonction du pH  
 $M = \text{Cu}$ ,  $L = \text{AT}$  [100].

### I.6.3. Complexe $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Acide Gallique ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG)

L'acide gallique (acide 3, 4,5 tri hydroxy benzoïque) est un agent chélatant puissant et forme des complexes de haute stabilité avec le fer [101], où la complexation commence à  $\text{pH} = 3,0$  et continue jusqu'à  $\text{pH} = 9,0$ . Le degré de chélation augmente avec l'augmentation du pH. Le fer est lié à l'acide gallique par deux OH adjacents [102]. La cinétique et les mécanismes des réactions d'un certain nombre de ligands à base de pyrogallol avec le fer(III) ont été étudiés en solution aqueuse à température ambiante ( $293 \pm 2 \text{ K}$ ) et une force ionique  $0,5 \text{ M NaClO}_4^-$ . Le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG se forme initialement avec une stœchiométrie  $\text{Fe}^{\text{III}}:\text{AG}$  de 1:1 lorsque le métal réagit avec le ligand. Par la suite, une réaction de transfert d'électron a été prouvée avec une stœchiométrie de formation  $\text{Fe}^{\text{III}}:\text{AG}$  de 1:2 pour des valeurs de pH plus élevées [103]. Lorsqu'un excès de fer(III) est ajouté à une solution d'acide gallique ou de son ester méthylique, une couleur bleu foncé apparaît initialement puis s'estompe rapidement, attribuée à la formation d'un complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG avec la stœchiométrie 1:1, dans lequel l'ion métallique est coordonné à deux groupes hydroxyle adjacents du ligand. Tandis que le troisième groupe hydroxyle reste protoné en raison de son  $\text{pK}_a$  élevé [104]. Une étude cinétique sur la complexation de l'acide gallique avec du sulfate ferreux a été réalisée par spectroscopie d'absorption UV-Vis. La composition stœchiométrique du complexe formé M:L est de 1:1 [105]. Un déplacement bathochromique de 34 nm a été observé sur la bande d'absorption de l'acide gallique, qui se situe à 263 nm, avec l'addition d'ions ferreux.

Une nouvelle bande d'absorption à 570 nm a été observée qui est attribuée à la formation du complexe Fe<sup>II</sup>-AG. **Matija *et al.* [106]** ont montré qu'à pH 7,0, le rapport molaire Fe<sup>III</sup>:AG dans le complexe s'est avéré être de 1:2. Ils ont également conclu que dans les systèmes de type Fenton-like (Fe<sup>III</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):

Si le rapport molaire Fe:AG < 1:2, l'AG a un rôle peroxydant en raison de la promotion de la production des <sup>•</sup>OH.

Si le rapport molaire Fe:AG > 1:2, le rôle global est anti oxydatif en raison des propriétés de piégeage des <sup>•</sup>OH prononcés d'AG. Bien que la production des <sup>•</sup>OH soit toujours favorisée, l'AG à proximité immédiate du site de production des radicaux hydroxyle, c'est-à-dire dans le complexe est probablement oxydé en premier.

Des mécanismes de réaction pour la formation favorisée du radical hydroxyle (<sup>•</sup>OH) par l'AG ont été proposés [107]. L'AG, non seulement peut former des complexes avec le Fe<sup>III</sup> et empêcher sa précipitation mais aussi accélérer la réduction du Fe<sup>III</sup> pour favoriser la formation des <sup>•</sup>OH.

### **I.7. Procédé d'oxydation générant le radical sulfate SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>**

Les peroxygènes, y compris le peroxymonosulfate (PMS) et le persulfate (PS), ont suscité un intérêt croissant pour le traitement de polluants organiques émergent dans les milieux aquatiques. Ils sont relativement stables, ce qui favorise leurs stockages et leurs transports. Lorsqu'ils sont activés par les alcalins, les UV, la chaleur et les métaux de transition, ils peuvent produire de puissants radicaux sulfate (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) [108-110].

#### **I.7.1. Formation de radicaux à partir du persulfate (PS)**

L'oxydation chimique *in-situ* est appliquée efficacement depuis plusieurs décennies pour l'assainissement des contaminants organiques dans les systèmes des eaux usées.

Les processus d'oxydation induits par les persulfates (PS) ont fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années. L'ion persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) est capable d'oxyder plusieurs types de composés organiques en raison de son potentiel d'oxydoréduction élevé (2,05 V). Il est utilisé dans des domaines très variés, citant comme exemple son utilisation dans le traitement des fluides hydrauliques ou comme initiateur de réaction dans l'industrie pétrochimique [111].

Le PS est capable de dégrader les contaminants organiques à des vitesses de décomposition différentes, qui sont attribuées à des différences dans leurs structures et leurs propriétés.

L'utilisation des ions persulfate dans les procédés d'oxydation avancée est devenue l'une des importantes technologies dans les processus d'oxydation chimiques. Le PS peut être activé par la chaleur, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des bases (HO<sup>-</sup>), les rayons UV et des métaux de transition, ce qui conduit à la génération du radical sulfate hautement oxydant [16, 112].

L'activation du persulfate par les métaux de transition permet l'accélération de la vitesse de dégradation des produits organiques par rapport à l'oxydation avec les ions persulfate seuls. L'introduction des complexes métalliques dans le milieu réactionnel permet que les réactions impliquées dans la dégradation des contaminants aient lieu à température ambiante et à un pH naturel [16, 113].

Parmi les métaux habituellement utilisés pour l'activation du persulfate sont le  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Le fer ferreux est le plus utilisé dans la littérature en raison de son abondance dans l'environnement. La réaction se fait avec un transfert d'électron de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  aux ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en produisant ainsi le radical puissant sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  comme indiqué dans l'équation suivante (Eq I.12) [16, 114-115].



En 2009, **Liang. Ch *et al.*** [116] ont examiné l'applicabilité du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  chélaté par l'acide EDTA dans l'activation du persulfate pour la destruction de trichloréthylène (TCE) en phase aqueuse à différent pH. Les résultats obtenus montrent que le TCE ne se dégrade pas de manière appréciable en présence du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et l'acide EDTA seuls. Cependant, le persulfate activé par le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA peut induire une dégradation plus rapide de TCE en raison du recyclage du fer pour activer le persulfate dans des conditions de pH plus élevés.

Pour démontrer l'efficacité de l'oxydation du PS activé par un complexe carboxylique de fer, l'acide citrique (AC) a été utilisé comme agent complexant dans le mélange PS/ $\text{Fe}^{\text{II}}$ -AC/TCE. Les résultats montrent que le TCE peut être complètement dégradé après 1 heure de réaction à température ambiante ( $293 \pm 2$  K) et à pH acide avec un rapport molaire PS/ $\text{Fe}^{\text{II}}$ /AC/TCE de 15:2:1:1 [117].

Une autre étude a été réalisée sur la dégradation de l'amicarbazone (AMZ) en utilisant le Fe libre et chélaté par les acides carboxyliques tartrique (AT), oxalique (AO) et citrique (AC) sous irradiation UVA. Les résultats montrent que le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  chélaté favorise une dégradation plus rapide de l'AMZ que le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  non chélaté. Cela peut être expliqué par la contribution du processus de photolyse favorisé par ces complexes. Ceci génère des espèces réactives qui aident à dégrader l'AMZ et des cycles d'espèces réactives menant au  $\text{Fe}^{\text{II}}$  qui active le PS [16].

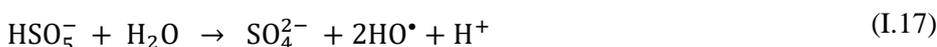
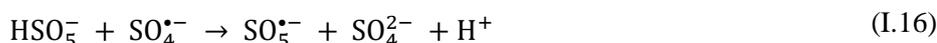
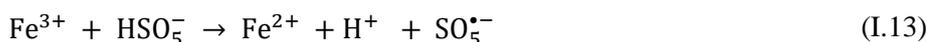
**Han *et al.*** [14] ont étudié l'oxydation par le persulfate (PS) de l'aniline activée par plusieurs agents chélateurs (AT, AC, AO et EDDS) en présence de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Les résultats montrent que pour des rapports molaires L:Fe plus faibles, le complexe  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -AC était le meilleur activateur du PS que l'AO et l'AT pour la dégradation de l'aniline. En effet, la meilleure performance présentée par ces

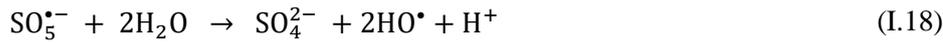
ligands a suivi la séquence tartrate > oxalate > citrate, avec un pseudo premier ordre très proche pour le tartrate et l'oxalate [14].

### I.7.2. Formation de radicaux à partir du peroxymonosulfate (PMS)

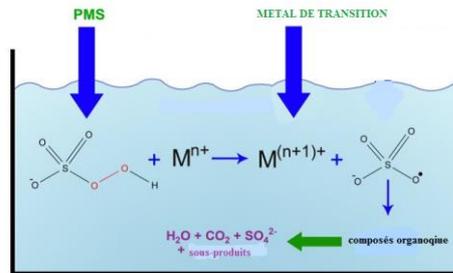
Les POAs à base du PMS a suscité une attention considérable et croissante en raison de la production de puissantes espèces réactives d'oxygène tels que  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\cdot\text{OH}$  pour l'assainissement de l'eau contaminée dans le domaine de la catalyse environnementale [118-119]. Par rapport au  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui est un oxydant commun, le PMS aussi représente certaines capacités. Notamment son coût relativement faible, une plus grande stabilité chimique, un transport et un stockage facile en font du PMS un oxydant prometteur [108, 119-120]. De nombreuses recherches bibliographiques ont démontré que le PMS peut générer des espèces réactives d'oxygène par irradiation UV ou activation thermique [119, 121-122]. Cependant, ces technologies sont limitées dans leur application pratique en raison d'un apport énergétique élevé. Les recherches liées à l'activation du PMS avec des métaux de transition ont montré une décontamination efficace des polluants organiques. **Anipsitakis et Dionysiou [123]** ont montré que le système  $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$  peut être une méthode alternative pour la dégradation des composés organiques. L'excellente performance à pH neutre est un avantage applicable du système  $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$  en comparaison avec la réaction de Fenton. Il convient de noter qu'en 1956, **Ball et Edwards [124]** ont signalé pour la première fois la décomposition du PMS par les ions cobalt. Le cobalt s'est avéré être l'un des activateurs les plus efficaces [119, 125]. Néanmoins, il a été reconnu comme un polluant aqueux antérieur qui peut déclencher le cancer ou d'autres maladies humaines [119, 126], ce qui limite son application catalytique dans le milieu environnemental. Par conséquent, le développement d'une approche efficace et respectueuse de l'environnement pour l'activation du PMS est souhaitable.

Récemment, l'utilisation des ions ferreux comme activateur du PMS a suscité un intérêt considérable en raison de son efficacité, de son faible coût et de sa faible toxicité [119, 127]. Dans le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ , les ions ferreux servent de catalyseur pour activer le PMS et produire des radicaux puissants ( $\cdot\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) et déclencher des réactions en chaîne radicalaires, qui pourraient détruire efficacement les contaminants organiques non biodégradables. Les réactions de décomposition du PMS par le  $\text{Fe}^{2+}$  sont présentées ci-dessous Eq. I.13-I.18 [15, 120, 128-129].





D'après les réactions ci-dessus, les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) génèrent des radicaux peroxymonosulfate ( $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ) tandis que les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) décompose le PMS en radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) lors de la première étape. En d'autres termes, le  $\text{Fe}^{2+}$  est plus puissant pour l'activation du PMS afin de générer des radicaux réactifs hautement oxydants. Le mécanisme d'activation du PMS par des catalyseurs métalliques homogènes est illustré schématiquement dans la figure I.8 [120].



**Figure I.8 :** Schéma de l'activation du PMS par des métaux de transition comme catalyseur homogène [120].

L'application du système  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  pour le traitement des contaminants a été limitée en raison de son inconvénient intrinsèque, à savoir que la vitesse de réaction entre le  $\text{Fe}^{3+}$  et le PMS est beaucoup plus faible que celle du  $\text{Fe}^{2+}$  et du PMS [130]. Cet inconvénient majeur empêche le cycle  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et conduit ainsi à une baisse des taux de réaction pendant le processus d'oxydation catalytique. Pour remédier à cette limitation, les UV [26], l'électrochimie [131], les chélateurs [132] et les réducteurs [173] ont été introduits dans le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$  pour accélérer la transformation de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et la génération des espèces actives. Donc, des efforts supplémentaires sont nécessaires pour pallier cet inconvénient et améliorer les performances catalytiques du système  $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}$ .

**Anipsitakis et Dionysiou [123]** ont rapporté que l'activation du PMS par différents métaux de transition pour la dégradation du 2,4-Dichlorophénol (2,4-DCP) suivait cet ordre  $\text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Mn}^{2+} < \text{V}^{3+} < \text{Ce}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Co}^{2+}$ .

**Nfodzo. P et Choi. H [133]** ont étudié la réactivité des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , générés à partir du PMS et PS activés par les métaux de transition ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , et  $\text{Ag}^+$ ), pour détruire le triclosan (TCS). Les résultats ont indiqué que les oxydants seuls n'ont montré aucune décomposition du TCS alors que les  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  générés par les conjugaisons oxydant/métal étaient très efficaces pour oxyder et minéraliser le TCS. En général, le TCS a été décomposé beaucoup plus rapidement avec le PMS qu'avec le PS indépendamment des métaux conjugués. Les systèmes PMS/Co, PMS/Cu

et PS/Ag ont montré la meilleure réactivité avec le TCS, tandis que les autres combinaisons ont montré une décomposition négligeable ou beaucoup plus faible du TCS.

En 2009, **Rastogi et al. [15]** ont étudié le couplage de  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  avec le PMS pour la dégradation du 2-chlorobiphényle dans les systèmes aqueux et sédimentaires. L'élimination presque complète du 2-chlorobiphényle a été observée lorsque le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  était utilisé avec le PMS ou le PS. Le système  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PMS}$  s'avère très efficace pour dégrader le 2-chlorobiphényle dans un système de boue sédimentaire. De plus, l'EDTA a été utilisé comme un agent chélateur en présence d'un oxyde de fer (EDTA- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Il a été utilisé comme catalyseur pour activer le PMS pour la dégradation de l'orange G (OG). En présence d'EDTA, une efficacité de dégradation de 93% a été atteinte en 15 min avec 1 mM de PMS et  $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  d'EDTA- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Alors que seulement 57% de l'OG a été dégradé en 15 min en absence d'EDTA. La dégradation de l'OG par EDTA- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$  a été améliorée avec l'augmentation des doses de catalyseur et du PMS [134].

**Dai. D et al. [119]** ont proposé d'activer le PMS par un système catalytique nouveau et efficace en utilisant un catalyseur homogène la tétracarboxyphthalocyanine de fer (FeTCPC) pour l'élimination de l'orange acide 7 (OA7). Dans ce système, le FeTCPC a montré une activité catalytique très élevée pour l'activation du PMS, même supérieure à celle du catalyseur  $\text{Co}^{2+}$  qui a été identifié comme l'un des activateurs du PMS les plus efficaces. L'étude des espèces actives responsables à la dégradation au court de la réaction d'oxydation a été faite, en combinant la technologie de la résonance paramagnétique électronique (RPE) avec différents piègeurs de radicaux. Les résultats ont indiqué que les radicaux hydroperoxyde/superoxyde ( $\text{HO}_2^{\bullet}/\text{O}_2^{\bullet-}$ ) et l'oxygène singulet ( $\text{O}_2^1$ ) autres que le radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) ou le radical hydroxyle ( $^{\bullet}\text{OH}$ ) étaient les principales espèces réactives de l'oxygène responsables à la dégradation pendant le processus d'oxydation catalytique.

En 2014, **Ji. Y et al. [135]** ont étudié les voies de transformation de l'atrazine (ATZ) en utilisant deux modes d'activation du PMS. Ils ont trouvé que le PMS catalysé par le Co s'est révélé plus efficace pour l'élimination de l'ATZ en solution aqueuse que le procédé  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PMS}$ . Une efficacité plus élevée de l'oxydation d'ATZ a été observée autour d'un pH neutre, ce qui implique la possibilité d'appliquer le processus  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{PMS}$  dans des conditions environnementales réalistes.

**Nfodzo. P et Choi. H [17]** ont montré que l'activation du PMS et du PS avec le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est efficace pour la décomposition et la minéralisation du triclosan, sulfaméthoxazole et l'acétaminophène. D'une part, l'étude comparative a montré que le PMS activé par le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  était plus efficace que par le PS. D'autre part, le système  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{PMS}$  est moins efficace que le système de Fenton  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Cependant, lorsqu'il est conjugué au cobalt, le PMS a montré une réactivité exceptionnelle envers

triclosan, sulfaméthoxazole et l'acétaminophène, alors qu'une décomposition négligeable de ces polluants par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été observée.

### **I.8. Généralité sur les produits pharmaceutiques**

Les produits pharmaceutiques sont des éléments essentiels de la médecine moderne. Ils sont spécialement développés pour provoquer des effets pharmacologiques dans les organismes vivants, qui possèdent des propriétés thérapeutiques pour des maladies humaines ou vétérinaires. Généralement, les médicaments existent sous forme solide (comprimé, gélule), liquide (sirop) et crémeux (pommade, gel). Ils constituent d'un ou plusieurs principes actifs (PA), ayant des propriétés physico-chimiques et biologiques différentes, qui sont responsables aux effets sur les organismes vivants. Cependant, une partie inactive est composée des excipients, des additifs, ainsi que des sels inorganiques ou d'autres produits chimiques organiques, tels que des sucres, des parfums, des pigments et des colorants. Les composés ajoutés inactifs jouent le rôle majeur dans la conservation de la molécule, la libération du PA dans le corps, ainsi que de la solubilité du PA dans le cas d'un médicament liquide.

La nature du PA comprend une variété de produits chimiques, soit naturel issus de l'extraction à partir des plantes soit de la synthèse chimique ou biochimique des industries pharmaceutiques.

#### **I.8.1. Classification des médicaments**

Les composés médicaux existent en quantités énormes avec le développement industriel pharmaceutique. Plus de 5000 médicaments à usage humain ont été répertoriés par le dictionnaire Vidal. Les produits pharmaceutiques peuvent être classés en fonction de différents critères tels que leurs catégories thérapeutiques, activités biologiques, origines, natures et structures chimiques modes, modalités et spectres d'action [136]. Ils ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes, en incluant une grande variété de composés (tableau I.1).

Le tableau I.1 regroupe quelques classes thérapeutiques de médicaments [137].

**Tableau I.1** : Classification de quelques médicaments.

Groupe	Sous-groupe	Médicament
Antibiotiques	Céphalosporine	Cefaclor Cefalexine Cefexime
		Amoxicilline Ampicilline Oxacilline
	Sulfonamide	Sulfamétazine sulfaméthizole Sulfomethoxazole
Cardio-Vasculaire	$\beta$ -bloquants	Atenolol Metoprolol Propranolol
	Inhibiteur classique	Amlodipine Nifédipine
Système nerveux	Analgésiques & Antalgiques	Paracétamol Phenazone Tramadol
		Antiépileptiques
Anti-inflammatoires non stéroïdiens		Ibuprofène Diclofenac Naproxène Nopain

### I.8.2. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques

Depuis plus d'une décennie, l'apparition des composés pharmaceutiques dans les milieux aquatiques est devenue une préoccupation croissante pour la société et un problème environnemental inquiétant. La première étude sur la présence de ces produits dans les eaux a été répertoriée en 1976. Cependant, les différentes techniques analytiques développées s'intéressent sur les seuils de détection et notamment de produits pharmaceutiques qui permettent de quantifier les concentrations à l'état de trace dans différents milieux aquatiques. Plus de 134 articles ont été recensés entre 1997 et 2009, qui témoignent de la présence à l'échelle mondiale de ces composés dans différents compartiments aquatiques (rivière, lac, effluent et influent de station de traitement des eaux usées, eau potable, effluents hospitaliers...).

Après usage, les substances actives contenues dans les produits pharmaceutiques sont excrétées soit sous leurs formes natives inchangées soit sous forme d'une substance métabolisée et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. En effet, la source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain constitue les effluents des hôpitaux de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement qui représentent aussi une source non négligeable.

Les résidus de produits pharmaceutiques sont déversés dans les rivières, les lacs et les nappes souterraines aquifères. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier comme engrais dans les champs, mais aussi directement en aquaculture.

Les produits pharmaceutiques sont considérés généralement comme des polluants émergents en raison du récent intérêt dont elles font l'objet. Ils ont été détectés et mesurés principalement dans les eaux de surface [138], les eaux souterraines [139], et même dans l'eau potable [140] avec des concentrations de l'ordre de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  à  $\text{ng.L}^{-1}$  [141-142].

### **1.8.3. Effet toxicologique de produit pharmaceutique sur l'environnement**

Les composés pharmaceutiques constituent l'un des groupes les plus importants de contaminants émergents préoccupants pour l'environnement. L'évaluation des risques potentiels à long terme de ces produits dans l'eau potable a suscité des inquiétudes dans l'opinion publique sur la qualité hygiénique et esthétique de l'eau potable.

Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leurs structures complexes, leurs persistances et leurs activités biologiques critiques (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction). En conséquence, ils ne sont pas complètement éliminés par des techniques conventionnelles de traitement des eaux usées. En effet, le taux d'élimination de produits pharmaceutiques par les boues activées ne s'élimine pas complètement et estimé entre moins de 20% et plus de 80% pour certains produits pharmaceutiques. Le traitement secondaire biologique vise à éliminer les matières organiques dissoutes dans l'eau en utilisant des microorganismes qui peuvent conduire à la production des substances plus toxiques que les composés parentaux. Cependant, il est impossible d'éliminer ces produits récalcitrants dans les stations d'épuration des eaux usées car ils n'incluent pas généralement la dégradation des composés pharmaceutiques. Le contrôle strict de la pollution nécessite le développement de nouveaux procédés de traitement des eaux usées plus efficaces. En effet, les POAs peuvent être considérés comme des méthodes puissantes et de bonnes alternatives ou en complément des traitements

conventionnels pour la dégradation de ces polluants en raison de leurs capacités à éliminer presque tous les contaminants organiques [143-147]. Cependant, les polluants traités par les POAs comme étape de prétraitement peuvent être oxydés à des sous-produits facilement biodégradables et moins toxiques, empêchant la mort de microorganismes dans les traitements biologiques suivants [144].

#### **I.8.4. Différents POAs de traitement des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques**

Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux actifs dans le processus de dégradation. Les voies d'activation peuvent être de nature catalytique homogène ou hétérogène en absence ou en présence de la lumière. Ce chapitre couvre quelques exemples de produits pharmaceutiques présents dans les milieux aquatiques. Le traitement de ces polluants par les différentes techniques d'oxydation avancée est présenté dans la partie suivante.

##### **I.8.4.1. Procédé en phase hétérogène**

La catalyse en phase hétérogène couplé par la lumière artificielle ou solaire est une technique très puissante pour la dégradation des polluants pharmaceutiques. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de fer «l'hématite» ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sont les catalyseurs les plus utilisés dans les POAs en raison de leurs efficacités à dégrader la majorité des polluants organiques.

Le procédé Fenton en phase hétérogène est basé sur l'utilisation des oxydes de fer car ils présentent la source unique du fer dans le processus. Ces derniers ont la capacité à oxyder les composés organiques dans l'eau avec une grande efficacité à une large gamme de valeurs de pH. Les avantages liés au procédé Fenton hétérogène incluent dans la voie de récupération du fer qui est facile par rapport au procédé Fenton classique, l'absence de l'étape de l'acidification ainsi que la capacité de régénérer le catalyseur [145-148].

La partie qui se suit représente une synthèse bibliographique de traitement d'eau contaminé par différents polluants pharmaceutiques, en particulier les produits sélectionnés dans cette thèse, qui est l'ibuprofène (IBP) et le propranolol (PRO).

En effet, en 2011, **Ioannou. L. A et al.** [149] ont testé plusieurs suspensions aqueuses du catalyseur  $\text{TiO}_2$  en utilisant la lumière solaire dans la dégradation de deux  $\beta$ -bloquants, à savoir l'aténolol (ATL) et le propranolol (PRO) dans deux différentes matrices (c'est-à-dire l'eau pure et les effluents municipaux traités). Les résultats obtenus montrent que le Degussa P25 s'est avéré très actif, produisant jusqu'à environ 80% de conversion de  $\beta$ -bloquants après 120 min de réaction. La toxicité a été évaluée avant et après le traitement photocatalytique. Elle augmente au cours des premières étapes de la réaction, puis diminue progressivement lors de l'élimination des substrats et de ses intermédiaires réactionnels. **Meribout. R et al.** (2016) [150] ont étudié la

dégradation photocatalytique hétérogène de la carbamazépine (CBZ) en présence d'un photocatalyseur composite BiOCl/AgCl sous irradiation solaire simulée dans l'eau.

Le composite BiOCl/AgCl a montré une activité photocatalytique plus élevée que le BiOCl pur pour la dégradation de la CBZ. L'étude analytique était basée sur l'identification des sous-produits par LC-MS et sur des expériences de piégeage des espèces actives. Les résultats ont révélé que la première étape de la transformation se traduit principalement par un transfert d'électrons impliquant des trous positifs et, dans une moindre mesure, par l'implication du radical hydroxyle.

**Benachrine. M et al.** (2016) [151] ont appliqué la Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) sur la photodégradation de l'amoxicilline (AMX) en phase hétérogène en solution aqueuse sous irradiation artificielle et naturelle. La photodégradation de l'AMX dans le mélange AMX-Goethite sous lumière solaire était significativement accélérée par rapport à l'irradiation artificielle à 365 nm. La minéralisation de l'AMX atteint 42% après 90 heures de réaction.

Après une année, **Jallouli. N et al.** (2017) [152] ont étudié la dégradation et la minéralisation de l'ibuprofène (IBP) présent dans des échantillons d'eau ultra-pure, d'un effluent traité d'une station d'épuration municipale et d'une eau usée de l'industrie pharmaceutique fortement concentrée en IBP ( $230 \text{ mg.L}^{-1}$ ), en utilisant des diodes électroluminescentes (LED) ultraviolettes (UV) en photocatalyse  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{UV-LED}$ ). La photocatalyse hétérogène au  $\text{TiO}_2$  s'est avérée efficace pour éliminer l'IBP de l'eau ultra-pure et de l'effluent et moins efficace pour traiter l'eau usée. Les résultats de la toxicité aiguë identifiée à l'aide de la bactérie marine *Vibrio fischeri* a montré une diminution d'environ 40% après le traitement, quelle que soit la matrice étudiée.

**Sanja. J et al.** (2017) [153] ont appliqué des photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  dopé à 1% de lanthane couplé par le rayonnement UVA sur la dégradation de tartrate de métoprolol (MET) et de chlorhydrate du propranolol (PRO). Les effets d'extinction de divers piègeurs suggèrent que le rôle principal dans la dégradation de MET peut être attribué aux radicaux réactifs, tandis que les trous photogénérés sont principalement responsables de la dégradation du PRO. Après un an,

**Chen. M et al.** (2018) [154] ont étudié la dégradation de l'ibuprofène (IBP) par la catalyse hétérogène à pH neutre en utilisant le système Fenton couplé par le  $\text{TiO}_2$  et la lumière UV. La dégradation de l'IBP par le processus UV/ $\text{TiO}_2$ /Fenton est beaucoup plus rapide que dans les processus conventionnels Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Dans la même année, **Lin. L et al.** (2018) [155] ont examiné l'adsorption et l'activité photocatalytique des nanocomposites  $\text{TiO}_2$ -nitrure de bore (NB) pour l'élimination de l'IBP. Le taux d'oxydation photocatalytique augmente avec l'augmentation de la teneur en NB dans les catalyseurs nanocomposites, ce qui est attribué à l'amélioration de la capacité d'absorption de la lumière et à l'efficacité de la séparation

des paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ) photoexcitées. De plus, **Gao. Y *et al.*** (2018) [156] ont activé le PS en phase hétérogène par des irradiations ultrasoniques et en présence du fer zero-valent nano (nZVI) pour la dégradation du PRO dans l'eau. L'étude de différents paramètres montrent qu'une concentration du PS, un dosage de nZVI et une puissance ultrasonore plus élevés à pH acide favorise la dégradation du PRO. Cependant, les anions et l'agent chélateur ont exercé un effet inhibiteur différent sur la dégradation du PRO. **Zhang. G *et al.*** (2018) [157] ont synthétisé des nanoparticules magnétiques de  $Fe_3C$  intégrées à du carbone dopé à l'azote ( $Fe_3C/NC$ ) par la méthode de combustion sol-gel pour la dégradation de l'IBP. Les nanoparticules  $Fe_3C/NC$  ont été confirmées comme un catalyseur efficace pour l'activation du PMS afin de générer les radicaux  $SO_4^{\bullet-}$ ,  $O_2^{\bullet-}$  et les  $\bullet OH$ . Une élimination complète de  $0,43 \text{ mg.L}^{-1}$  d'IBP a été obtenue en une demi-heure par l'ajout de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  de  $Fe_3C/NC$  et de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  du PMS.

En 2019, **N. Sétifi *et al.*** (2019) [158] ont suivi la dégradation du naproxène (NPX) par le système Fenton-like hétérogène. Les résultats ont montré que le NPX atteint son élimination complète (100%) après une heure de réaction avec une constante de vitesse  $k = 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , pour des concentrations de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de MGO (argile montmorillonite modifiée avec des nanoparticules d'oxyhydroxydes de fer) et 5 mM de  $H_2O_2$  dans un milieu acide (pH = 3,0). De plus, **Uheida. A *et al.*** (2019) [159] ont étudié la dégradation photocatalytique de plusieurs composés pharmaceutiques (Ibuprofène (IBP), Cétirizine (CTZ) et Naproxène (NPX)) par des nanoparticules de  $TiO_2$  modifiées en surface et immobilisées sur des nanofibres composites (polyacrylonitrile (PAN)/nanotubes de carbone multi parois (CNT)) sous irradiation de la lumière visible ( $0,1 \text{ W/cm}^2$ ). La dégradation photocatalytique des produits pharmaceutiques en utilisant les nanofibres composites PAN-CNT/ $TiO_2-NH_2$  était beaucoup plus efficace qu'avec les nanofibres composites PAN/ $TiO_2-NH_2$  sous irradiation visible. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité photocatalytique de l'IBP, du CTZ et du NPX dépend du pH et que plus de 99% de la dégradation a été obtenue à pH 2,0. De même, **Gu. Y *et al.*** (2019) [160] ont étudié l'élimination de l'ibuprofène (IBP) par du charbon actif imprégné de  $TiO_2$  (AC90T10). Les résultats obtenus montrent que le composite AC90T10 donne le plus haut degré d'élimination de 92% de la solution d'IBP sous lumière UV en 4 heures de réaction, en raison de la synergie de l'adsorption et de la photodégradation.

#### **1.8.4.2. Procédé en phase homogène**

L'oxydation chimique et/ou photochimique homogènes est l'une des méthodes largement utilisée dans l'élimination de toutes sortes de produits organiques non biodégradables, en particulier en phase aqueuse acide (réaction de Fenton). Ils sont révélés efficaces.

Cette partie sera subdivisée en petites parties détaillées sur l'élimination de quelques polluants pharmaceutiques dans l'eau, en particulier l'IBP et le PRO par différents procédés comprenant la phototransformation directe, l'ozonation, le Fenton et photo Fenton. Ainsi que l'activation du PS et du PMS par la température, l'UV, les métaux de transition libres et chélatés.

• **Dégradation de polluants pharmaceutiques par la phototransformation directe**

**Piram. A et al.** (2008) [161] ont étudié la photolyse d'une série de  $\beta$ -bloquants (Acebutolol, alprenolol, alprenolol, metoprolol, nadolol, propranolol, pindolol, sotalol et timolol) en solution aqueuse. La photodégradation des  $\beta$ -bloquants a été comparée à des concentrations de l'ordre de  $\text{ng.L}^{-1}$  à  $\mu\text{g.L}^{-1}$  et en deux matrices différentes (eau pure et effluent des stations d'épuration des eaux usées). Aucune influence de la concentration sur les voies de dégradation des  $\beta$ -bloquants n'a été observée. Bien que les eaux environnementales accélèrent le processus de dégradation, les mêmes photoproduits sont apparus dans les deux matrices. Par ailleurs, **Dantas. F. R et al.** (2010) [162] ont utilisé le rayonnement UVC et UVA comme source de radicaux réactifs pour l'élimination de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  du PRO et  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de métronidazole (MTZ). En effet, près de 50% d'élimination a été obtenue après 8 heures d'irradiation. La photolyse directe par UVC du PRO a produit des sous-produits avec un caractère moins toxique, tandis que l'irradiation par MTZ a favorisé une légère dégradation de la matière organique. De plus, **Szabó. R. K et al.** (2011) [163] ont étudié la phototransformation directe de deux anti-inflammatoires, l'IBP et le KTP (kétoprofène) en solution aqueuse. Lors de l'irradiation à 254 nm, le taux de décomposition du KTP est presque quarante fois plus élevé que celui de l'IBP. La photodégradation de l'IBP était accélérée en présence d'oxygène dissous, alors qu'aucun effet n'a été observé sur la dégradation du KTP.

• **Dégradation de polluants pharmaceutiques par le procédé d'ozone**

En 2013, **Kuang. J et al.** [164] ont utilisé l'ozone ( $\text{O}_3$ ) comme oxydant fort pour la destruction d'un antibiotique, trimethoprime (TMP). Les résultats obtenus montrent que le TMP a été presque complètement dégradé avec une dose d' $\text{O}_3$  allant jusqu'à  $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , sans minéralisation. De plus, vingt et un produits de dégradation ont été identifiés à l'aide d'un spectromètre de masse. Plusieurs voies d'ozonation ont été proposées, notamment l'hydroxylation, la déméthylation, la carbonylation, la désamination et le clivage du groupe méthylène. Une année après, **Marcelo. L. W et al.** (2014) [165] ont examiné la dégradation des  $\beta$ -bloquants présentes dans les eaux usées hospitalières par l'ozonation directe et par le processus de peroxylation ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ /ozonation). Les résultats ont montré que ces contaminants émergents ont été complètement dégradés avec une disparition de la matière organique d'environ 30,6% et 49,1% pour l'ozonation et  $\text{Fe}^{\text{II}}$ /ozonation

respectivement. En effet, les constantes cinétiques de l'atenolol, métoprolol et du propranolol par l'ozonation directe sont conformes aux conditions du pseudo premier ordre. Les valeurs de  $k$  ont eu tendance à augmenter quand le pH augmente ; le propranolol a montré des  $k$  élevés qui peuvent être attribués au groupe naphthalène (une fraction riche en électrons). En 2016, **Kosar.H.H.A et al. [166]** ont évalué l'efficacité de différents POAs tels que l'ozonation photocatalytique, l'oxydation photocatalytique et la décharge à barrière diélectrique non thermique (DBD) sur la dégradation du diclofénac (DCF) et l'ibuprofène (IBP) en solution aqueuse. Les résultats obtenus révèlent que la dégradation du DCF est très efficace par l'ozonation directe à l'obscurité en comparant avec l'IBP qui est plus lente. Cependant, la combinaison de l'ozonation avec la photocatalyse provoque un effet synergique pour la dégradation de l'IBP et la minéralisation est améliorée pour les deux produits pharmaceutiques. Une amélioration dans l'efficacité de la dégradation du DCF dans une atmosphère d'argon a été observée avec l'addition du  $Fe^{II}$  par plasma DBD. Ceci est dû à la production des radicaux  $\cdot OH$  générés par la réaction de Fenton.

#### • Dégradation des polluants pharmaceutiques par le procédé Fenton et photo-Fenton

En 2010, **Fabiola. M. A et al. [167]** ont suivi la destruction de l'ibuprofène (IBP) par la réaction de photo-Fenton en utilisant l'irradiation solaire simulée. Les différentes voies de dégradation de l'IBP ont été obtenues par des expériences non photocatalytiques réalisées, à savoir la formation des complexes, la photolyse et l'oxydation UV-Vis/ $H_2O_2$ . Aucune minéralisation n'a été observée par la photolyse solaire de  $H_2O_2$  avec une génération de sous-produits hydroxylés de l'IBP. Cependant, la réaction de Fenton favorise l'hydroxylation de l'IBP avec 10% de minéralisation. En revanche, le procédé photo-Fenton en plus favorise la décarboxylation de l'IBP. En absence de  $H_2O_2$ , une diminution de l'IBP a été observée dans le processus  $Fe^{II}/UV-Vis$  en raison de la formation d'un complexe entre le fer et la partie carboxylique de l'IBP. **Ernest. M. U et al. (2010) [168]** ont rapporté pour la première fois l'oxydation biologique avancée de plusieurs produits pharmaceutiques (acide clofibrique (AC), carbamazépine (CBZ), aténolol (ATL) et propranolol (PRO)). Les expériences révèlent que le taux d'oxydation de ces composés après 6 heures d'incubation est de l'ordre 80%. Ces résultats étaient obtenus à l'aide des espèces oxydantes extracellulaires basée sur le cycle redox de quinone catalysé par une quinone réductase intracellulaire. Après une année, **Yong. Ch et al. (2011) [169]** ont étudié la photoréactivité du complexe  $Fe^{III}$ -citrate sous lumière solaire simulée dans la gamme de pH de 3,0 à 9,0 et appliquer dans la dégradation du PRO. Les résultats montrent que les  $\cdot OH$  photogénérés lors de l'irradiation du complexe carboxylate de fer diminuent avec l'augmentation du pH dans la plage de 6,0 à 9,0 avec un rapport stœchiométrique  $Fe^{III}:cit$  de 10:50. Le PRO peut être efficacement photodégradé

dans le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate à pH 7,0 avec une constante du pseudo-premier ordre de  $3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . En 2012, **Wei. L et al.** [170] ont examiné les effets de l'oxydation du réactif de Fenton sur des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels (PPSP) présents à l'état de traces dans les eaux usées. Les PPSP testés comprenaient l'acétaminophène, l'aténolol, l'atrazine, la carbamazépine, le métoprolol, la dilantine, le DEET, le diclofénac, la pentoxifylline, l'oxybenzone, la caféine, la fluoxétine, le gemfibrozil, l'ibuprofène, l'iopromide, le naproxène, le propranolol, le sulfaméthoxazole, le bisphénol-A et le triméthoprime. Tous les PPSP testés, à l'exception de l'atrazine et de l'iopromide, ont été complètement éliminés par l'oxydation de Fenton effectué en utilisant une concentration de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Environ 30% de la concentration totale du carbone a été éliminée pendant le traitement de Fenton. L'oxydation des molécules organiques causées par le réactif de Fenton est accompagnée par la formation de produits d'oxydation tels que l'acide oxalique, l'acide formique, l'acide acétique, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Deux ans après, **De Luca. A et al.** (2014) [94] ont utilisé différents agents chélateurs afin de solubiliser le fer dans une solution aqueuse neutre et appliquer dans la dégradation du sulfaméthoxazole (SMX). Les résultats ont montré que le procédé photo-Fenton modifié par les complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -NTA à pH neutre pourraient éliminer une quantité significative du SMX. En effet, le taux d'élimination du SMX par le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AO à pH neutre était faible, en raison du pouvoir chélateur et de l'activité catalytique qui sont nettement inférieurs en comparant avec les autres complexes synthétisés ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -NTA et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AT). De plus, **Loaiza. A. S et al.** (2014) [171] ont étudié la dégradation photocatalytique de l'IBP par le procédé photo-Fenton homogène sous irradiation UVC. Les résultats ont montré que le procédé photo-Fenton semble plus efficace que les autres systèmes étudiés. En effet, le suivi de l'élimination du COT diminue dans la séquence suivante : photo-Fenton >  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  > UV seul. Une minéralisation de 96% du COT initial a été obtenue après 8 heures d'irradiation dans les conditions optimales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 mM) et du  $\text{Fe}^{3+}$  (0,25 mM). **Marković. M et al.** (2015) [172] ont testé l'efficacité et la capacité d'application environnementale de trois différents POA dans l'élimination de l'IBP. En effet, deux traitements ont été effectués dans un réacteur à plasma non thermique avec décharge à barrière diélectrique (DBD) avec et sans catalyseur homogène ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Cependant le troisième traitement était la réaction de Fenton. Douze produits de dégradation ont été identifiés par LC-MS TOF, et il y avait des différences selon les différents traitements appliqués. L'efficacité des POA a été démontrée pour tous les traitements où après 15 minutes, le pourcentage de dégradation était supérieur à 80%, accompagné de l'ouverture du cycle aromatique. Cependant, le traitement par la catalyse homogène montre une élimination de 99% de l'IBP ce qui rend le procédé très efficace.

Trois ans plus tard, **Dekkiche. B. A *et al.*** (2018) [19] ont étudié la photolyse de deux complexes organiques du fer(III), Fe<sup>III</sup>-malonate et Fe<sup>III</sup>-malate sous irradiations artificielle UVA (365 nm) et naturelle. Les résultats obtenus montrent que les complexes présentent une photoréactivité différente. En effet, la photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-malate est favorisée par le processus de Fenton et génère des radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Par contre, la photolyse du Fe<sup>III</sup>-malonate génère un radical oxydant  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$  avec l'absence de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Les mêmes auteurs et après une année (2019) [173], ont appliqué le complexe Fe<sup>III</sup>-malonate sur la photodégradation de l'IBP sous un rayonnement de 365 nm. La disparition presque complète de l'IBP a lieu après cinq heures d'irradiation avec  $[\text{IBP}]_0 = 0,05 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 0,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{malonate}]_0 = 1,2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2,8$ ,  $T = 293 \text{ K}$ . Seulement environ 40% d'IBP sont minéralisés (COT) après 6 heures de traitement. Dans la même année, **Ghoul. I *et al.*** (2019) [20] ont étudié l'effet du complexe Fe<sup>III</sup>-citrate sur la photodégradation de la Carbamazépine (CBZ) sous irradiation à 365 nm en solution aqueuse. Les résultats ont montré que l'efficacité de dégradation de la CBZ dépend fortement du pH, cela est attribué principalement à la spéciation du complexe Fe<sup>III</sup>-citrate. Deux ans plus tard, **Benssassi. M. E *et al.*** (2021) [18] ont rapporté l'élimination du paracétamol (PC) en solution aqueuse favorisée par le système photo Fenton-like généré par la photolyse de deux complexes organiques du fer(III), Fe<sup>III</sup>-Glutamate (Fe<sup>III</sup>-Glu) et Fe<sup>III</sup>-Lactate (Fe<sup>III</sup>-Lac), sous une irradiation de 365 nm et à pH acide  $2 < \text{pH} < 4$ . En effet, environ 73% du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu s'est décomposé après 1 h d'irradiation, tandis que 91% a été obtenu pour le complexe Fe<sup>III</sup>-Lac. La constante de vitesse maximale du pseudo-premier ordre a été observée à pH 3,0 dans le mélange PC/Fe<sup>III</sup>-Lac/UV, alors qu'elle a légèrement augmenté avec le pH dans le mélange PC/Fe<sup>III</sup>-Glu/UV. **En 2021**, les mêmes auteurs [174] ont étudié les propriétés photochimiques du complexe Fe<sup>III</sup>-Aspartate (Fe<sup>III</sup>-Asp) et sa performance pour la dégradation du PC en solution aqueuse sous irradiation UVA. L'effet du pH sur la photodégradation du PC a montré une élimination de 80%, 59% et 15% en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp pour les pH 2,05 ; 3,10 et 4,05 respectivement. L'utilisation de l'alcool tert-butyle (t-BuOH) comme piègeur des  $\cdot\text{OH}$  a confirmé la participation de ces derniers dans l'élimination du PC. L'addition de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  et  $\text{Mn}^{\text{II}}$  au mélange PC/Fe<sup>III</sup>-Asp/UVA n'a montré aucun effet significatif sur la dégradation. Cependant, une légère inhibition a été observée en présence du  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Une année plus tard, **Talbi. Kh *et al.*** (2022) [79] ont étudié la dégradation en phase homogène du sulfaméthoxazole (SMX) par le procédé catalytique Fenton-like modifié en présence du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -NTA en solution aqueuse neutre. Les résultats obtenus montrent que la disparition du SMX par le procédé  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -NTA/ $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est pas efficace. Cela est dû à la génération des  $\cdot\text{OH}$  qui est toujours limitée par le cycle redox

Cu<sup>II</sup>-NTA/Cu<sup>I</sup>-NTA extrêmement lent. Par conséquent, la combinaison de l'hydroxylamine (HA) accélère la récupération du Cu<sup>I</sup> pour induire la production continue des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Une disparition de 83,64% a été obtenue au bout de 5 heures de réaction pour une concentration initiale en SMX de 0,01 mM et un rapport molaire Cu(II):NTA optimal de 1:1. Le pH de la solution a influencé la dégradation du SMX et la constante de vitesse de dégradation la plus élevée a été obtenue à pH 7,2.

Une autre étude a été réalisée par **Yang, Y *et al.*** en 2018 [175]. Elle est basée sur l'étude comparative de deux différents systèmes, à savoir UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/PS pour la dégradation du PRO. En effet, les produits de transformation du PRO issues de l'attaque des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ont été identifiés et comparés. L'attraction électrostatique renforce la réaction entre les radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et la forme protonée du PRO, tandis que  $\cdot\text{OH}$  montre une non sélectivité envers les espèces protonées et neutres du PRO. L'hydroxylation du PRO par  $\cdot\text{OH}$  se produit soit au niveau de la partie amine, soit au niveau du groupe naphthalène, tandis que SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> favorise l'oxydation du groupe naphthalène riche en électrons. Une oxydation supplémentaire par  $\cdot\text{OH}$  et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> donne des produits d'ouverture du cycle.

#### • Oxydation chimique des polluants pharmaceutiques par le PS et le PMS

Cette partie représente une vision générale sur le traitement de quelques polluants pharmaceutiques dans l'eau par oxydation chimique in-situ en utilisant d'autres oxydants forts et puissants notamment le PS et le PMS.

En effet, **Deng, J *et al.*** (2013) [176], ont utilisé la température (60°C) afin d'activer thermiquement le PS pour la dégradation de 40  $\mu\text{M}$  de carbamazépine (CBZ). Les résultats ont montré que le processus est efficace et que les radicaux sulfate sont responsables de la dégradation de la CBZ dans l'eau. L'influence des cations et des anions inorganiques présents dans le système de dégradation a été également évaluée. Les anions ont ralenti la dégradation de la CBZ à différents degrés et l'effet d'inhibition a suivi l'ordre suivant : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En revanche, les cations peuvent améliorer de manière significative la dégradation de la CBZ et l'effet promoteur est de l'ordre de Fe<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup>.

Quatre ans plus tard, **Cátia, A. L. G *et al.*** (2017) [16], ont suivi la dégradation de l'amicarbazone (AMZ) par les processus UVA/PS, UVA/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>II</sup>/PS, UVA/Fe<sup>II</sup>/PS et UVA/Fe<sup>III</sup>/PS chélaté. Les systèmes contenant du PS et du fer chélaté se sont révélés être les plus efficaces, atteignant une dégradation totale d'AMZ en moins de 20 min de réaction. Les résultats indiquent également que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'affecte pas significativement la performance du système PS/UVA en milieu acide, mais en milieu neutre, une inhibition importante de la dégradation de l'AMZ a été observée.

Cette étude a révélé que l'AMZ peut être efficacement dégradé par le persulfate activé par les UVA et que le fer ferrique peut considérablement améliorer le processus de dégradation. Dans la même année, **Gong. H et al.** (2017) [177] ont rapporté la dégradation de l'ibuprofène (IBP) en solution aqueuse en utilisant le PMS (oxone) médié par les ions ferreux sous irradiation UV. Environ 97% d'IBP (0,05 mM) a été éliminé en 10 min par le système UV/Fe<sup>II</sup>/PMS dans les conditions optimales ( $\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}]_0 = 0,25 \text{ mM}$ ,  $[\text{PMS}]_0 = 0,25 \text{ mM}$  et  $\text{pH} = 3,68$ ). En 2018, **Gao. Y et al.** [178] ont étudié la dégradation du PRO par le procédé UV/PS. Les résultats ont montré que la photolyse directe du PRO a été limitée en raison de son faible rendement quantique, tandis que l'efficacité de la dégradation du PRO peut être considérablement améliorée par la combinaison du PS et de l'irradiation UV. En plus, la vitesse de dégradation du PRO a été améliorée en augmentant la dose du PS et le pH initial de la solution. Les tests de piégeage des radicaux ont montré que le  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$  ont contribué à l'élimination du PRO. Deux ans après, **Liu. Y et al.** (2020) [179] ont examiné la dégradation d'un sol contaminé par l'IBP en utilisant le PS activé avec Fe<sup>III</sup> chélaté par l'acide gallique (AG). Les résultats ont montré que l'ajout d'AG pouvait améliorer considérablement l'efficacité de l'oxydation de l'IBP en raison de l'effet de réduction du Fe<sup>III</sup> en Fe<sup>II</sup> par l'AG. Environ 81% d'élimination de  $48,4 \mu\text{mol.kg}^{-1}$  de l'IBP a été obtenue au bout de 2 heures de réaction avec le rapport optimal 1:1:10 de Fe<sup>III</sup>:AG:PS. En effet, la réaction a commencé à partir de la complexation entre le Fe<sup>III</sup> et l'AG. Le complexe Fe<sup>III</sup>-AG a été transféré à la substance quinone au Fe<sup>II</sup>. Le PS a été efficacement activé par le Fe<sup>II</sup> et des radicaux ont été produits. Les expériences d'extinction ont suggéré que le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), le radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) et les radicaux d'anions superoxyde ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) ont joué des rôles importants dans l'oxydation de l'IBP et les ratios de leurs contributions étaient de 28,5%, 25% et 25% respectivement.

# CHAPITRE II

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## II - Partie expérimentale

Les produits chimiques et les réactifs utilisés au cours de cette étude ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques sont présentés et décrites dans ce chapitre.

### II.1. Réactifs utilisés

#### II.1.1. Substrats

Les propriétés physicochimiques et caractéristiques des différents composés pharmaceutiques utilisés dans le cadre de ce travail sont répertoriés dans le tableau.II.1.

**Tableau.II.1** : Caractéristiques physico-chimiques des produits pharmaceutiques utilisés [180-187].

Famille	Molécule	Formule brute	Provenance et % de Pureté	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	S (mg/l) dans l'eau à 20°C	pK <sub>a</sub>	DL50 mg.L <sup>-1</sup>
<b>β -Bloquant</b>	<b>PRO</b>	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> HCl	PubChem 99 %	295,81	40	9,05	0,77
<b>Anti - Inflammatoire</b>	<b>IBP</b>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Na	Sigma-Aldrich 98 %	228,26	10 <sup>5</sup>	4,80	19
	<b>NPX</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich 98 %	230,30	25	4,15	66,37
<b>Anti -Biotique</b>	<b>SMX</b>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Sigma-Aldrich 97 %	253,28	3942	1,60 5,70	15,51
	<b>TMP</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich 99 %	290,32	400	7,30	17,80
<b>Antal-gique</b>	<b>PC</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	-	151,16	14x10 <sup>3</sup>	9,50	63,80

#### II.1.2. Produits chimiques et solvants

- Acide tartrique, Panra, 99,5 %.
- Acide gallique monohydrate, Sigma-Aldrich, ≥ 98, 0 %.
- Acide ascorbique, VWR Prolabo Chemicols, 99,7 %.
- Acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>), Gpr Reactapur, 70%.
- Acide chlorhydrique (HCl), Analar Normapur, 37%.
- Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), VWR Prolabo Chemicols, 97%.
- Acide acétique, Biochem Chemopharma, 99,5%.
- Acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Biochem, ≥ 85%.
- Acétate de sodium, Prolabo, 99%.
- Acetonitrile pour CLHP, Carlo Erba.
- Bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>), VWR CHEMICALS Prolabo, 100%.
- Benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), Prolabo, 99,5%.

- Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), Prolabo, 99%.
- Chlorure de fer (III) ( $\text{Fe}_3\text{Cl}$ ), Sigma-Aldrich, 97,0%.
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), VWR CHEMICALS Prolabo, 99,5%.
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), VWR CHEMICALS Prolabo, 99%.
- Nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ), Biochem chemopharma, 99%.
- Phénol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ), Fluka, ~ 90%.
- Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), VWR CHEMICALS Prolabo, 30%.
- Persulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), Sigma-Aldrich,  $\geq 98,0\%$ .
- Peroxymonosulfate de potassium ( $\text{HKO}_5\text{S} \cdot 0,5 \text{ HKO}_4\text{S} \cdot 0,5 \text{ K}_2\text{O}_4\text{S}$ ), Sigma-Aldrich.
- Phthalate d'hydrogène de potassium ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ), Sigma-Aldrich, 99%-100%.
- Sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ), Pubchem, 99%.
- Sulfate de cuivre (II) pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), VWR CHEMICALS, 99%.
- Sulfate de fer (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), Sigma-Aldrich, 99,5 - 104,5%.
- Sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ), Alfa Aesar, 97%.
- Sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ ), Biochem chemopharma, 99%.
- Sulfate de sodium ( $\text{NaSO}_4$ ), VWR CHEMICALS Prolabo, 100,1%.
- Sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ), VWR CHEMICALS, 99,7%.
- Tert-Butanol, Sigma Aldrich,  $\geq 99,0\%$ .
- 1,10-phenanthroline, Sigma Aldrich,  $> 99\%$ .

## II.2. Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure fournie par un appareil milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) de résistivité ( $R = 18 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ ). Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type «HANNA, HI 8521». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide des solutions tampons commerciales de pH 7,00 et 4,00. La précision des mesures est de l'ordre de 0,10 unité. Dans la majorité des expériences réalisées, nous avons utilisé de l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  (0,10 M) ou de la soude  $\text{NaOH}$  (0,10 M) pour ajuster le pH à des valeurs précises.

### II.2.1. Solution mère de différents produits pharmaceutiques

#### ➤ Solution mère du propranolol (PRO) ( $10^{-4} \text{ M}$ )

Une masse de 0,02958 g de PRO a été dissoute dans 1000 mL d'eau à température ambiante et maintenue sous agitation en absence de lumière pendant 3 jours pour obtenir la concentration voulue du PRO.

➤ **Solution mère de l'ibuprofène (IBP) ( $10^{-3}$  M)**

Une masse de 0,22828 g de l'IBP a été dissoute dans 1000 mL d'eau à l'obscurité et à température ambiante pendant une nuit pour obtenir la concentration voulue de l'IBP.

➤ **Solution mère du naproxène (NPX) ( $6 \times 10^{-5}$  M)**

Une masse de 0,00138 g du NPX a été dissoute dans 100 mL d'eau à l'obscurité et à température ambiante pendant une nuit jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Solution mère du sulfaméthoxazole (SMX) ( $10^{-3}$  M)**

Une masse de 0,02533 g du SMX a été dissoute dans 100 mL d'eau à température ambiante et sous agitation en absence de lumière jusqu'à une dissolution complète pour obtenir la concentration voulue du SMX.

➤ **Solution mère du triméthoprime (TMP) ( $10^{-3}$  M)**

Une masse de 0,02903 g du TMP a été dissoute dans 100 mL d'eau à l'obscurité et à température ambiante jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Solution mère du paracétamol (PC) ( $10^{-3}$  M)**

Une masse de 0,01500 g du PC a été dissoute dans 100 mL d'eau à l'obscurité et à température ambiante pendant 3 jours pour obtenir la concentration voulue du PC.

### **II.2.2. Solution mère de différents composés chimiques utilisés**

➤ **Solution mère du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $10^{-2}$  M)**

Une masse de 0,06950 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a été dissoute dans une eau acidifié avec le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $\text{pH} = 2,00$  dans une fiole de 25 mL pour empêcher toute précipitation du fer ferreux à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète. La solution est fraîchement préparée.

➤ **Solution mère de l'acide ascorbique (AA) ( $10^{-3}$  M)**

Une masse de 0,01700 g de l'acide ascorbique a été dissoute dans 100 mL d'eau à température ambiante et maintenue sous agitation en absence de lumière jusqu'à la dissolution complète. La solution est fraîchement préparée.

➤ **Solution mère des sels inorganiques ( $10^{-3}$  M)**

La masse désirée des sels a été calculée :  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis dissoute dans 100 mL d'eau à l'obscurité et à température ambiante jusqu'à une dissolution complète.

### II.2.3. Solution mère de différents oxydants utilisés

➤ **Solution mère de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-1</sup> M)**

5,1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, ρ = 1,11 g/cm<sup>3</sup>) a été dilué dans une fiole de 50 mL en ajoutant un volume approprié d'eau distillé à température ambiante à l'abri de la lumière. Après préparation, la solution est conservée au réfrigérateur et une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

➤ **Solution mère du persulfate (PS) (10<sup>-1</sup> M)**

Une masse de 2,38100 g du PS a été dissoute dans 100 mL d'eau à l'obscurité et à température ambiante jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Solution mère du peroxymonosulfate (PMS) (10<sup>-1</sup> M)**

Une masse de 3,0738 g du PMS a été dissoute dans 100 mL d'eau à l'obscurité et à température ambiante jusqu'à une dissolution complète.

### II.3. Préparation des complexes organiques du fer(III) et de cuivre(II)

#### II.3.1. Préparation de la solution mère du mélange de Fe(III) et de l'acide gallique

➤ **Solution mère du Fe<sup>III</sup> (10<sup>-2</sup> M)**

Une solution mère d'ions ferriques Fe(III) a été fraîchement préparée en dissolvant 0,04055 g de FeCl<sub>3</sub> anhydre dans 25 mL de HCl (0,1 M) jusqu'à l'abaissement du pH à environ 2,5 – 3,0 pour empêcher toute précipitation du fer. Une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue. La solution doit être utilisée immédiatement après préparation.

➤ **Solution mère de l'acide gallique (AG) (5x10<sup>-3</sup> M)**

Une masse de 0,04703 g de l'AG a été dissoute dans 50 mL d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Synthèse du complexe Fe<sup>III</sup>-AG (10<sup>-3</sup> M)**

La solution du complexe Fe<sup>III</sup>-AG a été préparée en mélangeant directement des volumes appropriés des solutions aqueuses fraîchement préparées de chlorure du fer(III) (FeCl<sub>3</sub> anhydre) et de l'acide gallique avec une stœchiométrie Fe<sup>III</sup>:AG de 1:2. En effet, 20 mL d'une solution d'acide gallique (5x10<sup>-3</sup> M) a été ajoutée à 5 mL d'une solution de FeCl<sub>3</sub> (10<sup>-2</sup> M) pour obtenir une concentration finale en complexe de 10<sup>-3</sup> M. Puis, après environ 30 min d'agitation, le pH de ce mélange a été lentement ajusté à 7,0 par NaOH (1,0 M). A la fin, le volume de la solution a été amené à 50 mL par ajout de l'eau ultra-pure. Ce mélange est agité pendant une trentaine de minutes. Le complexe a été conservé dans un réfrigérateur (4°C) à l'abri de la lumière et il est stable pendant une semaine.

### II.3.2. Préparation de la solution mère du mélange de Cu(II) et de l'acide tartrique

➤ **Solution mère du Cu<sup>II</sup> (10<sup>-1</sup> M)**

Une masse de 1,24840 g de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O a été diluée dans une fiole de 50 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

➤ **Solution mère de l'acide tartrique (AT) (5x10<sup>-1</sup> M)**

Une masse de 3,75225 g de l'acide tartrique a été dissoute dans 50 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

➤ **Synthèse du complexe Cu<sup>II</sup>-AT (10<sup>-2</sup> M)**

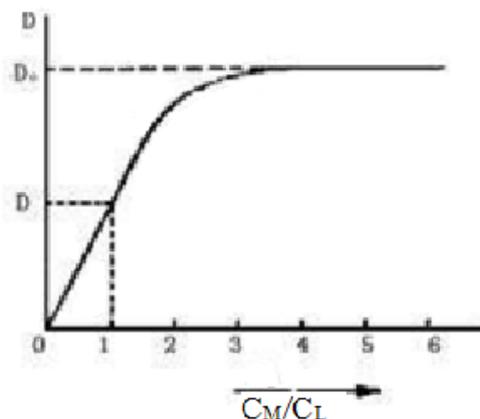
Le complexe est obtenu par un mélange d'une solution d'acide tartrique et de sulfate de cuivre(II) hydraté avec un rapport molaire Cu<sup>II</sup>:AT de 1:10. En effet, 10 mL d'une solution d'acide tartrique (5x10<sup>-1</sup> M) a été ajoutée à 5 mL d'une solution de CuSO<sub>4</sub>.5 H<sub>2</sub>O (10<sup>-1</sup> M) pour obtenir une concentration finale en complexe de 10<sup>-2</sup> M. Le pH de ce mélange a été ajusté à 7,0 par le NaOH (1,0 M) après environ 30 min d'agitation. Le volume de la solution a été amené à 50 mL par ajout de l'eau ultra-pure. Le complexe a été conservé dans un réfrigérateur (4°C) à l'abri de la lumière et il est stable pendant deux semaines ou plus.

### II.4. Méthode du rapport molaire



M : représente l'ion métallique, L : représente l'acide organique (ligand).

Les mesures de la composition du complexe formé par un métal et un acide organique (ligand) ont été effectuées en utilisant la méthode du rapport molaire. Cette dernière est basée sur les mesures spectrophotométriques. Nous gardons la concentration des ions métalliques constante en solution aqueuse et la concentration de l'acide relatif est augmentée dans l'expérience. L'absorbance de la solution aqueuse augmente avec l'augmentation de la concentration en acide jusqu'à ce qu'elle devienne stable, ce qui indique que les ions métalliques sont totalement complexés par les acides.



**Figure II.1 :** Mesures de l'absorbance en fonction de la composition du complexe  $n = C_M/C_L$ .

Comme le montre la figure II.1, l'absorbance des solutions aqueuses a été établie sur l'axe des ordonnées (Y), le rapport correspondant ( $C_M/C_L$ ) a été fixé sur l'axe des abscisses (X). Le rapport  $C_M/C_L$  représente la composition des complexes. La stoechiométrie du complexe correspond au rapport  $C_M/C_L$  où l'absorbance commence à être stable, aucune augmentation supplémentaire n'est mesurée avec l'ajout des acides.

## II.5. Solutions pour les dosages

### II.5.1. Dosage de $Fe^{II}$

➤ **Solution mère de 1,10 phénantroline ( $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

Une masse de 1 g de la 1,10-phénantroline a été dissoute dans 1000 mL d'eau à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

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

Le tampon acétate de sodium a été préparé par mélange de 600 mL d'une solution 1 N d'acétate de sodium, 360 mL d'acide sulfurique (1 N) et complété à 1 litre avec de l'eau ultra-pure.

### II.5.2. Dosage des radicaux hydroxyle $\cdot OH$

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

0,89 mL du benzène a été dilué dans 500 mL d'eau ultra-pure. La solution a été agitée pour assurer sa dilution complète.

## II.6. Analyse du Carbone Organique Total (COT)

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

18 mL d'acide phosphorique de 85 % a été dilué dans 94 mL d'eau ultra-pure. La solution a été agitée pour assurer sa dilution.

➤ **Solution de phtalate d'hydrogène de potassium (1000 ppm)**

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

## II.7. Techniques d'analyses

### II.7.1. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre de type «Thermo scientific spectrophotometer» contrôlé par le logiciel «Thermo INSIGHT» pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm (Fig II.2).



*Figure II.2. Spectrophotomètre UV-visible «Thermo scientific».*

### II.7.2. Analyse par chromatographie liquide à haute performance CLHP

La quantification des réactifs a été réalisée par chromatographie liquide à haute performance de type Shimadzu LC-10AT à barrette d'iodes système fonctionnant en mode isocratique (Fig II.3), équipé d'une colonne SUPELCO HS C18 (5  $\mu$ m, 250 mm  $\times$  4,6 mm) et d'un détecteur UV-Visible à longueur d'onde variable modèle SPD-10AVP à barrettes d'iode. Le système est contrôlé par un logiciel «Class VP5» pour l'enregistrement et le traitement des chromatogrammes.



*Figure II.3. Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC-10AT.*

La phase mobile utilisée au cours de ce travail est un mélange d'une solution aqueuse acidifiée par 0,01% d'acide acétique (AAc) et d'acétonitrile (ACN) dont les pourcentages v/v (EAU/ACN) étaient ajustés à 40/60 et 75/25 pour analyser l'IBP et le PRO respectivement.

### II.7.3. Analyse du carbone organique totale (COT)

La mesure du carbone organique dissous est nécessaire, principalement, afin d'évaluer le processus de minéralisation du polluant organique lors de son élimination. D'ailleurs la minéralisation totale (élimination du carbone organique) est l'ultime étape désirée dans le traitement de l'eau par les POAs. L'analyse des échantillons prélevés à différents moments après le processus catalytique d'oxydation est réalisée par combustion et oxydation catalytique suivie de la détection par NIR avec un analyseur du carbone organique total Teledyne Tekmar (COT Torch) (Fig II.4). Chaque mesure a été effectuée trois fois automatiquement par l'appareil et le résultat retenu correspond à la moyenne de ces valeurs mesurées.



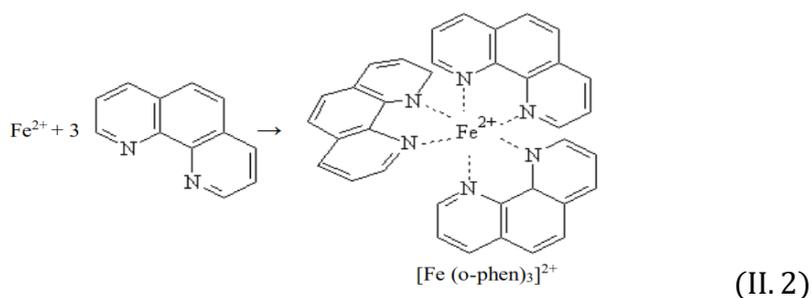
Figure II.4 : Analyseur du COT Teledyne Tekmar.

## II.8. Méthodes de dosage chimique

### II.1.1. Dosage du fer dissous

#### ✓ Méthode de la phénanthroline

Dans le but de doser les ions  $\text{Fe}^{2+}$  lors de la réaction de dégradation, nous avons utilisé la méthode basée sur la formation d'un complexe stable de coloration rouge-orangé entre le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et la 1,10-phenanthroline (Eq. II.2) [188].



Les solutions à doser ont été préparées dans des fioles de 25 mL. Des volumes de 2,5 mL de tampon acétate (pH = 4,5), 2,5 mL de la 1,10-phenantroline ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et 0,5 mL de l'échantillon ont été introduits. La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure jusqu'au trait de jauge *c.-à-d.* à 25 mL. Après agitation, le mélange est conservé à l'obscurité pendant environ une heure pour que tous les ions ferreux réagissent. La lecture de l'absorbance s'effectue à 510 nm. Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et égale à  $\epsilon_{\text{théorique}} = 11180 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [189]. Par ailleurs, une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide des solutions dont les concentrations en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  étaient connues et le coefficient d'absorption molaire a été déterminé par la figure II.5 est estimé à  $\epsilon_{\text{expérimentale}} = 11581 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

La concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de la solution à doser est ensuite obtenue en utilisant la relation suivante :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(A_{\text{Solution}} - A_{\text{Blanc}}) \times 25 \text{ mL}}{0,5 \text{ mL} \times l \times \epsilon_{510}} \quad (\text{II. 3})$$

A : Absorbance.

l : Trajet optique ( $l = 1 \text{ cm}$ ).

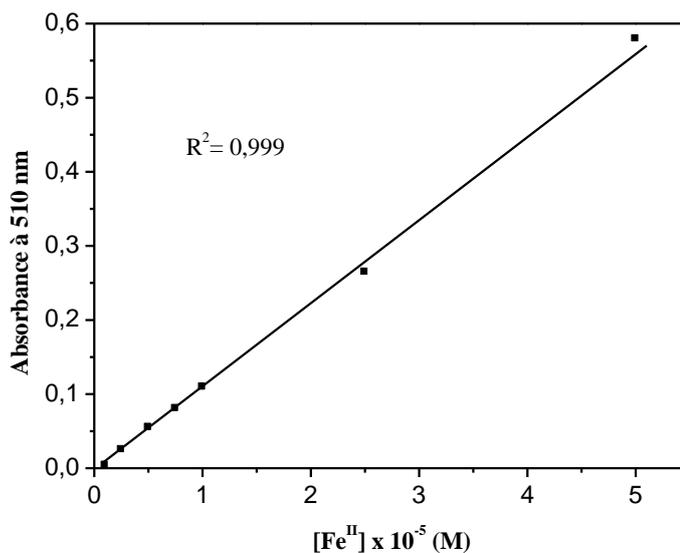


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

### II.8.2. Dosage du fer total

La teneur total en fer peut être mesurée après réduction du fer ferrique  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec de l'acide ascorbique en fer ferreux  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Par conséquent, la concentration en fer ferrique  $\text{Fe}^{\text{III}}$  peut éventuellement être calculée comme la différence entre le fer total et le fer ferreux. Pour cela, des essais ont été effectués dont lesquels la teneur en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  était maintenue constante à 0,1 mM et la dose en acide ascorbique (AAs) était variée dans la gamme de 0,025 à 0,50 mM.

Les résultats obtenus par la figure II.6 montrent clairement que 0,15 mM en AAs est suffisante pour réduire jusqu'à  $8,79 \times 10^{-2}$  mM du fer total.

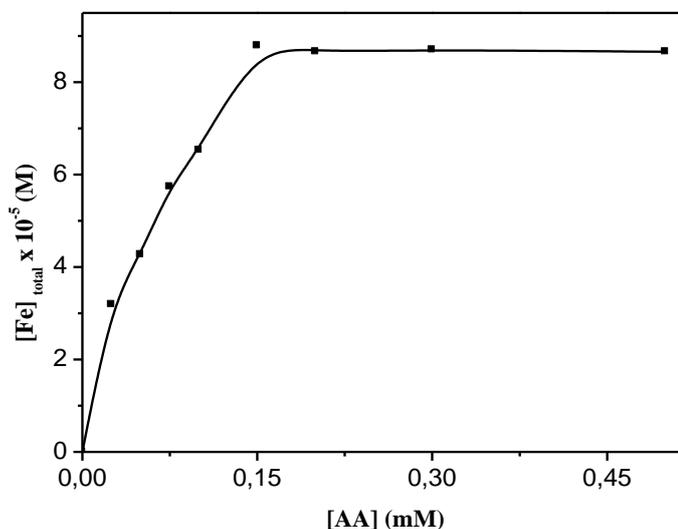
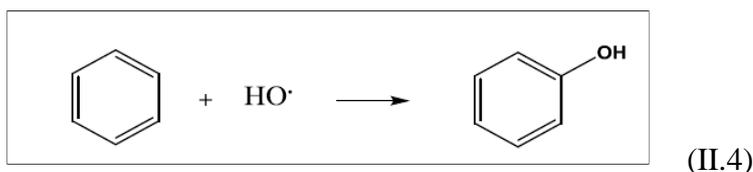


Figure II.6 : Dosage du fer total par réduction avec l'AAs.

### II.8.3. Dosage des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$

Le benzène concentré (7 mM) a été utilisé comme piège à radicaux hydroxyle formés lors du processus d'élimination des polluants organiques par la réaction de Fenton-like modifié. L'hydroxylation du benzène par les  $\cdot\text{OH}$  pour produire du phénol est un processus assez sélectif compte tenu de la grande réactivité du benzène avec  $\cdot\text{OH}$  ( $k \approx 8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Eq. II.4). En fait, étant donné les conditions expérimentales, pratiquement tous les  $\cdot\text{OH}$  devraient être piégés par le benzène.

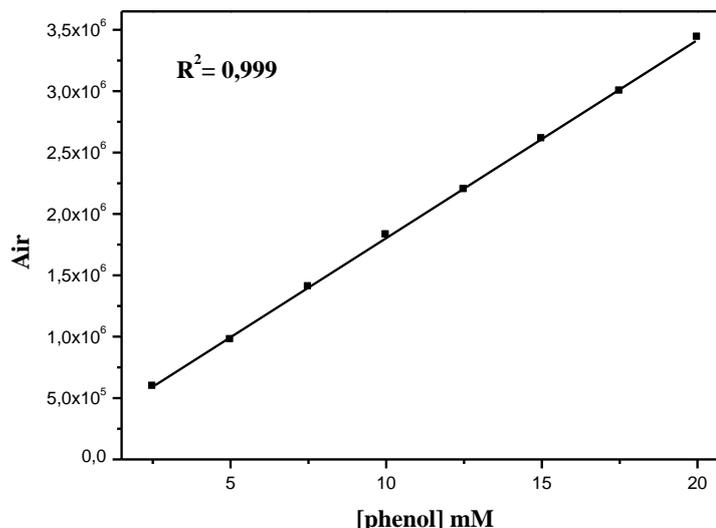


L'oxydation du benzène induite par les  $\cdot\text{OH}$  forme le phénol avec un rendement quantique très voisin de 1 [190-191]. La vitesse de dégradation du phénol par photolyse et par certaines espèces oxydantes est négligeable par rapport à la vitesse de formation du phénol par addition du radical  $\cdot\text{OH}$  [192]. Les concentrations des radicaux hydroxyle formés au cours du processus d'oxydation ont été déterminées par l'équation (Eq. II.5) :

$$C_{\cdot\text{OH}} = C_{\text{phénol}} \quad (\text{II.5})$$

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

La figure II.7 présente la courbe d'étalonnage par CLHP du phénol réalisée à 270 nm.



*Figure II.7 : Courbe d'étalonnage du phénol à 270 nm.*

## II.9. Démarche expérimentale

### II.9.1. Réaction de Fenton-like

Toutes les expériences ont été réalisées dans des flacons de réaction bruns sous agitation magnétique continue à température ambiante ( $293 \pm 2$  K). Des quantités appropriées de solutions d'IBP et du PRO ont été mélangées avec la solution des complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT respectivement. La valeur du pH a été ajustée à 7,0 en utilisant le pH mètre. Les réactions ont été initiées en ajoutant les différents oxydants étudiés ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS). Des échantillons ont été prélevés du flacon de réaction à des périodes fixes. Des expériences de contrôle ont été menées sans addition des complexes synthétisés ou les différents oxydants étudiés et il s'est avéré qu'aucune dégradation des substrats ne s'est produite dans de telles conditions pendant le temps expérimental typique.

Au cours de cette étude, nous avons évalué l'influence de différents facteurs sur le processus modifié de Fenton-like afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- La concentration initiale en complexe,
- La concentration initiale du polluant,
- La concentration en oxydants  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS,
- Le pH initial du mélange,
- Le rapport molaire M:L,

- L'efficacité du système Fenton-like modifié sur différents substrats,
- L'effet des métaux,
- L'effet des sels,
- L'effet de l'oxygène,
- L'effet de la température,
- L'effet de plusieurs inhibiteurs (t-BuOH, MeOH et CHCl<sub>3</sub>).

# CHAPITRE III

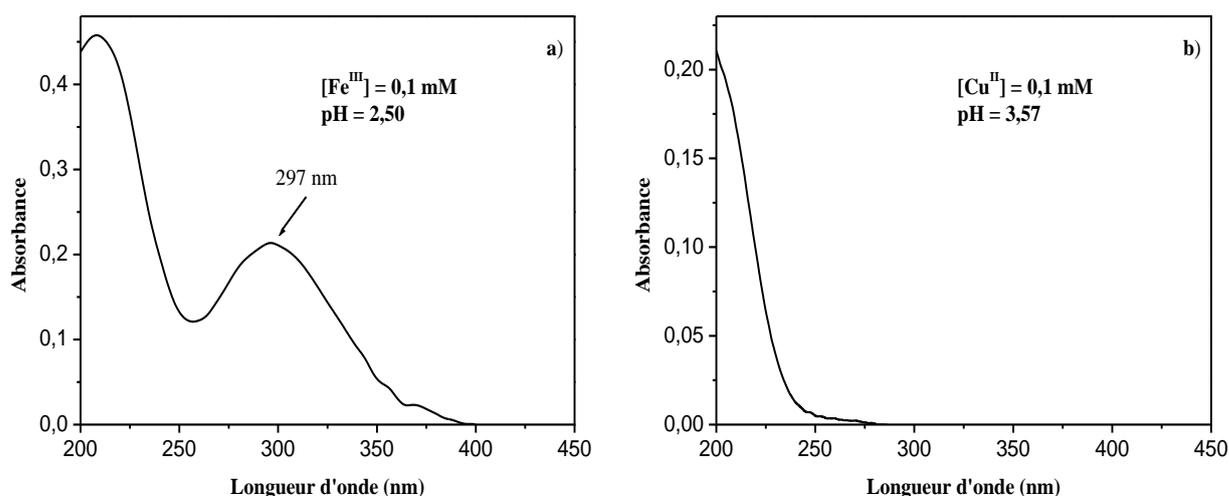
## **CARACTERISATION DES COMPLEXES CARBOXYLIQUES ET DES MOLECULES ETUDIÉES**

### Chapitre III. Caractérisation des complexes carboxyliques et des molécules étudiées

#### III.1. Synthèses des complexes organiques à base de fer et de cuivre

##### III.1.1. Propriétés spectrale des solutions de Fe<sup>III</sup> et de Cu<sup>II</sup>

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions aqueuses contenant 0,1 mM de FeCl<sub>3</sub> et de 0,1 mM de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O à leurs pH libres sont illustrés dans la figure III.1. Les solutions fraîchement préparées présentent un maximum d'absorption à environ 297 nm caractéristique du complexe monohydroxy [Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>. Pour la solution du Cu<sup>II</sup>, aucune absorbance n'a été observée pour des longueurs d'ondes supérieures à 275 nm.



**Figure III.1 :** Spectre d'absorption UV-Vis des solutions aqueuses de 0,1 mM des ions ferriques et cuivreux à  $pH_{libre}$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

##### III.1.2. Propriétés physico-chimiques des agents chélatants

En général, les agents chélatants sont des molécules définis par plusieurs groupes carboxylates. Les acides organiques sont des composés chimiques de faible poids moléculaires caractérisés au moins par une fonction carboxylique (R-HCOO) [193]. Ce sont les plus commun groupes fonctionnels des composés organiques dissous dans les eaux naturelles. Ils ont été découverts par **Scheele** en 1784 [194]. Ils sont issus soit naturellement des micro-organismes (plantes et animaux), soit synthétisés dans les industries. Les groupes fonctionnels forment un complexe stable et hydrosoluble dans l'eau avec un atome donneur tel que les métaux de transition. Le cation métallique est centré dans le complexe, tout en étant lié de manière coordonnée à l'atome d'oxygène en tant que site d'ancrage. De plus, les agents chélateurs peuvent former des liaisons de coordination multiples avec un seul ion métallique [195].

Dans ce travail, nous avons sélectionné deux acides carboxyliques de deux familles différentes ; de chaîne aliphatique et aromatique à savoir l'acide gallique (AG) et l'acide tartrique (AT). Ces derniers, ont été choisis comme agents complexant du fait de leurs présences dans les systèmes

naturels en formant des complexes stables en présence des métaux transitoires tels que le fer et le cuivre. Donc, il est nécessaire d'étudier les propriétés de base de ces acides avant d'étudier les propriétés physiques et chimiques des complexes carboxylates.

#### **III.1.2.1. Acide gallique (AG)**

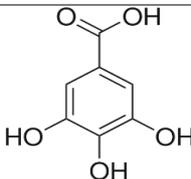
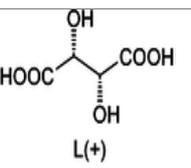
L'acide gallique (AG) est un composé organique aromatique de formule brute  $C_7H_6O_5 \cdot H_2O$ , l'un des six isomères de l'acide trihydroxybenzoïque. L'AG est un produit naturel de l'hydrolyse des tannins en milieu acide concentré et à température élevée [196]. Il est largement répandu dans les aliments d'origine végétale sous forme libre comme composant des gallotanins, c'est-à-dire d'ester de sucre et d'acide gallique. Il se trouve également à l'état naturel dans des galles de chênes, les feuilles de thé, les pelures de grenade et en quantité importante dans la plante de l'eucalyptus [197]. Sa présence dans les systèmes des eaux naturelles est due à la décomposition de la végétation. Il est abondant dans les effluents d'eaux usées agro-industrielles, étant considéré comme un composé modèle polyphénolique [198-199]. Il est utilisé dans les industries pharmaceutiques, agro-alimentaires et cosmétiques comme molécule de base. Par exemple dans la synthèse de principes actifs, additifs antioxydant comme le gallate de propyle (E310) et le gallate d'éthyle (E312). L'AG est totalement atoxique, la dose la plus élevée testée sans effet nocif observable est de 5000 mg/kg de poids corporel [200].

#### **III.1.2.2. Acide tartrique (AT)**

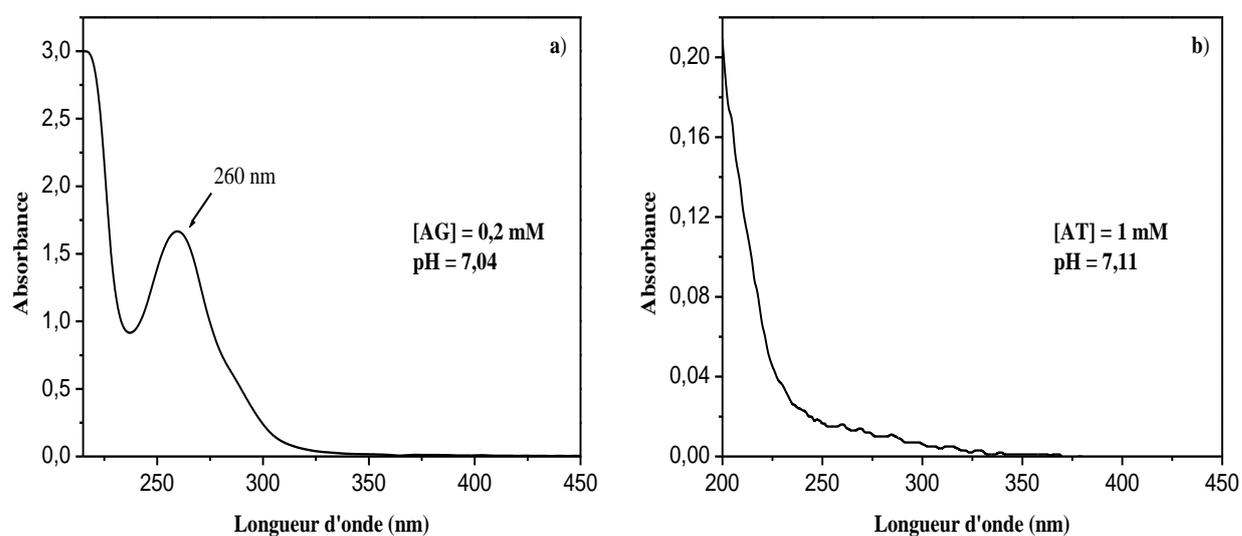
L'acide tartrique (AT) est le nom usuel d'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque, qui a pour formule brute  $C_4H_6O_6$ . C'est un dérivé dihydroxylé de l'acide succinique. L'AT est un diacide organique en chaîne aliphatique. Il se présente sous forme de cristaux transparents incolores solubles dans l'eau. Il est aussi connu sous le nom de « sel acide de potassium ». Ce composé chimique fut découvert au 18<sup>ème</sup> siècle par le chimiste **Carl Wilhelm Scheele**, qui fait bouillir du tartre avec de la craie, en décomposant le produit en présence d'acide sulfurique.

L'AT est un produit d'origine naturel, très présent dans les fruits, en particulier dans les ananas, le raisin et la figue. Il est fréquemment utilisé aux industries agro-alimentaires, comme additif alimentaire (E334). Sa consommation en petite quantité ne présente aucun danger sur la santé humaine. Il est utilisé également dans les industries pharmaceutiques, comme excipients, notamment son rôle de stabiliser le pH et comme un anti-oxydant dans les médicaments. Le tableau III.1 regroupe les propriétés de base des acides carboxyliques étudiés.

**Tableau III.1** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide gallique et l'acide tartrique [201-202].

Nom	Structure	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Point de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau à 20 °C (g.L <sup>-1</sup> )	Equilibre de protonation
AG		188,03	210	11,9	4,26
AT		150,09	206	1394	pK <sub>a1</sub> = 3,03 pK <sub>a2</sub> = 4,45

Les spectres d'absorption UV-visible des acides gallique (0,2 mM) et tartrique (1 mM) à pH neutre sont présentés sur la figure III.2. Ils montrent clairement que ces produits sont caractérisés par une forte absorbance dans le domaine UV avec une bande caractéristique de l'AG qui se situe à 260 nm. Cependant, en s'approchant du visible l'absorption de ces composés diminue considérablement.

**Figure III.2** : Spectres UV-Visible des acides : (a) Gallique, (b) Tartrique.

### III.2. Processus de chélation des complexes organiques

Pour effectuer une chélation correcte de métaux transitoire, il est important de définir certains paramètres qui contrôlent le processus de formation des complexes, notamment l'état d'oxydation des ions métalliques (Fe<sup>3+</sup> et Cu<sup>2+</sup>), le pH de la solution, le rapport molaire Métal:Ligand (M:L) ainsi que la constante de stabilité [94]. La probabilité de formation des complexes est liée

fortement à cette dernière qui s'exprime en  $\log \beta$ . Elle est directement proportionnelle à la force de la liaison entre le métal et le ligand.

### III.3. Caractérisation des complexes $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG et $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT à pH neutre

#### III.3.1. Propriété spectrale des complexes organiques de fer (III) et de cuivre (II)

Pour mettre en évidence le rôle des complexes organométalliques, synthétisés au cours de ce travail, dans la dégradation de deux polluants pharmaceutiques de classes thérapeutiques différentes (l'ibuprofène (IBP) et le propranolol (PRO)), la spectroscopie UV-vis a été utilisée pour étudier les propriétés de base de ces composés.

En solution aqueuse, les complexes organiques synthétisés de fer et de cuivre à leurs pH libres ( $\text{pH}_{\text{Fe-AG}} = 2,66$  et  $\text{pH}_{\text{Cu-AT}} = 3,08$ ) sont de couleur bleu foncé et transparent respectivement. Les spectres d'absorption UV-visible de l'acide gallique (AG), l'acide tartrique (AT), le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et les complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT à  $\text{pH} = 7,0$  ont été présentés dans la figure III.3.

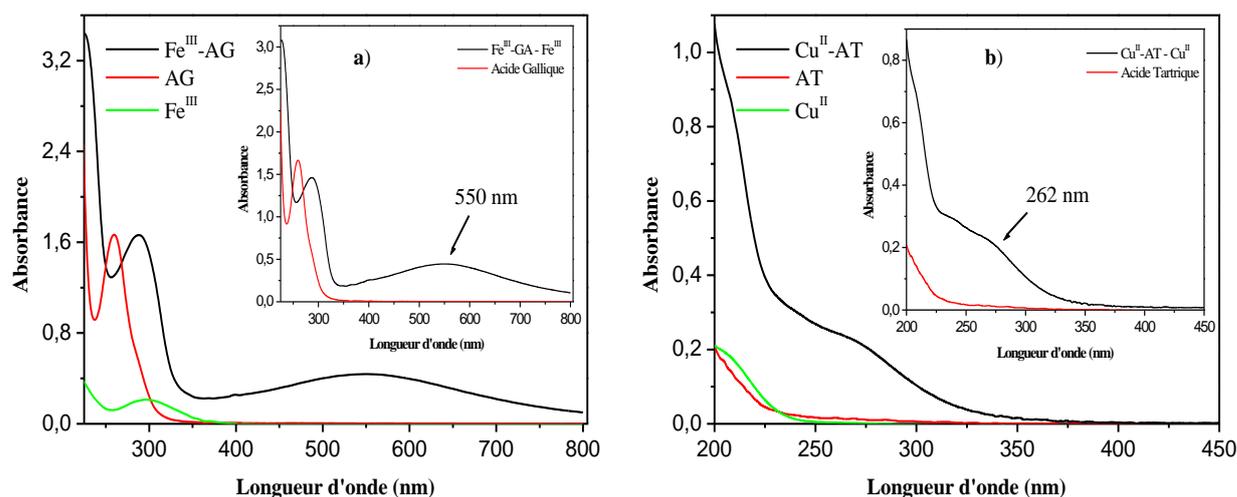
Puisque l'AG porte le groupe galloyle, il a été rapporté qu'il a la capacité de former un complexe en présence du fer avec une constante de liaison de  $4,78 \text{ M}^{-1}$  [203]. En effet, des résultats similaires ont été observés dans notre analyse par spectroscopie UV-Visible.

En absence du Fe, l'AG (0,2 mM) à  $\text{pH} = 7,0$  est caractérisé par une seule bande d'absorption intense située à 260 nm. Cependant, l'addition d'un petit volume d'une solution concentrée du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à une solution de l'AG provoque un déplacement bathochrome de cette bande. En effet, une couleur bleu foncé apparaît, attribuant à la formation d'un complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG à  $\text{pH}$  libre = 2,66. De plus, lorsque le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG est ajusté à un  $\text{pH}$  neutre par NaOH (1,0 M), une couleur violette intense et profonde a été observée avec l'apparition d'une nouvelle bande très large dans la région visible.

Le spectre UV-visible du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG montré dans la figure III.3.a illustre la présence de deux bandes caractéristiques indiquant la formation de ce complexe à  $\text{pH} 7,0$ . En effet, la bande la plus intense absorbe dans le domaine UV avec  $\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ nm}$ , tandis que la seconde absorbe dans l'intervalle de «500-600 nm» avec un maximum d'absorption vers 550 nm. La figure III.3.b en insertion montre que la structure de l'AG est complètement modifiée confortant ainsi l'hypothèse de la formation du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG à  $\text{pH}$  neutre dans le mélange.

Bien que l'acide tartrique (AT) soit largement utilisé comme agent complexant en chimie analytique, les connaissances sur la structure stoichiométrique et la stabilité de ces complexes sont plutôt rares. Cependant, la figure III.3.b en insertion montre que le spectre d'absorption UV-Visible de la différence [ $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT -  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ] d'une solution aqueuse contenant de l'AT et le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à  $\text{pH}$  neutre, diffèrent notablement de celui de l'acide seul au même  $\text{pH}$ .

Une bande caractéristique a été observée dans le domaine UV avec  $\lambda_{\max} = 262$  nm mettant en évidence une complexation entre le métal ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) et le ligand (AT). On note en même temps une augmentation appréciable de l'absorbance sur tout le domaine Ultra-violet. Les bandes entre 250 et 300 nm sont dues à des transitions de transfert de charge dans les complexes métalliques [204] qui est absent dans le cas du ligand. Le changement important de l'allure du spectre est une indication claire de la formation d'un complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT.



**Figure III.3 :** Spectres UV-Visible :

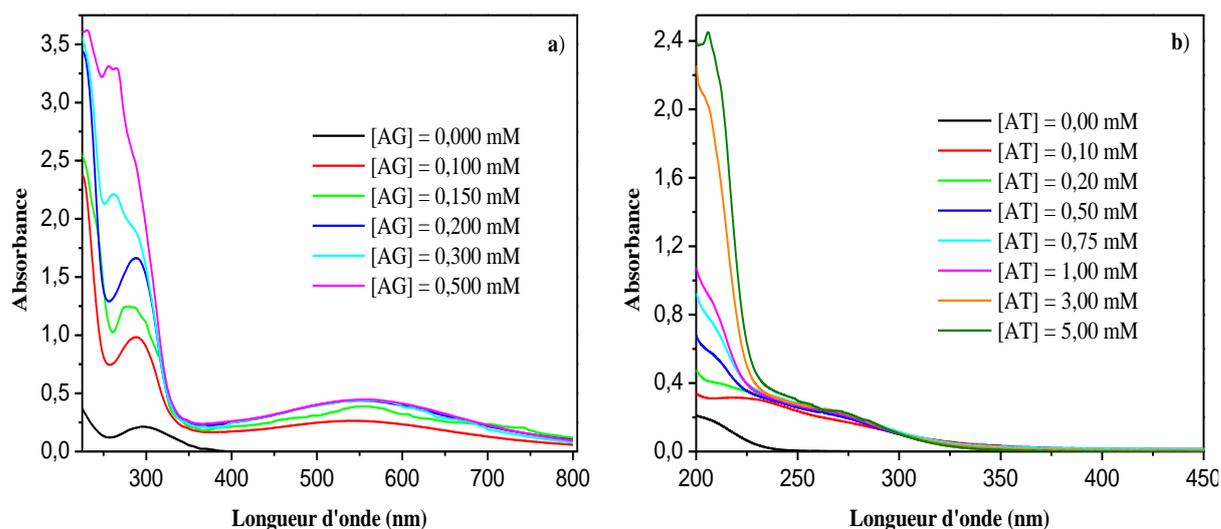
a)- AG (0,2 mM),  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (0,1 mM) et le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG (0,1 mM ; 0,2 mM),  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ .

b)- AT (1 mM),  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (0,1 mM) et le complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT (0,1 mM ; 1 mM),  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ .

*Insertion :* Spectre d'absorption UV-Visible de la différence [Complexe – Métal],  $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ .

### III.3.2. Rapport molaire des complexes carboxylates de fer (III) et de cuivre (II)

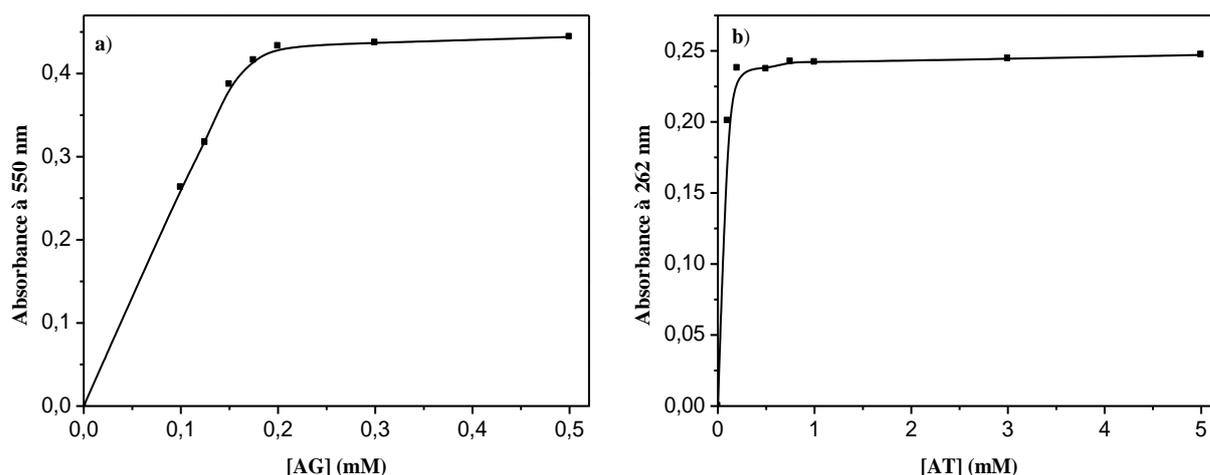
La composition stœchiométrique des complexes carboxyliques formés par les métaux de transition ( $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) et les ligands (AG et AT) a été évaluée en utilisant la méthode de saturation décrite par **Kavlak. S et al.** (2004) [205] qui consiste à tester une série de chélates de métaux. En effet, des mélanges métal-ligand ont été préparés en maintenant la concentration de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  constante à 0,1 mM et en variant la concentration des acides par augmentation de 0 à 5 mM. Les solutions ont été laissées sous agitation pour permettre la formation des deux complexes, puis le pH a été ajusté à des valeurs neutres ( $\text{pH} = 7,0$ ). A la fin le mélange est complété par l'ajout d'eau ultra-pure au volume désiré qui correspond à la concentration du complexe voulu. La figure III.4 présente les spectres d'absorption UV-Visible des mélanges des acides carboxyliques et les métaux de transition dans des solutions aqueuses neutres.



**Figure III.4 :** Spectres d'absorption UV-Visible à pH neutre des mélanges :

(a)  $Fe^{III}$ , AG, (b)  $Cu^{II}$ , AT en solution aqueuse,  $[Fe^{III}] = [Cu^{II}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $pH = 7 \pm 0,1$ .

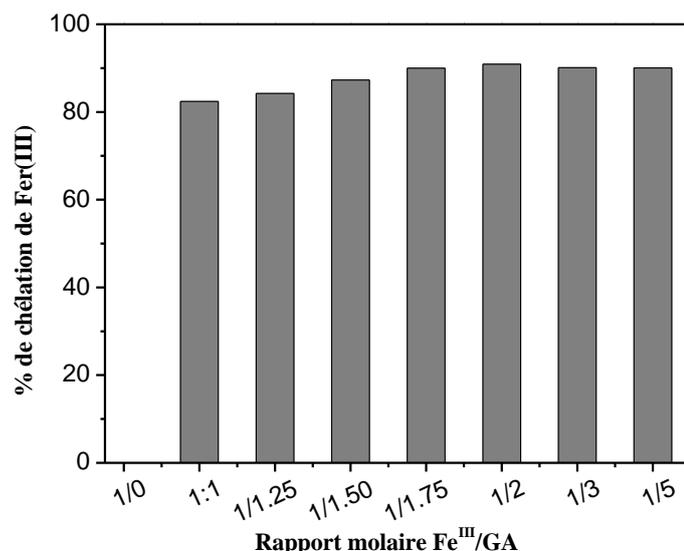
Nous avons suivi la formation des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT en utilisant l'analyse par spectrophotométrie UV-visible. L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration de l'AG et l'AT respectivement sont résumés dans la figure III.5. Les longueurs d'ondes 550 nm et 262 nm ont été choisies comme absorbances caractéristiques des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT respectivement. Les fractions organiques n'absorbent plus à ces longueurs d'ondes ainsi que le  $Fe^{III}$  et le  $Cu^{II}$  se trouvent sous forme de précipité d'hydroxyde de  $Fe(OH)_3$  et de  $Cu(OH)_2$  à pH 7,0. De plus, l'apparition d'un plateau dans le mélange Métal-Ligand démontre la formation des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT et l'absorbance est devenue stable lorsque la concentration en acide a atteint environ 0,2 mM pour l'AG et 1 mM pour l'AT. Nous pouvons conclure que le  $Fe^{III}$  et le  $Cu^{II}$  étaient totalement complexés par les acides AG et AT avec une stoechiométrie M:L de 1:2 et 1:10 des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT à pH neutre respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature [94, 106, 196, 206].



**Figure III.5 :** Courbe de saturation des complexes : (a)  $Fe^{III}$ -AG, (b)  $Cu^{II}$ -AT,  $[Fe^{III}] = [Cu^{II}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $pH = 7 \pm 0,1$ .

Afin de confirmer la stœchiométrie du complexe  $Fe^{III}$ -AG, une seconde méthode par le dosage des ions ferriques a été également effectuée. Cependant, nous n'avons pas pu étudier le complexe  $Cu^{II}$ -AT en raison de manque de moyen et de produit de dosage de  $Cu^I$ . En effet, le fer se trouve généralement sous deux formes dans les solutions caractérisées par le rapport molaire Fe:L. La forme chélatée soluble est présente en quantités importantes, tandis que le fer libre non complexé est présent sous forme de précipité. La forme chélatée soluble peut être mesurée par la méthode spectrophotométrique à la phénanthroline. Les mesures de la teneur totale en fer ont été effectuées après filtration à l'aide de seringues filtrantes dont la taille des pores est de 0,45  $\mu\text{m}$  afin d'éviter les erreurs de mesure de la fraction précipitée.

La teneur en fer total a été mesurée après l'ajout d'acide ascorbique (0,15 mM), qui a été utilisé comme agent réducteur pour assurer la réduction totale du fer ferrique. Cette concentration a été déterminée après avoir testé plusieurs valeurs allant de 0,025 à 0,5 mM permettant d'obtenir la réduction totale du fer ferrique (voir partie II.5.2). Les résultats expérimentaux présentés dans la figure III.6 ont confirmé que le rapport stœchiométrique 1:2 de  $Fe^{III}$ :GA est suffisant pour obtenir une complexation presque total avec 90,9% de  $Fe^{III}$  chélaté à pH neutre en solution aqueuse.



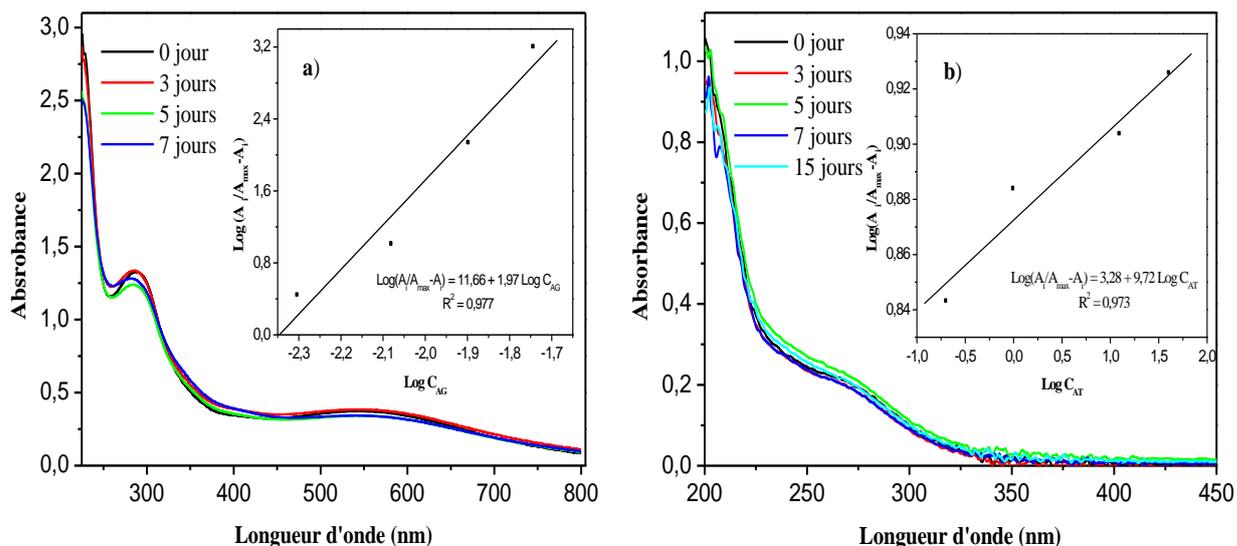
**Figure III.6 :** Pourcentage de fer chélaté formé avec plusieurs ratios molaires testés de  $Fe^{III}:GA$ ,  $pH = 7 \pm 0,1$ .

### III.3.3. Stabilité conférée des complexes organiques de fer et de cuivre

La surveillance de la stabilité des complexes de  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT à pH neutre est indispensable afin d'assurer leurs formations lorsque les ions concurrents sont présents au cours de la réaction de dégradation des polluants pendant le traitement. Pour réaliser cette étude, une solution aqueuse contenant (0,1 mM - 1 mM) de  $Cu^{II}$ -AT a été maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant deux semaines. Tandis que le complexe  $Fe^{III}$ -AG (0,1 mM – 0,2 mM) a été maintenu à une température ambiante pendant une semaine. L'évolution spectrale à différents temps de vieillissement des deux complexes est restée identique durant cette phase montrant ainsi que les complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT sont stables dans nos conditions (Fig III.7). De plus, la constante de stabilité de ces complexes a été calculée en utilisant la relation suivante [207]:

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

Où  $A_i$  est l'absorbance correspondante pour les rapports molaires testés,  $A_{\max}$  est l'absorbance maximale des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT à 550 nm et 262 nm respectivement.  $\beta$  est la constante de stabilité et  $C_L$  est la concentration des ligands (AG et AT) correspondant à chaque  $A_i$ . Les résultats sont obtenus à partir des figures en insertion et regroupés dans le tableau III.2.



**Figure III.7 :** Evolution du spectre UV-Visible des complexes :

(a) Fe<sup>III</sup>-AG (0,1 mM–0,2 mM), (b) Cu<sup>II</sup>-AT (0,1 mM–1 mM) en fonction du temps  
à pH neutre en solution aqueuse.

**Insertion :** Constante de stabilité des complexes carboxyliques de fer et de cuivre à pH neutre.

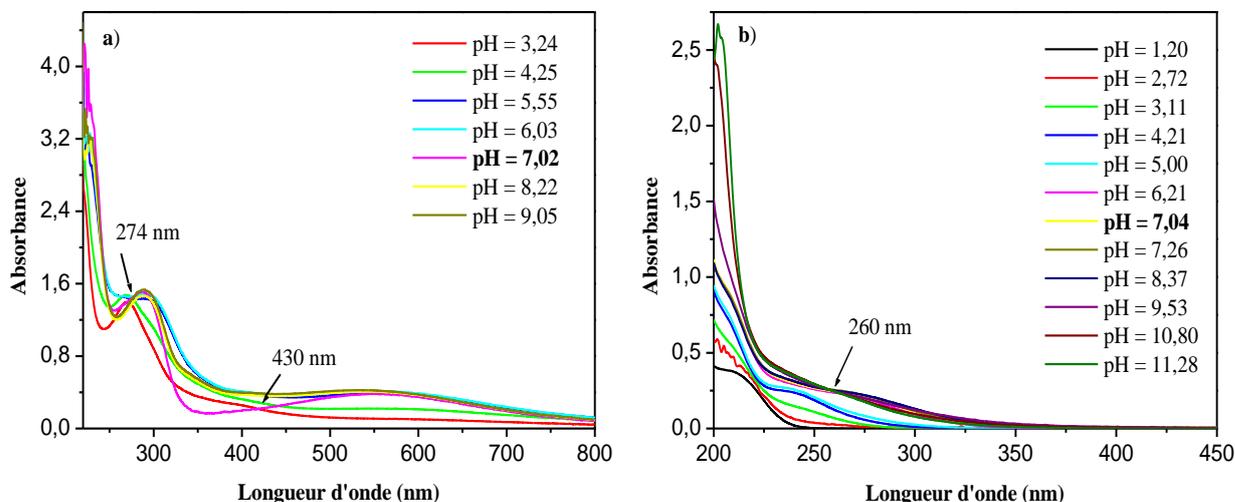
**Tableau III.2 :** La stœchiométrie et la constante de stabilité des complexes organiques de fer et de cuivre.

Complexe	Fe <sup>III</sup> -AG	Cu <sup>II</sup> -AT
stœchiométrie M:L	1:2	1:10
% de chélation	90,9 %	-
Log β expérimentale	11,66	3,28
Log β théorique	11,4 ± 0,1 [104]	3,20 [208]

### III.3.4. Comportement des complexes organiques de fer et de cuivre en fonction du pH

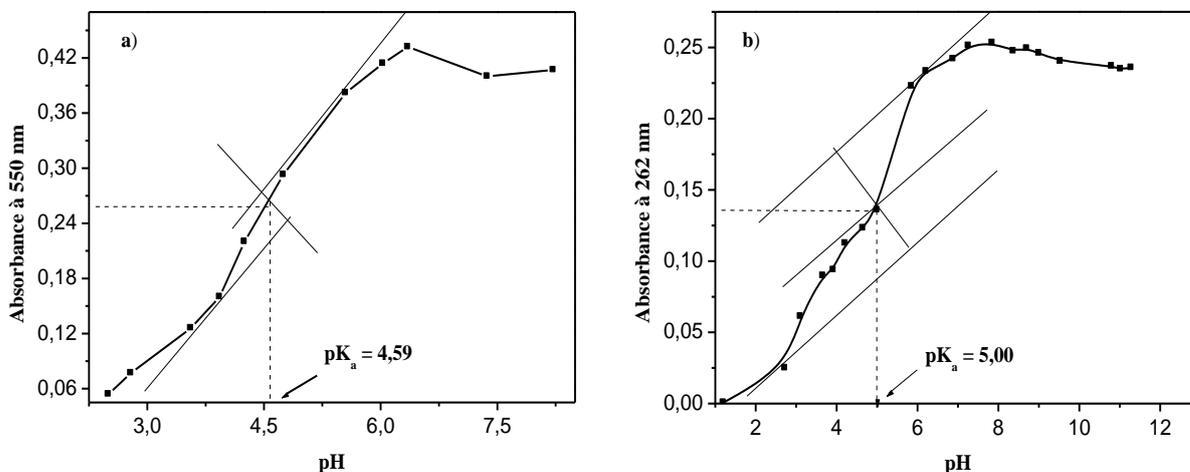
Le pH joue un rôle important sur la spéciation et par conséquent sur la stabilité des complexes Fe<sup>III</sup>-AG et Cu<sup>II</sup>-AT. En effet, les espèces ont des réactivités différentes et influent directement les procédés catalytiques d'oxydation. Les expériences du comportement des complexes organiques en fonction du pH ont été réalisées afin de déterminer l'influence du pH du milieu réactionnel sur l'efficacité du processus catalytique de dégradation. Comme le montre la figure III.8, les spectres d'absorption UV-Visible des complexes Fe<sup>III</sup>-AG (0,1 mM - 0,2 mM) et Cu<sup>II</sup>-AT (0,1 mM - 1 mM) changent en fonction de la modification de la valeur du pH. En effet, une augmentation de l'absorption dans le domaine UV a été observée lorsque le pH augmente pour les deux complexes. Cependant, l'absorbance du complexe Fe<sup>III</sup>-AG est devenue stable dans le domaine visible lorsque les valeurs de pH étaient supérieures à 7,0 (Fig III.8.a). L'apparition de deux points isobestiques

à 274 nm et 430 nm pour le complexe  $Fe^{III}$ -AG et un point isobestique à 260 nm pour le complexe  $Cu^{II}$ -AT est en faveur d'une transformation chimique compromettant la spéciation de ces complexes.



**Figure III.8 :** Evolution spectrale des complexes : (a)  $Fe^{III}$ -AG (0,1 mM-0,2 mM), (b)  $Cu^{II}$ -AT (0,1 mM-1 mM) à différentes valeurs de pH.

Par la suite, nous avons déterminé le  $pK_a$  des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT en traçant l'absorbance à 550 nm et 260 nm respectivement en fonction du pH.



**Figure III.9 :** Variation de l'absorbance des solutions : (a)  $Fe^{III}$ -AG (0,1 mM-0,2 mM) à 550 nm (b)  $Cu^{II}$ -AT (0,1 mM-1 mM) à 262 nm en fonction du pH.

D'après les résultats reportés sur la figure III.9, les valeurs du  $pK_a$  déterminées graphiquement des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT sont approximativement estimées à 4,59 et 5,00 respectivement.

### III.4. Présentation des molécules étudiées en solution aqueuse

Dans ce travail, deux produits pharmaceutiques de familles thérapeutiques différentes ont été sélectionnées du fait de leur grande utilisation dans la vie quotidienne : l'ibuprofène (IBP) et le propranolol (PRO).

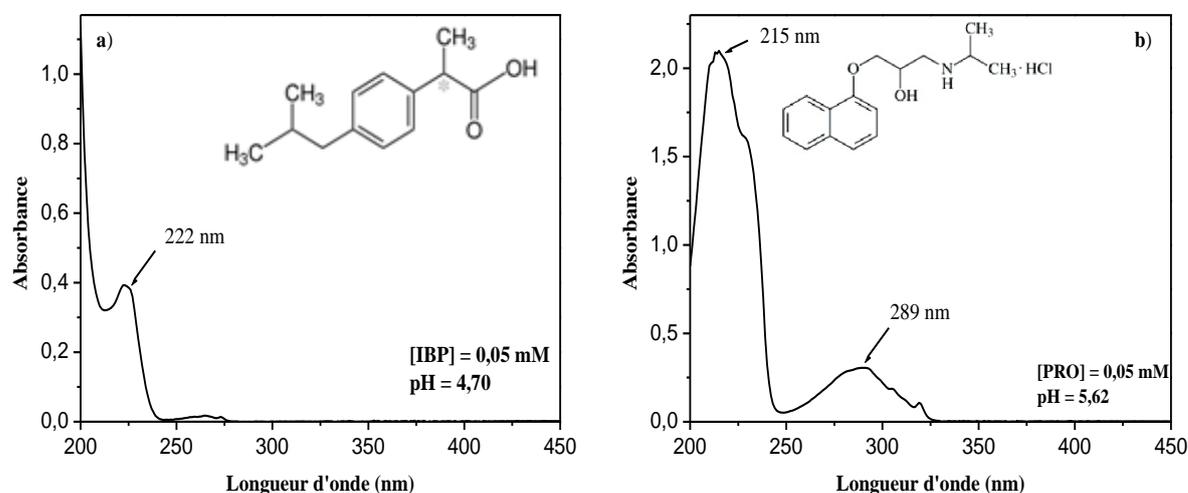
#### III.4.1. Propriétés physico-chimiques de l'IBP et du PRO

Les principales propriétés physiques et chimiques des molécules étudiées ont été déjà évoquées dans le chapitre des techniques expérimentales (voir le tableau II.1).

#### III.4.2. Propriétés spectrales des produits pharmaceutiques étudiés

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés pour les deux molécules. Le choix de leurs concentrations a été pris en compte en fonction de leurs solubilités dans l'eau d'une part ainsi qu'en fonction de leurs détection par CLHP d'autre part.

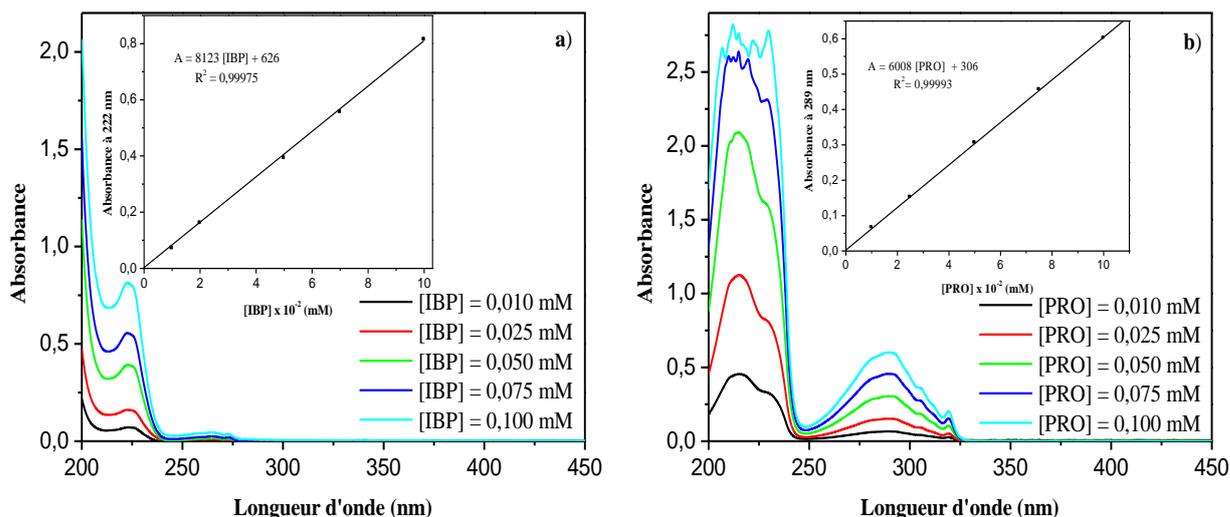
La figure III.10 présente les spectres d'absorption des solutions aqueuses de l'IBP et du PRO en milieu dilué (0,05 mM) à leurs pH libres. Le spectre de l'IBP est caractérisé par la présence d'une seule bande à 222 nm (transition électronique  $\pi-\pi^*$ ). Cependant, le spectre d'absorption du PRO révèle la présence d'une bande puissante située à 215 nm correspondante à la transition du groupement carbonyle  $\pi-\pi^*$  et une seconde avec une faible intensité à 289 nm correspondante à la transition  $n-\pi^*$ .



**Figure III.10 :** Spectre d'absorption UV-Visible de : (a) IBP, (b) PRO,

$$[IBP] = [PRO] = 0,05 \text{ mM}, T = 293 \pm 2 \text{ K}.$$

Les spectres d'absorption des solutions aqueuses contenant de l'IBP et du PRO à différentes concentrations sont présentés dans la figure III.11. Les valeurs expérimentales des coefficients d'extinctions molaires des deux produits pharmaceutiques déterminées à  $\lambda_{\text{max}}$  sont :  $\epsilon_{\text{IBP}} = 8123 \pm 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 222 nm et  $\epsilon_{\text{PRO}} = 6008 \pm 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 289 nm.

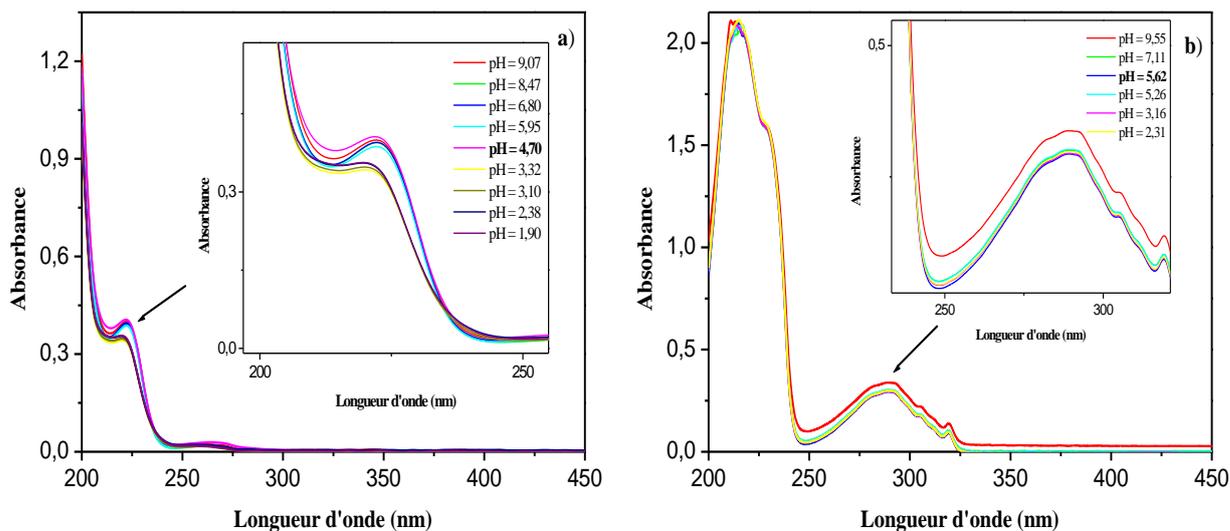


**Figure III.11** : Spectres d'absorption UV-Visible de : (a) IBP, (b) PRO en solution aqueuse à différentes concentrations. *Insertion* : Courbe d'étalonnage.

### III.4.3. Effet du pH sur le comportement de produits pharmaceutiques

Puisque le pH joue un rôle primordial sur la forme ionique et moléculaire des substrats, il est donc important d'étudier son influence pour la suite du travail afin de bien comprendre leurs comportements lors du processus de dégradation. La figure III.12 présente les spectres UV-visible de l'IBP (0,05 mM) et du PRO (0,05 mM) en fonction du pH allant de 1,90 à 9,55. D'après l'allure des spectres de l'IBP on observe un faible déplacement bathochrome suivi d'une légère augmentation dans l'absorbance de la bande principale (222 nm) pour les valeurs de pH supérieures au  $pK_a$  (4,80), la forme anionique est prédominante. Par contre à des pH inférieurs au  $pK_a$ , c'est la forme moléculaire qui prédomine.

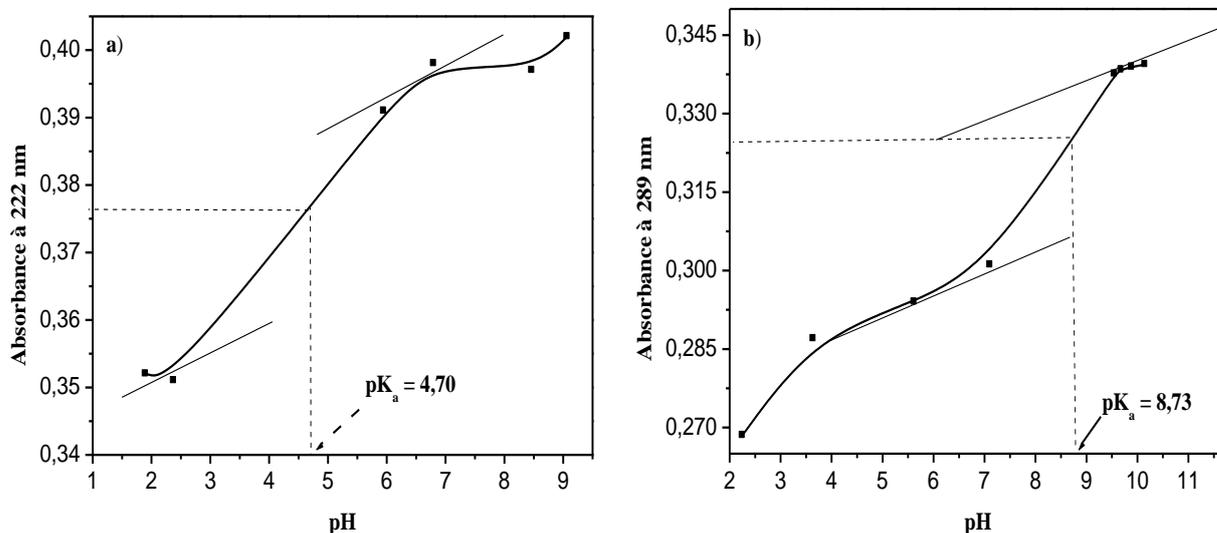
Dans le cas du PRO, aucun changement significatif dans l'allure des spectres n'a été observé. Lorsque le pH du PRO est inférieur au  $pK_a$  ( $pK_a = 9,05$ ), la forme prédominante est la forme moléculaire. Cependant, pour des valeurs de pH supérieures au  $pK_a$ , une faible augmentation dans l'absorbance a été obtenue ainsi la forme anionique qui prédomine.



**Figure III.12 :** Evolution spectrale en fonction du pH : (a) IBP, (b) PRO,

$$[IBP] = [PRO] = 0,05 \text{ mM}, T = 293 \pm 2 \text{ K}.$$

Par la suite, nous avons tracé la variation de l'absorbance de l'IBP et du PRO à 222 nm et à 289 nm respectivement en fonction du pH. D'après la figure III.13, les valeurs expérimentales déterminées graphiquement du  $pK_a$  sont les suivants :  $pK_a$  (IBP) = 4,70 et  $pK_a$  (PRO) = 8,73. Ce résultat est en parfait accord avec celui donné par la littérature avec leurs  $pK_a$  théoriques qui égalent à 4,80 et 9,05 pour l'IBP et le PRO respectivement [180-181].



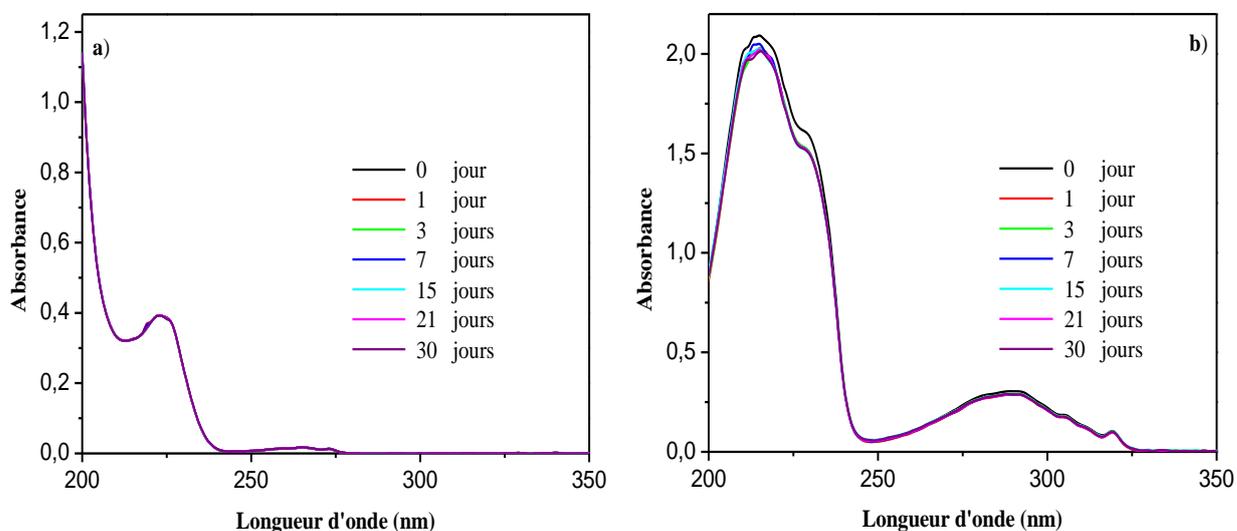
**Figure III.13 :** Variation de l'absorbance en fonction du pH de produits pharmaceutiques :

$$(a) \text{ IBP, } (b) \text{ PRO, } [IBP] = [PRO] = 0,05 \text{ mM}, T = 293 \pm 2 \text{ K}.$$

#### III.4.4. Stabilité des produits pharmaceutiques

Le suivi des spectres d'absorption UV-Visible des solutions aqueuses de l'IBP et du PRO seul à une concentration de 0,05 mM et à leurs pH libres (4,70 et 5,62 respectivement) à l'obscurité

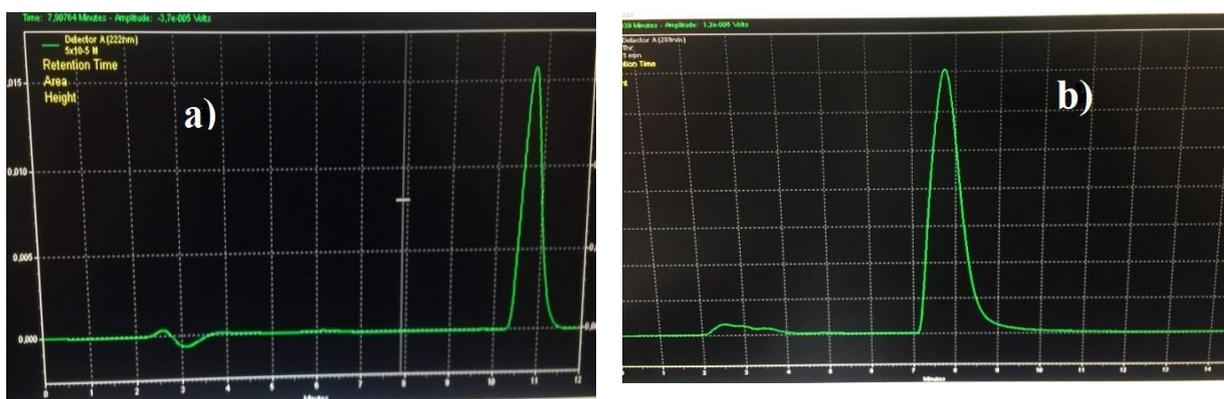
et à température ambiante pendant 1 mois a montré qu'aucune dégradation n'a été observée (Fig III.14). La concentration de la solution reste relativement constante ; donc les solutions de l'IBP et du PRO sont thermiquement stables.



**Figure III.14 :** Evolution spectrale des solutions aqueuses de : (a) IBP,  $pH_{libre} = 4,70$   
 (b) PRO,  $pH_{libre} = 5,62$  à  $25^{\circ}C$  pendant 1 mois,  $[IBP] = [PRO] = 0,05$  mM.

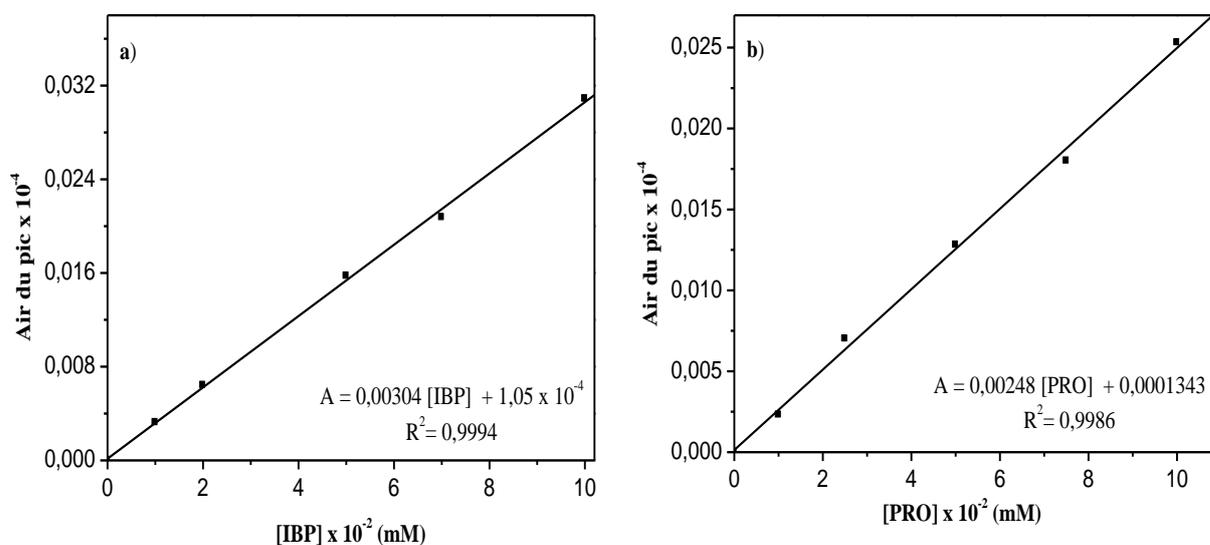
### III.4.5. Caractérisation par CLHP

L'analyse des substrats par chromatographie liquide a été réalisée en fixant des conditions d'élution propre à nos substrats. Les phases utilisées sont des mélanges de 40/60 et 75/25 (v/v) d'eau acidifiée avec 0,01% d'AA/acétonitrile pour l'IBP et PRO respectivement. La longueur d'onde de détection est de 222 nm pour l'IBP et 289 nm pour PRO. Le débit est de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Sur les chromatogrammes de la figure III.15, les substrats sont bien intégrés ; sortent sous forme d'un seul pic à un temps de rétention de 10,7 minutes pour l'IBP et de 7,9 minutes pour le PRO.



**Figure III.15 :** Chromatogrammes des solutions de 0,05 mM de : (a) IBP,  $pH_{libre} = 4,70$ ,  $\lambda_{max} = 222$  nm, phase : Eau/ACN (40/60), (b) PRO,  $pH_{libre} = 5,62$ ,  $\lambda_{max} = 289$  nm, phase : Eau/ACN (75/25) à  $T$  ambiante ( $293 \pm 2$  K) et un débit =  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Un étalonnage de ces produits a été réalisé en traçant la surface du pic en fonction de différentes concentrations connues (Fig III.16).



**Figure III. 16 :** Courbe d'étalonnage de : (a) IBP,  $pH_{libre} = 4,70$ ,  $\lambda_{detection} = 222 \text{ nm}$ ,  
(b) PRO,  $pH_{libre} = 5,62$ ,  $\lambda_{detection} = 289 \text{ nm}$ .

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé deux types de complexes dans un milieu neutre, à base de deux métaux de transition ( $Fe^{III}$  et  $Cu^{II}$ ) en présence de deux différentes familles d'acides organiques, dans lequel le premier est un acide en cycle aromatique (AG) tandis que le second est en chaîne aliphatique (AT). La caractérisation de ces complexes carboxyliques ( $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT) a été effectuée par spectrophotométrie. Dans nos conditions expérimentales, nous avons démontré que le  $Fe^{III}$  peut être complexé, presque totalement, par l'acide gallique avec une stœchiométrie de M:L ( $Fe^{III}$ :AG) de 1:2, plus de 90,9% de fer chélaté a été obtenu avec une constante de stabilité calculé  $\log\beta = 11,66$ . Pour le second complexe, l'acide tartrique forme un complexe en présence de  $Cu^{II}$  avec un rapport molaire M:L ( $Cu^{II}$ :AT) de 1:10 et une constante de stabilité vallant  $\log\beta = 3,28$ . Les complexes synthétisés révèlent une bonne stabilité en solution aqueuse dans nos conditions expérimentales. Les valeurs du  $pK_a$  des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT ont été déterminés expérimentalement et égales à 4,59 et 5,00 respectivement.

Dans une seconde étape, les produits pharmaceutiques sélectionnés dans ce travail ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-Visible ainsi que par les analyses chromatographiques liquide à haut performance. L'étude de la stabilité de l'IBP et du PRO est indispensable dans cette étude afin de quantifier le pourcentage exacte du processus de dégradation lors d'initiation de la réaction d'oxydation en activant les complexes synthétisés par

les différents oxydants ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS). Les résultats ont montré que ces substrats en solution aqueuse présentent une parfaite stabilité à l'obscurité et à température ambiante. Une bonne corrélation de valeurs du  $\text{pK}_a$  expérimentales de l'IBP et le PRO (4,70 et 8,73 respectivement) et théoriques (4,80 et 9,05 respectivement) a été obtenue pour les deux substrats.

# CHAPITRE IV

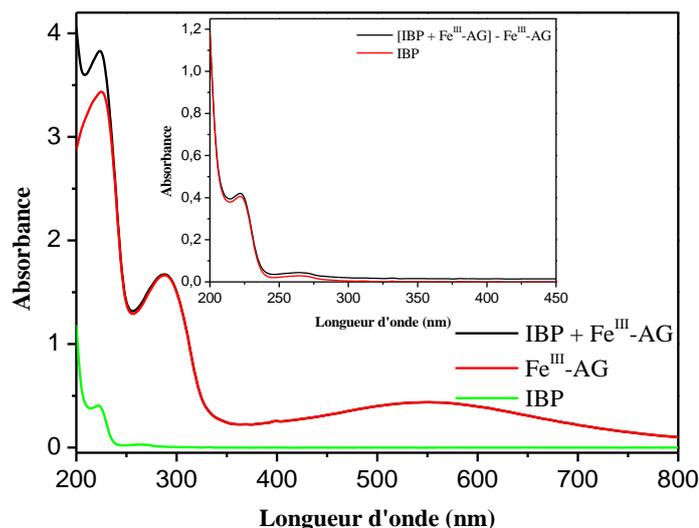
## DEGRADATION CATALYTIQUE DE L'IBUPROFEN PAR DIFFÉRENTS POAs

## **Chapitre IV. Dégradation catalytique de l'ibuprofène par différents POAs en solution aqueuse neutre**

Dans cette partie, l'ibuprofène (IBP) a été utilisé comme un polluant modèle au cours de cette étude en raison de sa présence éventuelle en quantité importante dans l'environnement aquatique avec des concentrations comprises, par exemple, entre 12,13 et 373,11  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans les eaux usées de Séville, en Espagne [209]. Nous avons donc suivi sa dégradation en présence de différents oxydants tels que le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS en solution aqueuse en présence d'un métal de transition. Afin de réaliser le système métal-oxydant dans des conditions naturelles de pH, nous avons complexé le métal par un ligand naturel, non toxique et coexistant dans l'environnement aquatique pour empêcher sa précipitation. Les expériences ont été effectuées en absence de la lumière. Différents paramètres ont été examinés tels que la concentration en complexe, en oxydants et en substrat. Le pH initial de la solution, le rapport molaire M:L du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG ainsi que de l'oxygène ont été également étudiés.

### **IV.1. Etude du mélange $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/IBP**

Pour mettre en évidence le rôle du système catalytique  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/oxydant à  $\text{pH} = 7,0$  dans la dégradation de l'IBP, nous avons tout d'abord vu l'interaction entre le complexe et le substrat afin de bien comprendre le mécanisme réactionnel au cours de la réaction de dégradation. Le spectre UV-Visible de la figure IV.1 en insertion montre clairement l'absence d'interaction complexe-substrat. La quantification de la disparition de l'IBP par CLHP a confirmé l'absence de réaction à l'obscurité et à température ambiante en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG durant la période d'étude. De plus, nous avons également obtenu le même résultat lors de l'étude de l'interaction du ligand (AG) et le substrat et aucune complexation n'a été observée d'IBP-AG.



**Figure IV.1 :** Spectre UV-Visible de : l'IBP (0,05 mM), le complexe  $Fe^{III}$ -AG (0,1 mM) et le mélange IBP/ $Fe^{III}$ -AG (0,05 mM ; 0,1mM),  $pH = 7 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

**Insertion :** Spectre d'absorption UV-Visible de la différence [Mélange – Complexe],  
 $pH = 7 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

## IV.2. Oxydation chimique de l'IBP en présence de $H_2O_2$ induite par le complexe $Fe^{III}$ -AG à pH neutre en solution aqueuse

### IV.2.1. Etude comparative de la dégradation de l'IBP par le procédé $Fe^{III}/H_2O_2$ (pH 3,0) et $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$ (pH 7,0)

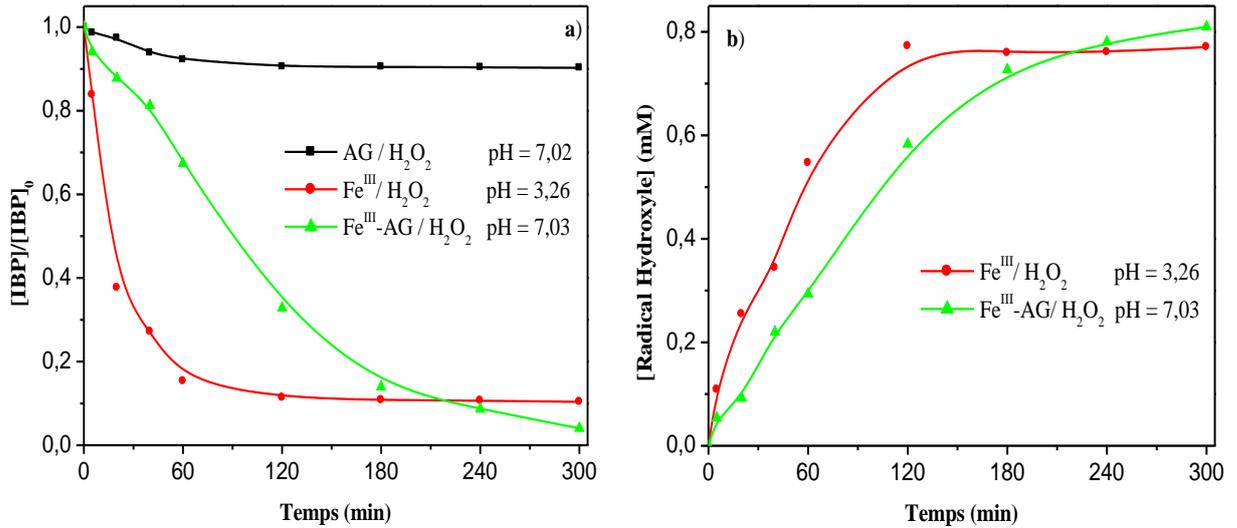
Les espèces ferreuses jouent un rôle clé dans le taux global de décomposition de  $H_2O_2$  et par conséquent dans la dégradation des polluants organiques présents dans les milieux aquatiques par des réactions de type Fenton-like car la décomposition de  $H_2O_2$  par  $Fe^{II}/Fe^{III}$  représente la source unique de radicaux hydroxyle  $\cdot OH$ .

Généralement, la littérature a montré que l'ajout d'un agent complexant seul à l'obscurité n'influe pas de manière significative sur le processus de dégradation des polluants organiques dans l'eau. Cela est en bon accord avec nos résultats présentés sur la figure IV.2.a. En effet, une disparition négligeable de 9,23% de l'IBP a été obtenue en utilisant le système AG/ $H_2O_2$ . Cette disparition peut être due à l'oxydation de l'IBP par le  $H_2O_2$ .

Étant donné la plus grande capacité de complexation de l'AG, il est nécessaire de clarifier son rôle dans le système Fenton-like. La figure IV.2.a présente une comparaison entre deux systèmes différents de dégradation de l'IBP en utilisant le processus  $Fe^{III}/H_2O_2$  en présence et en absence de l'AG dans des milieux neutre et acide (pH 7,0 et pH 3,0) respectivement.

Il s'avère que la cinétique de la réaction dans le système classique de Fenton-like avec 0,1 mM de  $Fe^{III}$  à pH acide est différente de celle du système Fenton-like modifié avec 0,1 mM du complexe  $Fe^{III}$ -AG à pH 7,0.

Dans le procédé de Fenton-like classique, l'IBP se dégrade rapidement dans les premiers temps atteignant une élimination maximale de 84,68% après 1 heure de réaction, puis elle ralentit dans la seconde phase. Cependant, en présence du complexe  $Fe^{III}$ -AG, une efficacité plus élevée avec une disparition de 95,96% a été obtenue après 5 heures de réaction.



**Figure IV.2 :** (a) Comparaison de la dégradation de l'IBP (0,05 mM) par le procédé Fenton-like classique à pH = 3,0 et le Fenton-like modifié à pH = 7,0 ± 0,1,  $[Fe^{III}] = [Fe^{III}\text{-AG}] = 0,1$  mM,  $[H_2O_2] = 5$  mM,  $T = 293 \pm 2$  K, (b) Formation de radicaux hydroxyle en fonction du temps.

La différence de vitesse d'oxydation de l'IBP entre les deux processus peut être expliquée par la forte réactivité des espèces ferreuses à pH 3,0. En outre, dans le cas du système Fenton-like modifié, les radicaux  $\cdot OH$  jouent un double rôle en oxydant l'AG dans le complexe et l'IBP ensemble. Les constantes de vitesse de réaction de ces espèces et des radicaux  $\cdot OH$  ont été estimées à  $K_{AG/HO\cdot} = 11 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  et  $K_{IBP/HO\cdot} = 3,11 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [179, 210]. Ceci est en accord avec les résultats rapportés par **Christoforidis et al.** [211] indiquant que les produits intermédiaires de l'oxydation d'AG dans le complexe avec le système de Fenton améliorent l'efficacité de dégradation du polluant. De plus, la figure IV.2.b indique que la formation de radicaux  $\cdot OH$  dans le procédé de Fenton-like classique s'est déroulée en deux phases dans lesquelles les  $\cdot OH$  se forment rapidement au début de la réaction pour atteindre un maximum de 0,77 mM après 2 heures de réaction. Dans la deuxième phase, la concentration de radicaux  $\cdot OH$  est pratiquement constante ; ceci est dû à la décomposition du peroxyde d'hydrogène par le réactif

de Fenton en conduisant à la réduction du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (voir Eq. I.2). Bien que la vitesse de formation de radicaux hydroxyle soit lente dans le procédé Fenton-like modifié, les radicaux  $\cdot\text{OH}$  continuent de se former de manière significative pendant l'élimination de l'IBP pour atteindre un maximum de 0,81 mM après 5 heures de réaction. Comme mentionné ci-dessus dans les constantes de vitesse de réaction, l'AG seul ne forme pas seulement un complexe avec le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et empêche sa précipitation, mais accélère également la réduction du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  pour promouvoir la formation des  $\cdot\text{OH}$  [107]. Cette expérience confirme que les complexes organiques de fer(III) offrent la possibilité à la réaction de Fenton-like d'opérer à des pH convenables à l'environnement.

#### **IV.2.2. Elimination de l'IBP par le système Fenton-like modifié à pH neutre en solution aqueuse**

Comme nous avons déjà mentionné dans le premier chapitre, l'IBP est un produit résistant aux traitements conventionnels ainsi qu'il existe en quantité importante presque dans tous les compartiments environnementaux. Pour évaluer l'influence du système étudié sur l'élimination de l'IBP, il est nécessaire d'optimiser les paramètres expérimentaux.

##### **IV.2.2.1. Etude paramétrique**

Plusieurs facteurs ont une influence sur la réaction catalytique d'oxydation en incluant : l'influence du pH du milieu réactionnel, du rapport molaire M:L, de la concentration en complexe, en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en substrat, ont tous été étudiés.

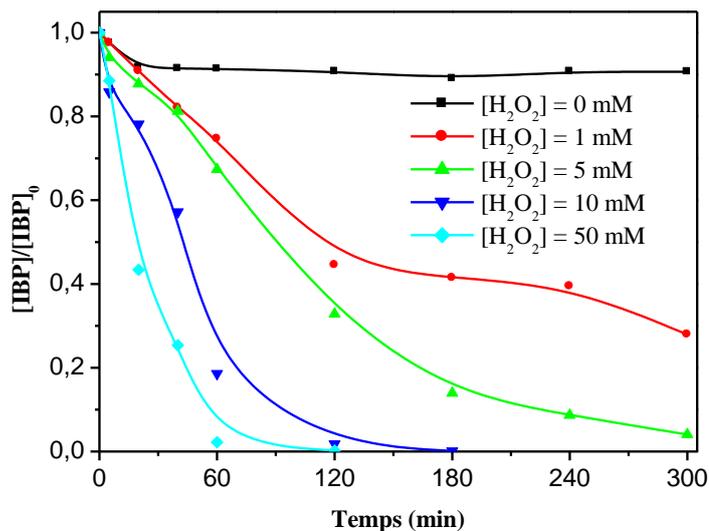
##### **• Effet de la concentration en $\text{H}_2\text{O}_2$**

Afin de clarifier l'influence de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la dégradation de l'IBP ; les expériences ont été réalisées à pH 7,0 et à température ambiante en utilisant des concentrations croissantes allant de 1 à 50 mM en présence de 0,1 mM du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG. D'après les résultats de la figure IV.3, dans le cas de l'absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , aucune élimination de l'IBP n'a été observée. Cela est mentionnée et expliquée dans la partie précédente (partie IV.1) du faite qu'il n'y a aucune interaction entre l'IBP et le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG.

Cependant, en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la vitesse d'oxydation de l'IBP est proportionnelle à l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène. En effet, l'efficacité de dégradation de l'IBP a augmenté rapidement de 55,48% à 99,78% avec l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1 à 50 mM après 2 heures de réaction.

En outre, la constante de vitesse  $k$  a été estimée à  $6,65 \times 10^{-3}$  jusqu'à  $5,35 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  pour la même gamme de concentration étudiée pendant les mêmes temps de réaction. La constante de réaction obtenue avec 50 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  était huit fois plus élevée que celle obtenue avec 1 mM d'oxydant. De plus, l'augmentation de la vitesse d'élimination de l'IBP est due à la consommation importante

des radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés lors de l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la gamme de concentration étudiée. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les radicaux hydroxyle réagissent plus positivement avec l'IBP qu'avec le peroxyde d'hydrogène. En effet, la constante de réaction de l'IBP avec le  $\cdot\text{OH}$  était plus élevée que celle entre le  $\cdot\text{OH}$  et le  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ils ont été estimés à  $K_{\text{IBP}/\text{HO}\cdot} = 3,11 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  et  $K_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}\cdot} = 2,70 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [72, 179]. L'utilisation de fortes concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à une production importante des radicaux hydroxyle et par conséquent, à une amélioration de l'efficacité d'élimination de l'IBP.



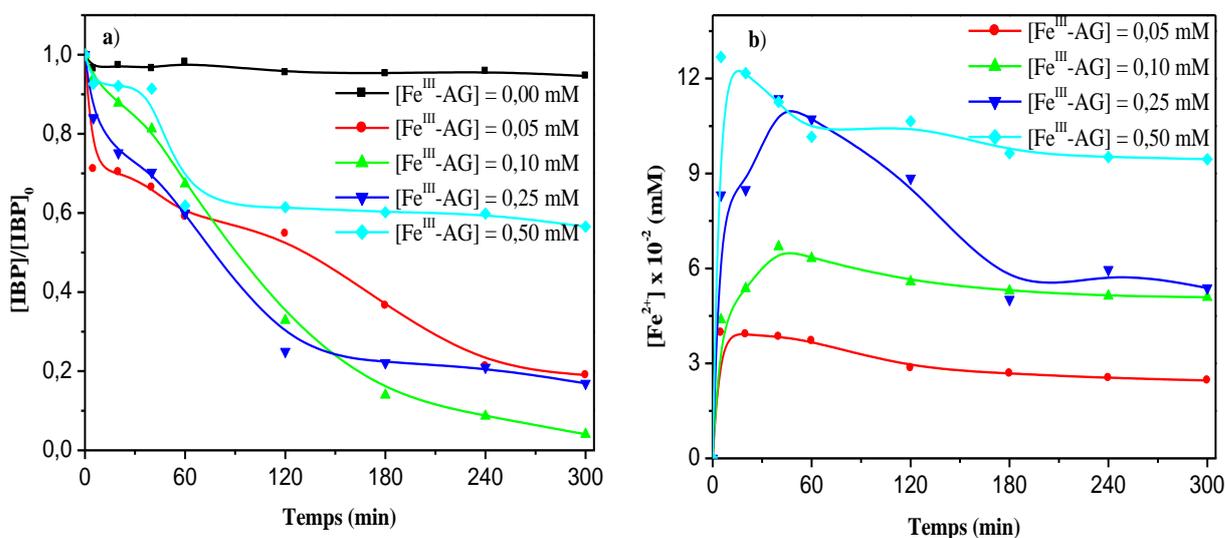
**Figure IV.3 :** Effet de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM) en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  (0,1 mM),  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

• **Effet de la concentration initiale en complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$**

Pour évaluer le rôle du complexe fer(III)-acide gallique, l'effet de sa concentration sur la dégradation de 0,05 mM de l'IBP a été examiné à différentes doses de 0 à 0,5 mM, en utilisant 5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu neutre et à température ambiante. Conformément aux résultats présentés sur la figure IV.4.a, une disparition négligeable du polluant a été observée en absence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$ . Cependant, une grande corrélation a été observée entre la destruction de l'IBP et la présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  dans la gamme de concentration étudiée de 0,05 à 0,1 mM. En effet, l'élimination de l'IBP avec 0,05 mM de  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  a atteint 80,99% après 5 heures de réaction, tandis que 95,96% a été obtenue avec 0,1 mM. Cependant, un ralentissement du processus de dégradation a été observé pour des doses plus élevées.

D'autre part, d'après les résultats présentés par la figure IV.4.b, le fer ferreux formé agit de manière similaire que la réaction d'élimination de l'IBP. En effet, la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est rapide et importante quelle que soit la concentration de départ du complexe. Elle est caractérisée par la

présence d'une phase d'induction où des concentrations significatives importantes sont observées au début de la réaction, ce qui est probablement due au cycle redox du fer. Une deuxième phase est caractérisée par une légère diminution de la teneur en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  lorsque la concentration du complexe se situe dans les valeurs de 0,25 à 0,50 mM comme mentionné dans la figure IV.4.b. De même, la concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le plateau est proportionnelle à la disparition de l'IBP pour la même concentration en complexe. Dans les processus d'oxydation, l'utilisation de fortes concentrations de complexes génère des intermédiaires organiques de faibles poids moléculaires. Ces espèces organiques produites consomment également les radicaux hydroxyle et par conséquent la compétition est plus intense dans les solutions concentrées.



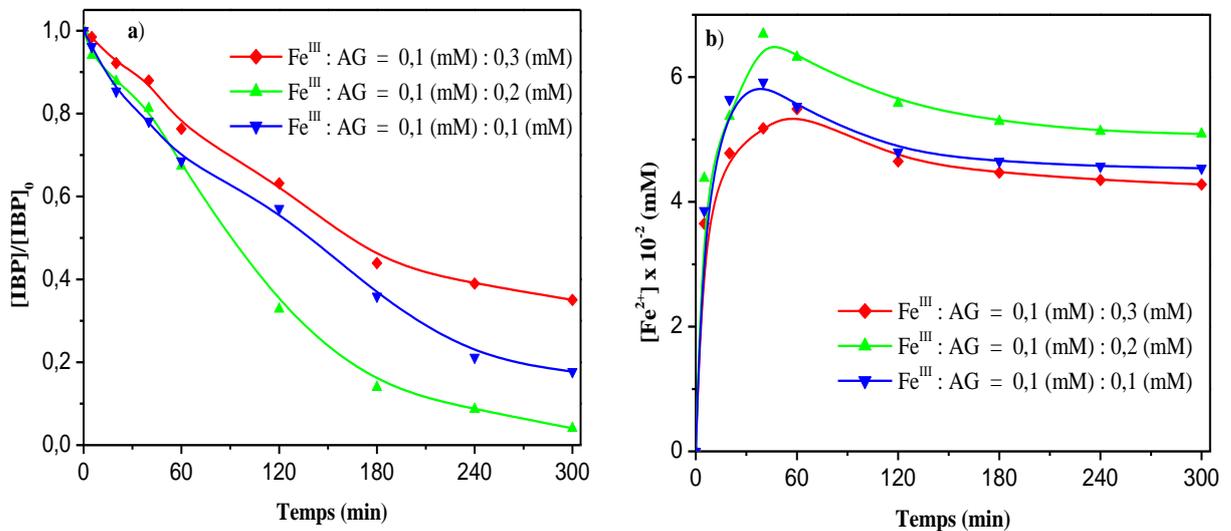
**Figure IV.4 :** (a) Effet de la concentration du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mM),  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K, (b) Formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en fonction du temps.

#### • Effet du rapport molaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$

Le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et l'AG sont les composants fondamentaux dans le processus de dégradation de l'IBP dans les conditions naturelles de pH. Par conséquent, l'étude de leurs rapports molaires ( $\text{M}^{\text{n}+}\text{:L}$ ) est indispensable. Pour cela, des expériences ont été réalisées dans lesquelles les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et IBP ont été maintenues constantes à 5 et 0,05 mM respectivement, tandis que la stœchiométrie du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  ont été variées de 1:1 à 1:3 à pH 7,0 et de température ambiante. La figure IV.5.a montre que la dégradation de l'IBP dépend du rapport molaire  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  et que le rapport optimal  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  a été estimé à 1:2. En outre, l'efficacité d'élimination de l'IBP passe de 82,27% à 95,96% après 5 heures de réaction lorsque le rapport molaire  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  passe de 1:1 à 1:2. Néanmoins, un ralentissement dans le processus d'oxydation a été observé pour le rapport

moléculaire 1:3. Concernant la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , elle était rapide au début de la réaction pour tous les rapports molaires testés d'une part, et proportionnelle aux réactions d'élimination d'IBP d'autre part (Fig IV.5.b).

**Jovanovic. S. V *et al.* [212]** ont trouvé que le rapport molaire  $\text{Fe}^{\text{III}}:\text{AG}$  dans la formation d'un complexe de fer avec l'AG à pH 7,0 était de 1:2. En général, les complexes de fer avec l'AG favorisent la production des radicaux hydroxyle à des faibles concentrations  $\text{Fe}:\text{AG} < 1:2$  en raison de la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et la chélation du fer devient le facteur dominant. Par conséquent, l'élimination du polluant était plus intense pour les rapports 1:1 et 1:2. Cependant, l'utilisation d'un excès d'AG conduit à une inhibition du processus de dégradation car il agit comme un piègeur de radicaux  $\cdot\text{OH}$  en absence du fer [196, 213].

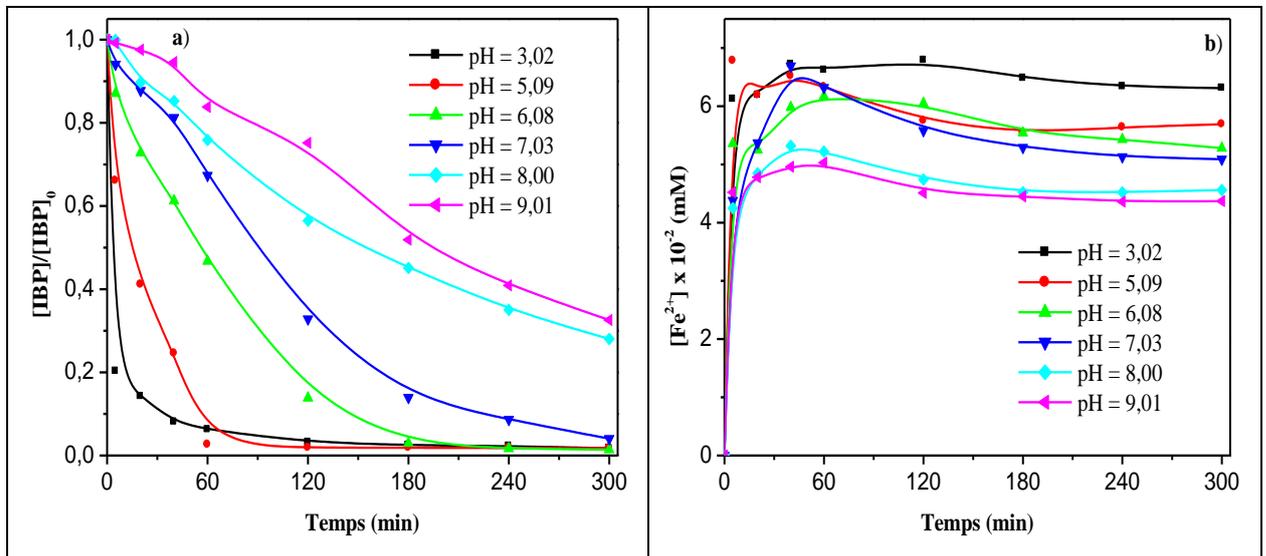


**Figure IV.5 :** (a) Effet du rapport molaire  $\text{Fe}^{\text{III}}:\text{AG}$  sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mM),  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ , (b) Formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en fonction du temps.

#### • Effet du pH initial de la solution

Dans les processus de type Fenton, le pH est un paramètre important dans le traitement des eaux usées. Afin de confirmer l'effet du pH sur la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$ , des solutions aérées ont été réalisées avec un pH initial allant de 3,02 à 9,01 et des concentrations de 5 mM et 0,1 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  respectivement. D'après la figure IV.6.a, il apparaît que le taux d'oxydation de l'IBP est inversement proportionnel à l'augmentation des valeurs de pH initiales des solutions. En effet, le processus de dégradation a été influencé positivement dans le milieu acide et la réaction était optimale à pH 3,02. De ce fait, la dégradation de l'IBP a été significative avec une disparition de 95,96% après 5 heures de réaction à pH 7,03. Cependant, la vitesse de destruction de l'IBP est ralentie à des valeurs de pH basiques.

La formation du  $Fe^{II}$  a été suivie dans les mêmes conditions opératoires. Comme le montre la figure IV.6.b, il apparaît que la cinétique de formation du  $Fe^{II}$  agit de manière similaire à la réaction de destruction et les concentrations en plateau diminuent légèrement avec l'augmentation du pH. En effet, la teneur en  $Fe^{II}$  atteint un maximum de  $6,72 \times 10^{-2}$  mM après 40 minutes de réaction à la valeur de pH acide (pH = 3,02). D'une part, ces résultats peuvent être expliqués par la réoxydation du  $Fe^{II}$  avec l'oxygène dissous et par la présence des espèces les plus actives qui sont générées à pH 3,02. L'AG est connu pour être présent sous forme d'anion gallate à  $pH \geq 7,0$  [214]. De plus, il est facilement oxydable en présence d'oxygène dissous [196], empêchant ainsi la voie de récupération du  $Fe^{II}$ , ce qui correspond à la cinétique de formation des ions ferriques. Pour cette raison, la quantité de  $Fe^{II}$  dans le plateau diminue progressivement lorsque le pH prend des valeurs supérieures à 7,0.



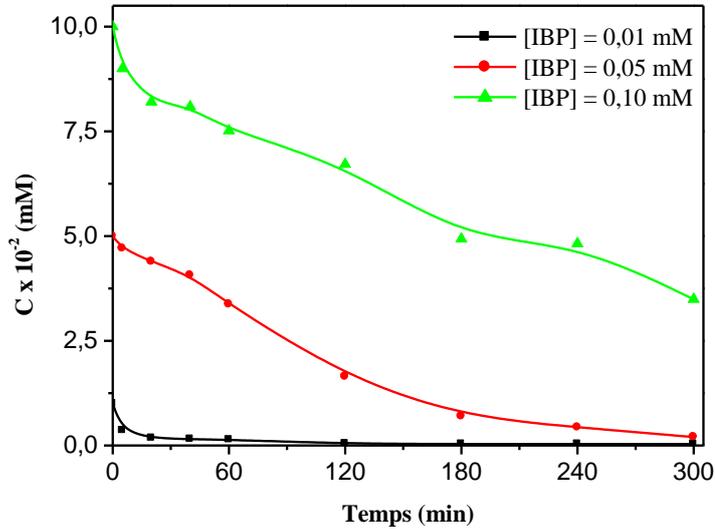
**Figure IV.6 :** (a) Effet du pH sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM) par le système  $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$  (0,1 mM ; 5 mM),  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K,

(b) Formation du  $Fe^{II}$  en fonction du temps.

#### • Effet de la concentration en ibuprofène

L'oxydation optimale du substrat peut être obtenue par la consommation des radicaux hydroxyle produits par les réactifs eux-mêmes ; c'est-à-dire le  $H_2O_2$  et le complexe  $Fe^{III}$ -AG. Sur cette base, la dégradation de l'IBP a été suivie pour des concentrations fixes de 5 mM de  $H_2O_2$  et 0,1 mM du complexe de fer(III), ainsi que pour des concentrations initiales variables d'IBP allant de 0,01 à 0,10 mM avec le même rapport molaire ( $Fe^{III}$ :AG 1:2) à pH 7,0 sous une température ambiante. D'après les cinétiques obtenues à partir de la figure IV.7, on peut constater que la dégradation la plus efficace de l'IBP a été obtenue en utilisant la plus faible concentration en substrat. De plus, le taux d'oxydation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en

IBP et la constante cinétique s'est avérée être de  $2,74 \times 10^{-2}$  à  $4,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  pour les concentrations de 0,01 mM à 0,10 mM. Le tableau IV.1 récapitule les différents paramètres calculés.



**Figure IV.7 :** Effet de la concentration initiale de l'IBP sur sa dégradation par le système  $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$  (0,1 mM ; 5 mM),  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

**Tableau IV.1 :** Tracés de la constante de vitesse du premier ordre (K) en fonction de la concentration en IBP.

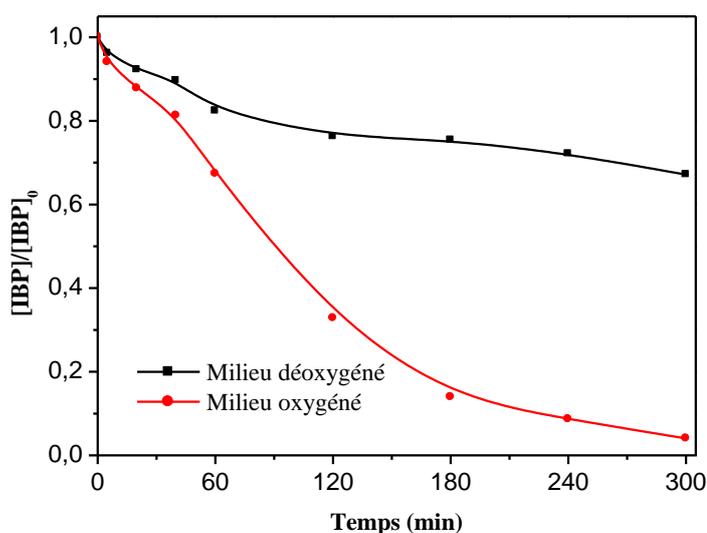
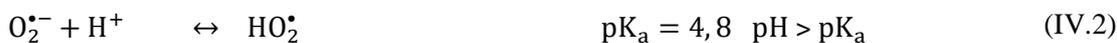
[IBP] <sub>0</sub> (mM)	Disparition d'IBP (%)	Constante cinétique apparente K (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	Coefficient de détermination R <sup>2</sup>
$1 \times 10^{-2}$	96,65	$2,74 \times 10^{-2}$	25,30	0,925
$5 \times 10^{-2}$	95,96	$6,03 \times 10^{-3}$	114,95	0,984
$1 \times 10^{-1}$	65,10	$4,03 \times 10^{-3}$	172	0,915

#### IV.2.2.2. Etude mécanistique

##### • Effet de l'oxygène sur la dégradation de l'IBP par le procédé Fenton-like modifié

L'oxygène représente un paramètre important dans les processus d'oxydation chimique étant donné qu'il influe sur l'orientation de la réaction catalytique d'oxydation et par conséquent, il intervient dans la formation d'espèces réactives au cours du procédé de traitement. Le mélange IBP/ $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$  (0,05 mM ; 0,1 mM ; 5 mM) à pH neutre a été suivi en milieu aéré et désaéré. Dans le cas désaéré, nous avons barboté la solution avec de l'azote pendant 30 minutes avant l'initiation de la réaction de dégradation de l'IBP par l'ajout de  $H_2O_2$ . En se rapportant à la figure IV.8.a, il apparaît que la disparition de l'IBP suit une cinétique rapide

en milieu aéré, alors qu'en absence d'oxygène, nous observons une forte inhibition. Ces résultats sont en bon accord avec certains auteurs qui expliquent ce phénomène par la génération d'espèces réactives ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $H_2O_2$  puis  $\bullet OH$ ) dans des solutions oxygénées comme mentionnée ci-dessous (Eq. IV.1-IV.4) [42, 215-216].

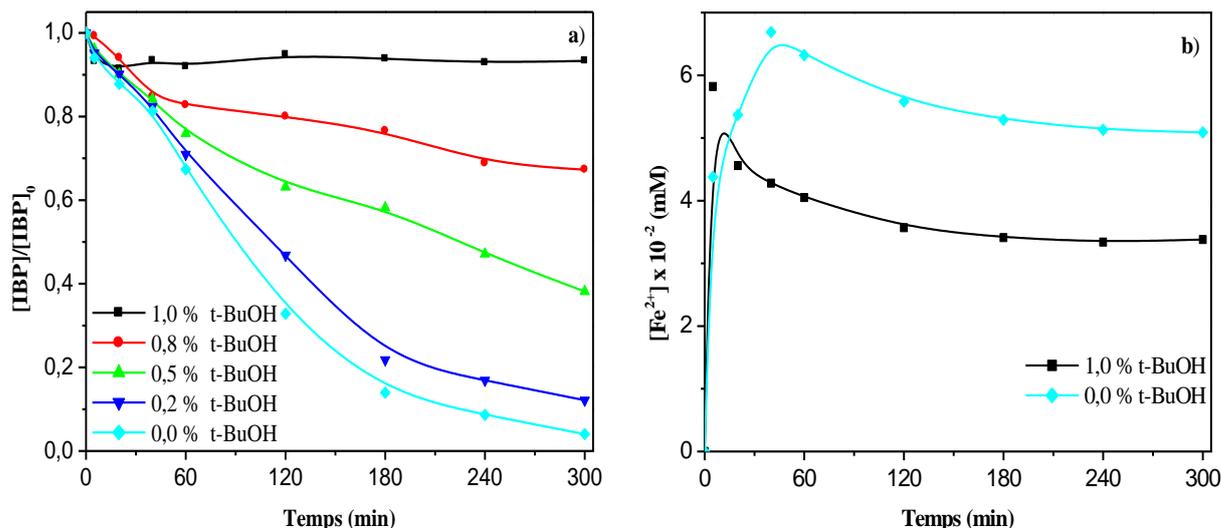
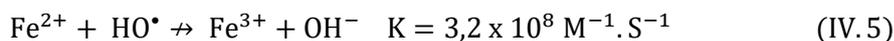


**Figure IV.8 :** Disparition de l'IBP (0,05 mM) par le système  $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$  (0,1 mM ; 5 mM) en présence et en absence de l'oxygène,  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

#### • Contribution des radicaux hydroxyle dans le procédé Fenton-like modifié

L'effet du tertibutanol (t-BuOH), connu comme un piègeur efficace des radicaux  $\bullet OH$  ( $K_{t-BuOH,HO^{\bullet}} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ) [217] a été évalué sur le processus de Fenton-like modifié. En effet, des solutions aérées contenant le mélange IBP/ $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$  (0,05 mM ; 0,1 mM ; 5 mM) ont été examinées en absence et en présence du t-BuOH avec des proportions v/v variantes de 0% à 1% sous une température ambiante et dans un milieu neutre. Les cinétiques de disparition de l'IBP en fonction de différentes proportions du t-BuOH sont mentionnées ci-dessous. D'après les résultats illustrés par la figure IV.9.a, l'addition du t-BuOH a contribué progressivement dans l'inhibition de la dégradation de l'IBP. Où 1% du t-BuOH a inhibé complètement l'élimination de l'IBP indiquant l'implication des espèces radicalaires hautement oxydantes dans le processus de dégradation. En outre, les constantes de vitesse de disparition de l'IBP sont diminuées avec l'augmentation de la proportion du t-BuOH (Tableau IV.2).

Les résultats ont confirmé que la principale espèce réactive pour dégrader l'IBP en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-AG est le radical hydroxyle. De plus, la formation du Fe<sup>II</sup> (Fig IV.9.b) au cours de la réaction a été accentuée dans la première phase ; où une concentration de 5,82×10<sup>-2</sup> mM a été obtenue en présence de 1% du t-BuOH alors qu'en son absence elle était de 6,69×10<sup>-2</sup> mM. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le t-BuOH piège rapidement le premier radical <sup>•</sup>OH formé et empêche ainsi la réoxydation du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup> (Eq. IV.5) [218].



**Figure IV.9 :** (a) Elimination de l'IBP (0,05 mM) par le système Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,1 mM ; 5 mM) en présence de différentes proportions du t-BuOH, pH = 7,0 ± 0,1, T = 293 ± 2 K, (b) Formation du Fe<sup>II</sup> en fonction du temps.

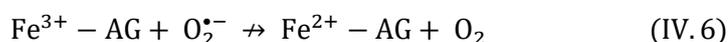
**Tableau IV.2 :** Effet des proportions du t-BuOH (v/v : 0 à 1%) sur le pourcentage de la disparition de l'IBP (0,05 mM) en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-AG (0,1 mM) activé par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mM) et sur la cinétique de la réaction catalytique d'oxydation (la constante de vitesse, temps de demi-vie et le coefficient de détermination).

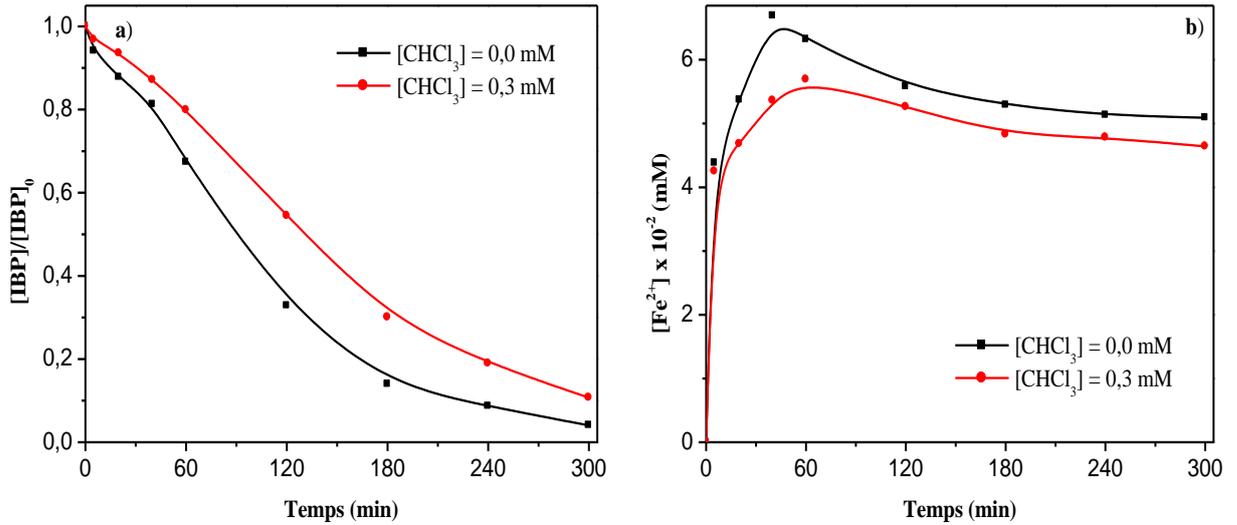
(v/v) du t-BuOH (%)	Disparition d'IBP (%)	Constante cinétique K x 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	Coefficient de détermination R <sup>2</sup>
0	95,96	6,03	114,95	0,984
0,2	87,00	5,36	129,32	0,991
0,5	61,83	4,37	158,61	0,996
0,8	32,69	3,46	200,33	0,980
1,0	6,70	-	-	-

• **Effet du chloroforme sur la dégradation de l'IBP**

Nous avons vu dans le chapitre I que les radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> sont également impliqués dans les processus d'oxydation catalytique. Étant donné que le pH du milieu réactionnel est neutre (pH = 7,0), la forme prédominante est le radical O<sub>2</sub><sup>•-</sup> selon la valeur du pK<sub>a</sub> du couple HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (pK<sub>a</sub> = 4,8). Pour cette raison, le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) a été introduit dans le mélange IBP/Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,05 mM ; 0,1 mM ; 5 mM) à pH neutre comme un piègeur du O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (K<sub>CHCl<sub>3</sub>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> = 3x10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>.S<sup>-1</sup> [217]) afin de confirmer son rôle dans le mécanisme réactionnel pour l'élimination de l'IBP. Il apparaît sur la figure IV.10.a que l'addition de 0,3 mM du CHCl<sub>3</sub> a légèrement inhibée la dégradation de l'IBP. On peut noter, par ailleurs qu'en présence de ce piègeur, 92,69% ont été dégradés après 5 heures de réaction, tandis qu'en son absence, 95,96% ont été transformés pour le même temps de réaction. Ce résultat suggère non seulement la participation du radical O<sub>2</sub><sup>•-</sup> à l'amélioration des performances du système selon les équations mentionnées précédemment (Eq. IV.1, IV.2 et IV.3), mais indique également qu'il est responsable de la dégradation de l'IBP induite par le complexe Fe<sup>III</sup>-AG avec 3,27%. Conjointement, le suivi de l'évolution de la concentration en Fe<sup>II</sup> pendant le temps de réaction en présence du CHCl<sub>3</sub> a été également effectué. Comme il est illustré dans la figure IV.10.b, l'effet de ce piègeur a une répercussion négative sur la production du Fe<sup>II</sup>.</sub>

En effet, la formation du Fe<sup>II</sup> en fonction du temps est accentuée dans la première phase où une concentration de 5,69x10<sup>-2</sup> mM est obtenue au plateau en présence du CHCl<sub>3</sub> alors qu'en leur absence celle-ci est de 6,69x10<sup>-2</sup> mM. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le CHCl<sub>3</sub> piège rapidement le premier radical (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) formé. Cela empêche donc sa réaction sur l'AG libéré ou sur une autre molécule du complexe (Eq. IV.6). Par conséquent, la réoxydation du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup> sera favorisée et diminuera la vitesse de la formation du Fe<sup>II</sup> par l'effet potentiel de l'agent complexant (AG) et leur produit intermédiaire lors du processus d'oxydation [215].



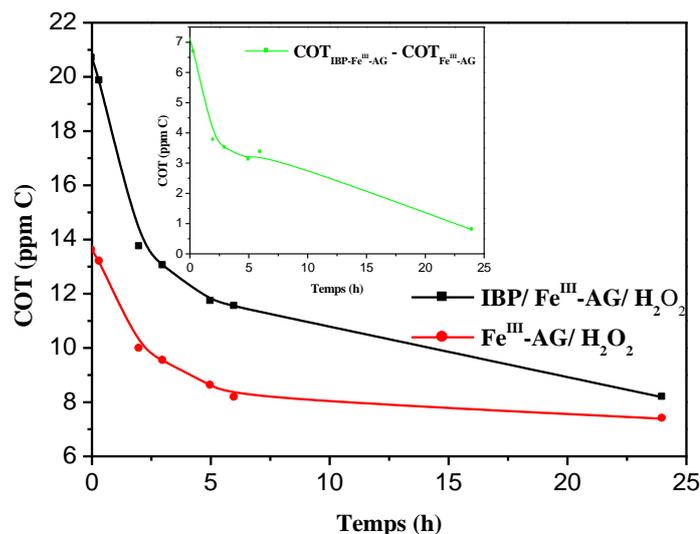


**Figure IV.10 :** Effet du chloroforme sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM) par le système  $Fe^{III}\text{-AG}/H_2O_2$  (0,1 mM ; 5 mM),  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ ,  
(b) Formation du  $Fe^{II}$  en fonction du temps.

#### IV.2.2.3. Minéralisation

La minéralisation est un paramètre important dans l'oxydation chimique des polluants organiques présents dans l'eau. Puisque l'IBP et le complexe  $Fe^{III}\text{-AG}$  contribuent aux valeurs du COT dans le processus d'oxydation, l'étude de la variation du COT était donc nécessaire.

L'évolution du COT du complexe seul et du mélange polluant-complexe IBP/ $Fe^{III}\text{-AG}/H_2O_2$  (0,05 mM ; 0,1 mM et 5 mM) a été suivie à pH neutre et à température ambiante. La figure IV.11 montre une minéralisation de 45,69% et 60,46% pour le système  $Fe^{III}\text{-AG}/H_2O_2$  et IBP/ $Fe^{III}\text{-AG}/H_2O_2$ , respectivement, après 24 heures de réaction. Ceci peut être expliqué par le fait que l'AG peut être dégradé par une attaque radicalaire par les  $\cdot OH$  [210] et conduit à des produits à cycle ouvert qui nécessitent une oxydation supplémentaire [219]. D'autre part, le COT de l'IBP a été obtenu par soustraction du  $COT_{IBP/Fe(III)\text{-AG}} - COT_{Fe(III)\text{-AG}}$  et le résultat présenté par la figure en insertion a montré une minéralisation de 88,81%. Ce résultat démontre l'efficacité du complexe  $Fe^{III}\text{-AG}$ . Une minéralisation incomplète peut être attribuée à des produits d'oxydation intermédiaires qui peuvent être résistants à ce mode de destruction ou nécessitent un traitement plus prolongé.



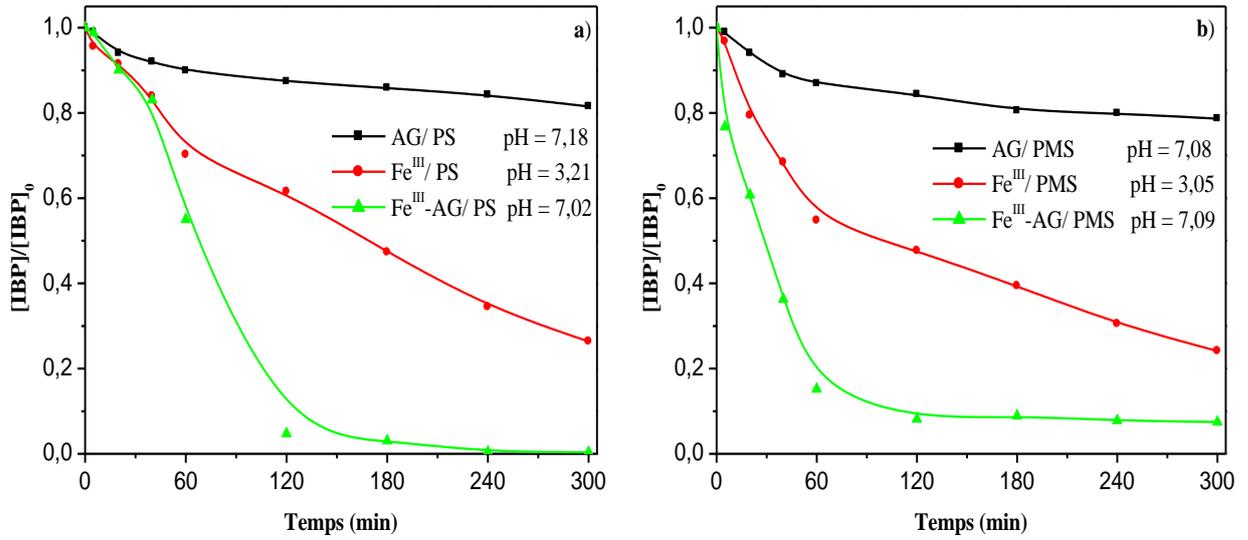
**Figure IV.11** : Évolution du COT de l'IBP (0,05 mM) par le système  $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$  (0,1 mM ; 5 mM),  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

### IV.3. Oxydation chimique de l'IBP en présence du PS ou du PMS induite par le complexe $Fe^{III}$ -AG à pH neutre en solution aqueuse

Récemment, la technologie d'oxydation à base des radicaux sulfate ( $SO_4^{\cdot-}$ ) en tant qu'alternative aux POAs a suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs. Par ailleurs, ces radicaux peuvent être générés par l'activation du persulfate (PS) et du peroxymonosulfate (PMS) [220-221]. À ce jour, l'oxydation à base de  $SO_4^{\cdot-}$  a été appliquée avec succès pour éliminer d'abondantes substances toxiques dans l'eau [222-224]. Par rapport aux  $\cdot OH$ , qui réagissent rapidement avec les composés organiques par abstraction d'hydrogène, transfert d'électrons et/ou réaction d'addition, le  $SO_4^{\cdot-}$  présente une cinétique d'abstraction d'hydrogène plus lente et préfère attaquer les structures nucléophiles par transfert d'électrons. En d'autres termes, il possède une meilleure sélectivité pour la dégradation des polluants organiques [116, 225]. En revanche, le  $SO_4^{\cdot-}$ , chargé négativement, peut-être plus sensible à la chimie de la solution et aux propriétés électriques de la substance étudiée [210, 227]. Ainsi, des mécanismes différents ont été rapportés pour l'oxydation d'un composé identique par le  $\cdot OH$  et  $SO_4^{\cdot-}$  [228-229]. Pour ces raisons, nous avons pensé à substituer le peroxyde d'hydrogène par le PS et le PMS, en les activant par un métal de transition complexé ( $Fe^{III}$ -AG), pour l'élimination de l'IBP dans les mêmes conditions opératoires précédentes, et nous détaillerons dans la partie qui se suit de ce travail.

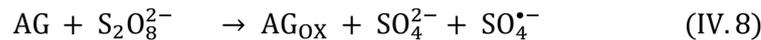
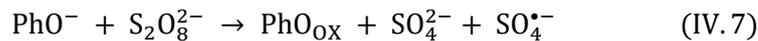
**IV.3.1. Etude comparative de la dégradation de l'IBP par le procédé Fe<sup>III</sup>/PS ou PMS (pH 3,0) et Fe<sup>III</sup>-AG/PS ou PMS (pH 7,0)**

L'étude des mélanges IBP/AG (0,05 mM ; 0,2 mM), IBP/Fe<sup>III</sup> (0,05 mM ; 0,1 mM) et IBP/Fe<sup>III</sup>-AG (0,05 mM ; 0,1 mM) en présence des deux oxydants PS (5 mM) et PMS (0,1 mM) ont été effectués à pH neutre et acide afin d'éviter la précipitation des espèces ferreuses, dans le cas de l'étude de dégradation de l'IBP, par le fer libre. La figure IV.12 compare l'efficacité de dégradation de l'IBP dans les différents systèmes étudiés.

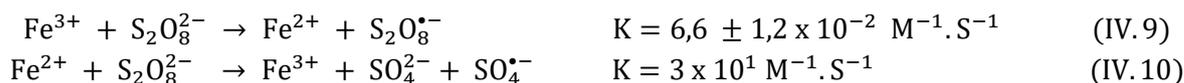


**Figure IV.12 :** Etude comparative de la disparition de l'IBP (0,05 mM) par : (a) PS (5 mM), (b) PMS (0,1 mM) en présence du Fe<sup>III</sup> et de l'AG libre et chélaté, [Fe<sup>III</sup>] = 0,1 mM, [AG] = 0,2 mM et [Fe<sup>III</sup>-AG] = 0,1 mM-0,2 mM, T = 293 ± 2 K.

L'ajout de l'AG à la solution de l'un de ces oxydants PS ou PMS a montré une légère dégradation de l'ordre de 18,5% et 21,39% respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus avec le système phéno/PS pour l'élimination du nitrobenzène en raison de l'activation du PS par les phénols (Eq. IV.7) [230]. Par rapport aux phénols, l'AG possède trois hydroxyle sur le benzène, ce qui révèle que l'AG est également un agent réducteur [103] et joue donc le même rôle que les phénols (Eq. IV.8), favorisant ainsi la dégradation de l'IBP [231].

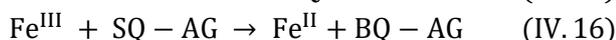


Environ 74% et 76% de l'IBP ont été dégradés en utilisant les systèmes Fe<sup>III</sup>/PS et Fe<sup>III</sup>/PMS à des pH acides après 5 heures de réaction. Ceci peut être attribué à l'activation directe du PS ou PMS par le Fe<sup>III</sup> (Eq. IV.9-IV.13) [232-233].



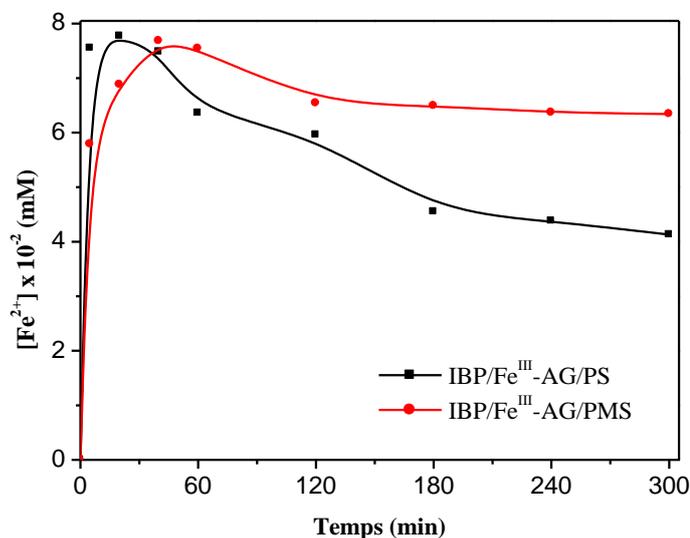
Cependant, l'efficacité de dégradation de l'IBP a été considérablement augmentée lorsque l'AG a été ajoutée, comme un agent chélatant du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , en utilisant le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG pour activer le PS ou le PMS à pH neutre. Les cinétiques de disparition de l'IBP présentent un processus d'oxydation en deux phases. En effet, la dégradation était rapide dans l'étape initiale (les deux premières heures pour le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PS et la première heure pour le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PMS) suivie d'une étape lente dans la seconde phase (les heures suivantes).

Au cours de la phase initiale, l'IBP est dégradé rapidement avec une efficacité de disparition de 95,27% par le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PS pendant 2 heures de réaction et 84,81% avec le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PMS pour 1 heure de traitement. Puis a progressé lentement, atteignant 99,64% d'élimination de l'IBP en présence du PS et 92,54% avec le PMS après 5 heures de réaction. La dégradation rapide de l'IBP au cours de l'étape initiale peut être expliquée par la présence de l'AG, qui est un bon agent réducteur et peut convertir directement le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  accélérant ainsi le cycle  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/ $\text{Fe}^{\text{II}}$ -AG et favorisant davantage la décomposition du PS ou PMS [231, 234]. Au stade lent, la consommation constante d'AG peut former des intermédiaires oxydés, tels que le semi-quinone (AG-SQ) et l'intermédiaire quinone (AG-BQ) [235]. Bien que ces intermédiaires puissent encore transformer le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (Eq. IV.14-IV.16), leurs capacités de réduction étaient inférieures à celles de l'AG lui-même [236], ce qui a entraîné un ralentissement de la vitesse de dégradation de l'IBP.



De façon concomitant, les cinétiques de formation du fer était très similaire à celle de dégradation de l'IBP (Fig IV.13). Le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  s'est rapidement formé au cours de la première phase. Ceci est expliqué par le fait que le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a été successivement récupéré par l'AG ou ses analogues [293]. Donc, les intermédiaires d'oxydation de l'AG ont joué un rôle important dans la régénération du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  [231]. Cette observation a mis en évidence un effet fort de promotion d'AG dans le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PS ou  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PMS. Compte tenu de la limitation de la vitesse par le cycle redox  $\text{Fe}^{\text{III}}$ / $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans les systèmes classiques d'oxydation  $\text{Fe}^{\text{III}}$ /PS et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ /PMS, la présence d'AG pourrait être susceptible de réduire continuellement le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , facilitant ainsi la

performance de l'activation du PS ou PMS [237-238]. Au cours de la deuxième étape, les intermédiaires de l'AG, qui ont une faible efficacité de réduire le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , sont responsables dans la diminution de la génération du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  qui est nécessaire pour activer le PS ou PMS (Eq. IV.10, IV.12 et IV.13).



**Figure IV.13 :** Formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  au cours de la disparition de l'IBP (0,05 mM) par les deux systèmes en fonction du temps,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}] = 0,1 \text{ mM}-0,2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

Les cinétiques dans les différents systèmes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PS}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{/PS}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PMS}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{/PMS}$  pourraient être bien ajustées par le model cinétique du pseudo-premier ordre pour des temps inférieurs à 60 minutes. Cependant pour des temps supérieurs à 60 minutes, on observe un écart assez important à la linéarité. Celui-ci pourrait résulter d'une concurrence sur les radicaux actifs entre le polluant et les intermédiaires de dégradation. Les constantes de vitesse correspondantes pour la dégradation de l'IBP ont été calculées et présentées dans le tableau IV.3.

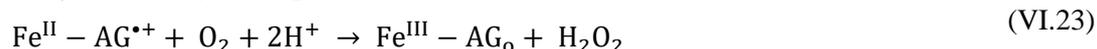
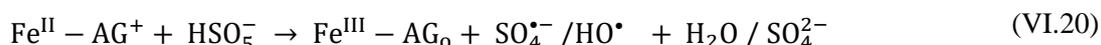
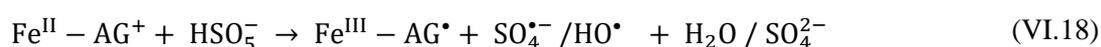
Tableau IV.3 : Les constantes cinétiques des différents systèmes étudiés.

Système a étudié	Constante de vitesse $K \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{/PS}$	5,47	126,72
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{/PMS}$	9,99	69,38
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PS}$	9,88	70,16
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PMS}$	29,35	23,62

Il est clairement observé que les vitesses d'oxydation en présence du fer complexé sont supérieures aux vitesses en présence du fer libre. Ceci montre que les radicaux ( $\text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-}$  et  $\text{SO}_5^{\bullet-}$   $E^0 = 1,1 \text{ V}$ ) issues de l'activation des oxydants catalysées par le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (Eq. IV.9 et IV.11) ne sont pas responsables à la dégradation. On note que les radicaux  $\text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-}$  et  $\text{SO}_5^{\bullet-}$  ont une sélectivité élevée

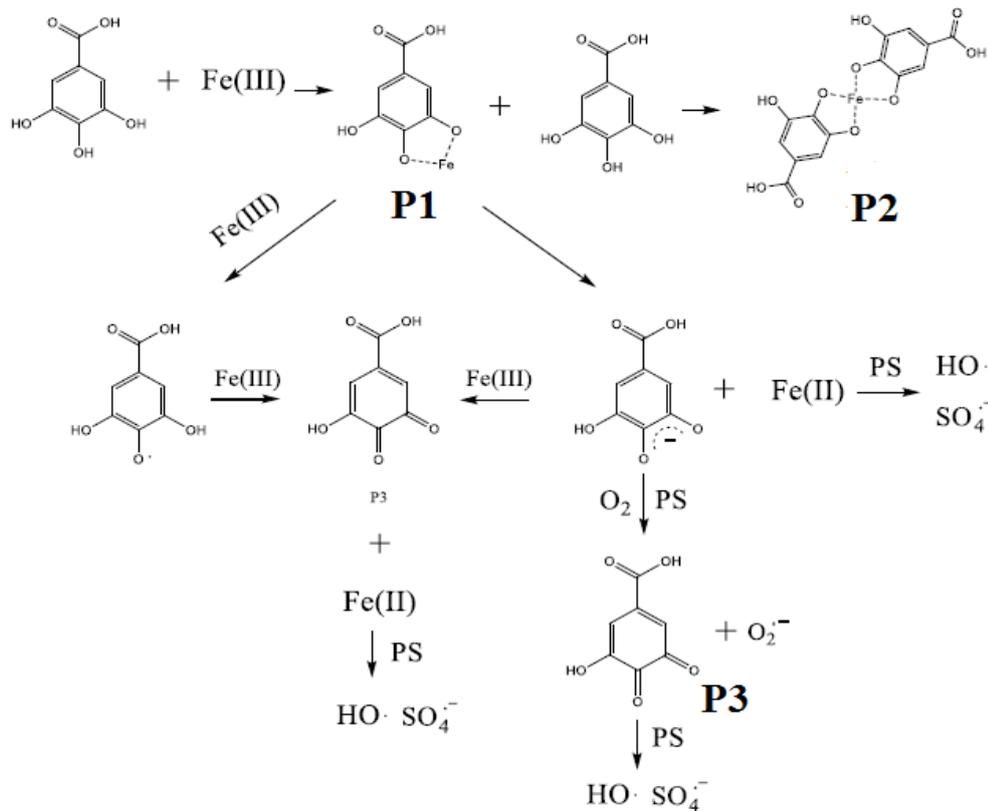
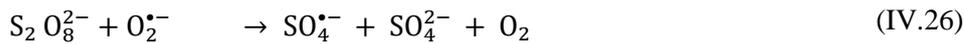
et un faible potentiel d'oxydation, mais qu'il pourrait, en théorie, participer aux réactions de dégradation [239]. Cela signifie que les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  issues de l'activation des oxydants catalysées par le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (Eq. IV.10, IV.12 et IV.13) sont les plus actifs et donc responsables de la dégradation.

La comparaison de l'efficacité entre le PS et le PMS montre que le système catalytique d'oxydation  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PMS est le plus performant en comparaison avec le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PS, car une faible concentration en PMS (0,1 mM) a conduit presque à la même efficacité de dégradation de l'IBP (92,54%) que celle obtenue par 5 mM en PS (99,64%). En effet, la constante de formation du radical sélective  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  à partir du PS ( $K = 3 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [233] activé par le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est beaucoup plus faible en comparaison avec celle obtenue par le PMS activé par le même métal ( $K = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [26], d'une part. D'autre part, une source supplémentaire de radicaux a été obtenue par l'activation du PMS produisant ainsi deux types de radicaux libres notamment les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (Eq. IV.12 et IV.13) [240] contrairement au PS qui génère un seul type de radicaux ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ). En effet, le mécanisme catalytique proposé par **Zhang. L et al.** [237] pour la génération des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  est le résultat de la rupture de la liaison O-O du PMS ( $\text{HO-O-SO}_3^-$ ). Cette rupture se produit généralement lorsque le PMS est activé par une énergie externe ou par transfert des électrons du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG vers le PMS. Par conséquent, l'auto-oxydation des groupes hydroxyle dans l'AG avec libération simultanée d'électrons a été confirmée. Le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  du complexe serait donc réduit en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  par les électrons libérés lors de l'oxydation de l'AG ce qui rendrait le PMS activé en continu par le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  régénéré par les réactions en chaîne suivantes (Eq. IV.17-IV.23):



Cependant, le mécanisme réactionnel du système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PS a été proposé par **Li. L et al.** [231] (*Schéma 1*). Tout d'abord, le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a été combiné avec les deux groupes hydroxyle adjacents et le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG (P1) a été généré. Trois voies de réaction se sont ensuite produites. Une partie de P1 continue à réagir avec l'AG lui-même et le complexe  $\text{Fe}(\text{AG})_2^-$  (P2) est produit (Eq. IV.24 et IV.25) [107]. P2 était le nouveau produit intermédiaire dans ce système par rapport

à une recherche précédente [179]. Selon la littérature [241-242], l'auto-oxydation par le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  d'une partie de P1 a généré d'une part le radical semi-quinone par transfert d'un électron qui pourrait également réduire le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pour former le produit d'oxydation de la benzoquinone correspondant (P3). D'autre part, la partie de P1 résiduelle a été décomposée pour former du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et les intermédiaires semi-quinones correspondants. Ultérieurement, le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  active le PS pour produire du  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$ . Pendant ce temps, les intermédiaires semi-quinones fourniraient également un électron à  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_2^{\cdot-}$  se forme en présence du PS [243]. Le PS pourrait également être activé par  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (Eq. IV.26) [179] et des radicaux qui ont été produits. La dernière partie de P1 a continuellement réagi avec le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et a également été oxydée en produit d'oxydation de la benzoquinone (P3). Le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  généré simultanément réagit avec le PS pour produire les radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$ .



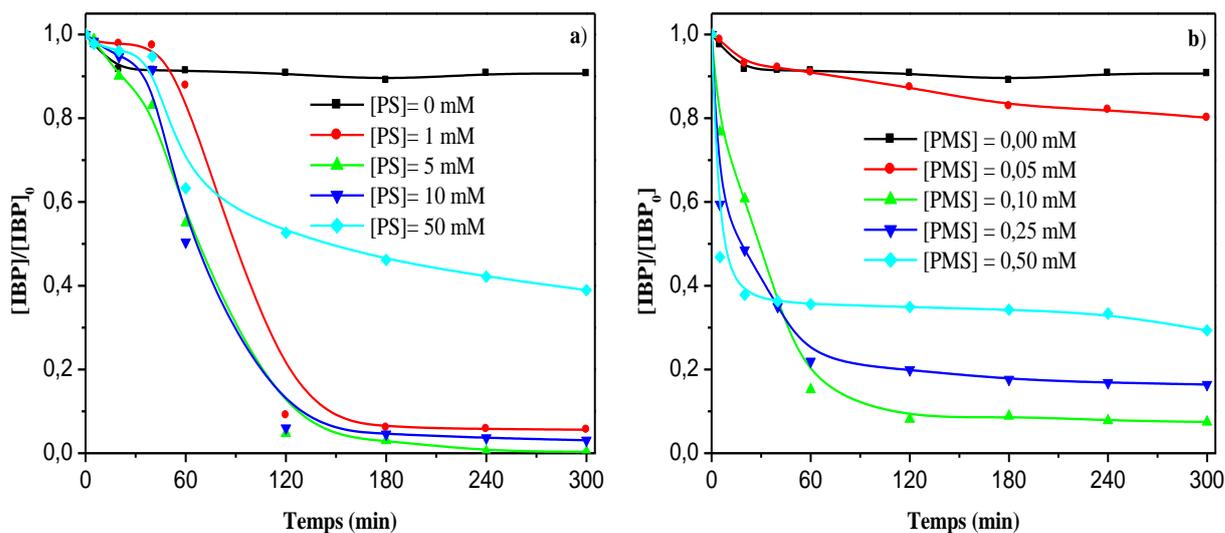
**Schéma 1 :** Mécanisme réactionnel de production des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$  par le système  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{AG}/\text{PS}$  [231].

### IV.3.2. Elimination de l'IBP par le système $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PS ou PMS à pH neutre en solution aqueuse

#### IV.3.2.1. Etude paramétrique

##### • Effet de la concentration en oxydant

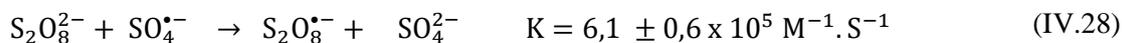
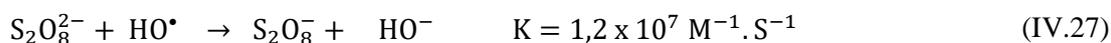
Le persulfate et le peroxymonosulfate ont joué un rôle important en tant que source de génération des radicaux sulfate  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . Pour évaluer l'effet de leurs concentrations sur la dégradation de 0,05 mM d'IBP, nous avons fait varier ce paramètre dans la gamme allant de 0 à 50 mM en présence de 0,1 mM en complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG à pH neutre et à température ambiante. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.14.



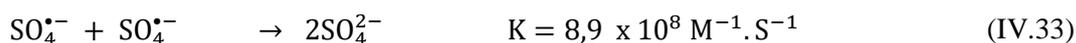
**Figure IV.14 :** Effet de la concentration en oxydant (a) PS et (b) PMS sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM) en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG (0,1 mM),  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

Il apparaît d'après les cinétiques qu'aucune disparition de l'IBP n'a été observée en absence de l'un des deux oxydants étudiés. Cela signifie qu'il n'y a aucune interaction entre le substrat et le complexe. Nous pouvons donc conclure que l'initiation du processus d'élimination de l'IBP dans l'eau s'effectue seulement par l'introduction d'un oxydant activé par un complexe organométallique afin de produire des radicaux actifs responsables de la dégradation. Il semble que la dégradation de l'IBP soit positivement corrélée à la concentration du PS dans la gamme de 0 à 10 mM et du PMS allant de 0 à 0,50 mM. En effet, la dégradation optimale a été observée en utilisant 5 mM du PS et de 0,10 mM en PMS avec des disparitions de 99,64% et 92,54% respectivement. Cependant, lorsque les concentrations en PS et PMS étaient supérieures aux doses optimales ( $\text{PS} > 5 \text{ mM}$  et  $\text{PMS} > 0,1 \text{ mM}$ ), la performance de la dégradation de l'IBP était significativement inhibée, ceci est due au piégeage des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$  par l'excès

du PS ou du PMS (Eq. IV.27- IV.32) [233, 244, 245-246]. Des résultats similaires ont été rapportés ailleurs [231, 238, 237, 246]. Ces résultats indiquent que les radicaux libres ont été effectivement générés et dominés pour la dégradation de l'IBP.



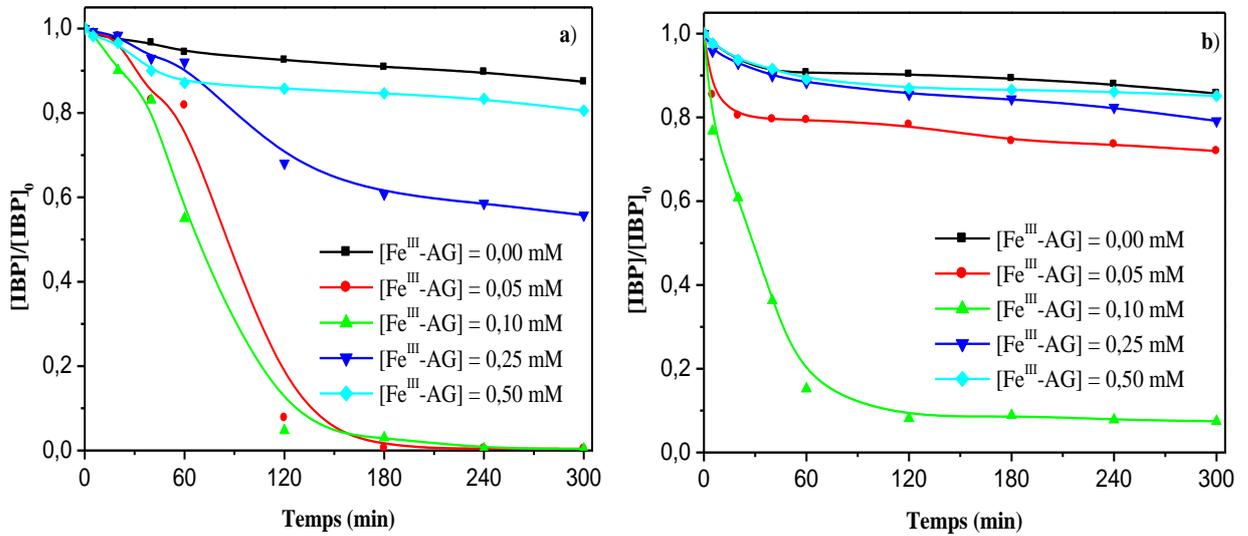
L'oxydant ajouté en excès, PS ou PMS, pourrait non seulement entrer en compétition pour les radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  et  $^{\bullet}OH$ , mais aussi faciliter la fusion de ces radicaux en chaîne réactionnel abondant en ions  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$  inutiles, entraînant ainsi une diminution de l'efficacité d'élimination de l'IBP (Eq. IV.33 et IV.34) [119, 247].



#### • Effet de concentration initiale en complexe $Fe^{III}$ -AG

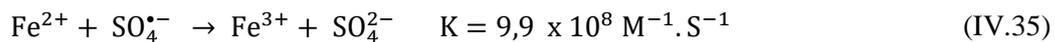
Pour montrer l'influence de la concentration des ions ferriques dans le complexe  $Fe^{III}$ -AG sur le processus d'élimination de 0,05 mM d'IBP. Une série d'expériences a été réalisée à pH neutre et à température ambiante en utilisant différentes doses de  $Fe^{III}$ -AG (de 0 à 0,5 mM) avec le rapport 1:2 et une concentration initiale du PS et du PMS de 5 mM et 0,1 mM respectivement. Les résultats sont présentés sur la figure IV.15. En effet, les expériences de contrôle ; c'ad en absence du complexe  $Fe^{III}$ -AG, ont confirmé qu'une négligeable dégradation de l'IBP se produisait lors de l'ajout uniquement de l'un des deux oxydants. Environ 13% et 14% d'élimination d'IBP a été obtenue dans les procédé IBP/PS et IBP/PMS respectivement après 5 heures de réaction. Ceci est dû à une oxydation classique entre les différents constituants des deux mélanges étudiés. Cependant, avec l'augmentation de la concentration en complexe  $Fe^{III}$ -AG de 0,05 à 0,1 mM, la performance de dégradation de l'IBP a augmenté. Ceci est dû à l'augmentation de la génération des espèces catalytiques les plus actives ( $SO_4^{\bullet-}$  et  $^{\bullet}OH$ ). En effet, la dose optimale du complexe a été observée avec 0,1 mM de  $Fe^{III}$ -AG. 99,64% de l'IBP a été dégradé dans le système  $Fe^{III}$ -AG/PS. Tandis qu'une élimination de l'IBP de 92,54% a été obtenue par le système  $Fe^{III}$ -AG/PMS. Par ailleurs, une inhibition dans l'élimination de l'IBP a été observée lorsque la teneur en complexe  $Fe^{III}$ -AG est passée de 0,25 à 0,50 mM. En effet, l'utilisation de forte

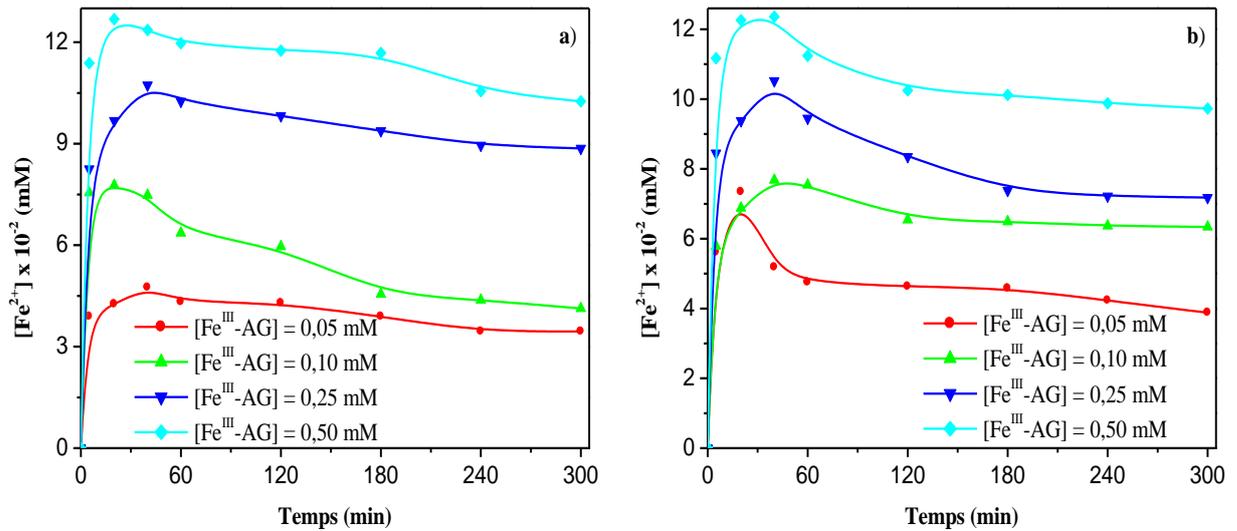
concentration en complexe organique peut générer des produits intermédiaires d'oxydation qui peuvent être par la suite oxydés par les radicaux actifs et la compétition est plus intense dans des solutions plus concentrées. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [246, 248].



**Figure IV.15 :** Effet de la concentration en complexe  $Fe^{III}$ -AG en présence de : (a) PS (5 mM) et (b) PMS (0,1 mM) sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM),  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

Par la suite, nous avons également suivi la formation des ions ferreux au cours du processus de dégradation de l'IBP et les résultats sont présentés dans la figure IV.16. Ceux-ci montrent clairement que la teneur en  $Fe^{II}$  est d'autant plus élevée que la concentration en complexe  $Fe^{III}$ -AG est plus forte. Les cinétiques de formation du  $Fe^{II}$  sont subdivisées en deux phases. La phase d'induction est caractérisée avec des doses importantes en  $Fe^{II}$ . En effet, le  $Fe^{II}$  se forme rapidement au début de la réaction quelle que soit la concentration de départ en complexe  $Fe^{III}$ -AG, en conséquence, en produisant les radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  et  $\bullet OH$  par un mécanisme de transfert d'électron (Eq. IV.17) [249]. Sa formation est principalement due à la présence de l'AG, en raison de son caractère de réduction, en améliorant ainsi le recyclage  $Fe^{II} / Fe^{III}$ . Cependant, une diminution des doses en  $Fe^{II}$  a été observée dans la seconde phase. Cela est probablement dû à l'effet de piégeage de l'excès du  $Fe^{II}$  par les radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  et  $\bullet OH$  (Eq. IV.35 et IV.36) [245, 250], en réduisant ainsi l'efficacité du processus de dégradation d'IBP.



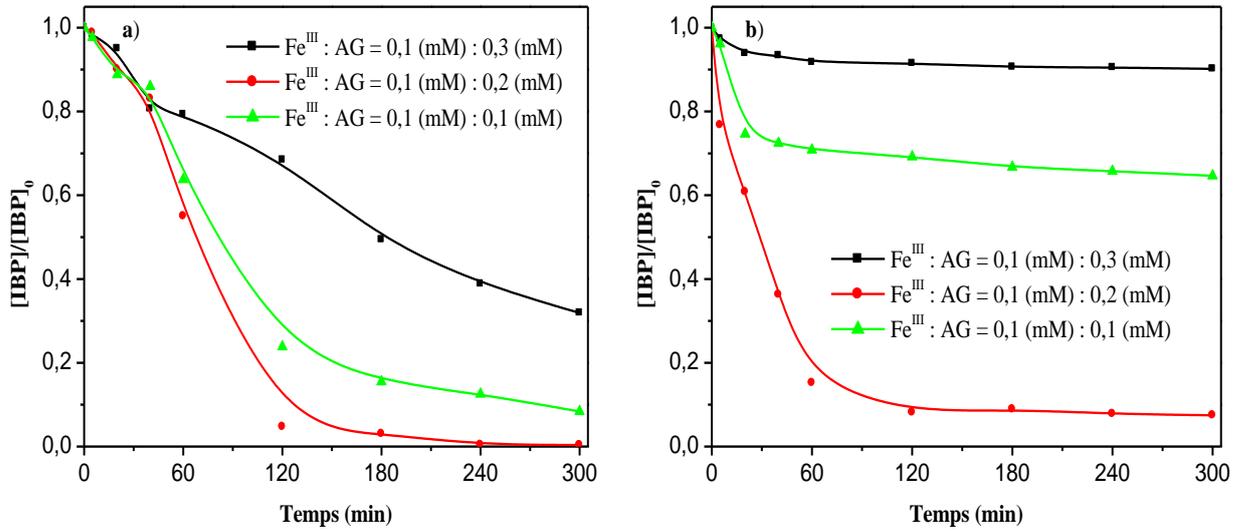


**Figure IV.16 :** Formation des ions ferreux en fonction de la concentration en complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  en présence de : (a) PS (5 mM), (b) PMS (0,1 mM) sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM),  
 $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

#### • Effet du rapport molaire $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$

Puisque le fer et l'acide gallique forment un complexe stable dans les conditions naturelles de pH la disparition de l'IBP a été suivie à différents rapport molaire de ces composés. Pour cela, plusieurs rapport molaires  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  1:1, 1:2 et 1:3 ont été testés sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM). Dans lequel, en mélangeant ces derniers avec 5 mM du PS ou 0,10 mM du PMS en maintenant le pH du milieu réactionnel à 7,0 et à température ambiante. Puisque la concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  était fixée à 0,1 mM, les différents rapports molaires  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  ont eu des effets divers sur la disparition de l'IBP comme indiqué dans la figure IV.17. Le taux de dégradation de l'IBP était positivement corrélé avec l'augmentation du rapport molaire  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  de 1:1 à 1:2. En effet, la dégradation optimale a été observée pour le rapport 1:2 avec une disparition de 99,64% en présence de 5 mM du PS. Tandis que 92,54% était dégradé avec 0,1 mM du PMS après 5 heures de réaction. Ceci signifie que pratiquement tout l'AG est lié au  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (90,9%, **Partie III.3.2**) avec le rapport 1:2. Cependant, un rapport  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  supérieure à 1:2 a considérablement retardé le processus de dégradation. Cette inhibition peut être due au surdosage de l'AG non complexé, qui a été démontré expérimentalement dans la littérature [211]. Lorsque la concentration d'AG est trop élevée, la concurrence est d'autant plus importante en consommant les radicaux de manière compétitive avec l'IBP. En effet, les constantes cinétiques de l'IBP et le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $K_{\text{IBP}/\text{SO}_4^{\bullet-}} = 1,97 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est pratiquement égale à la constante cinétique de l'AG et le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $K_{\text{AG}/\text{SO}_4^{\bullet-}} = 2,01 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [179], ce qui explique que

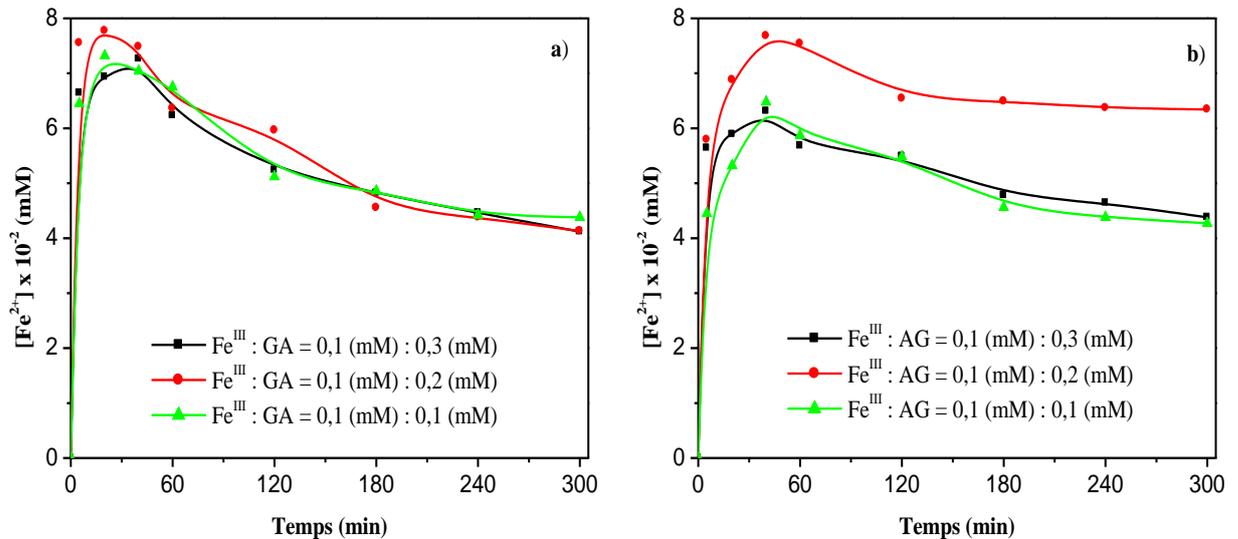
l'excès en AG influe positivement dans l'inhibition du processus d'oxydation de l'IBP dans les deux systèmes étudiés.



**Figure IV.17 :** Effet du ratio molaire  $Fe^{III}$ :AG en présence de : (a) PS (5 mM)

et (b) PMS (0,1 mM) sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM),  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

De plus, la dose en  $Fe^{II}$  a été mesurée en fonction du temps. La figure IV.18 indique que la formation du  $Fe^{II}$  est similaire aux cinétiques de disparition de l'IBP. Elle est rapide au début de la réaction pour tous les ratios M:L testés, quelque soit le système étudié  $Fe^{III}$ -AG/PS ou  $Fe^{III}$ -AG/PMS puis elle ralentit. En effet, avec le rapport 1:2, le  $Fe^{II}$  formé atteint un maximum de  $7,77 \times 10^{-2}$  mM dans le système  $Fe^{III}$ -AG/PS et  $7,68 \times 10^{-2}$  mM par le procédé  $Fe^{III}$ -AG/PMS. Ceci est expliqué par le rôle de l'agent réducteur l'AG, favorisant ainsi la formation du  $Fe^{II}$ .

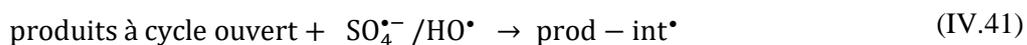


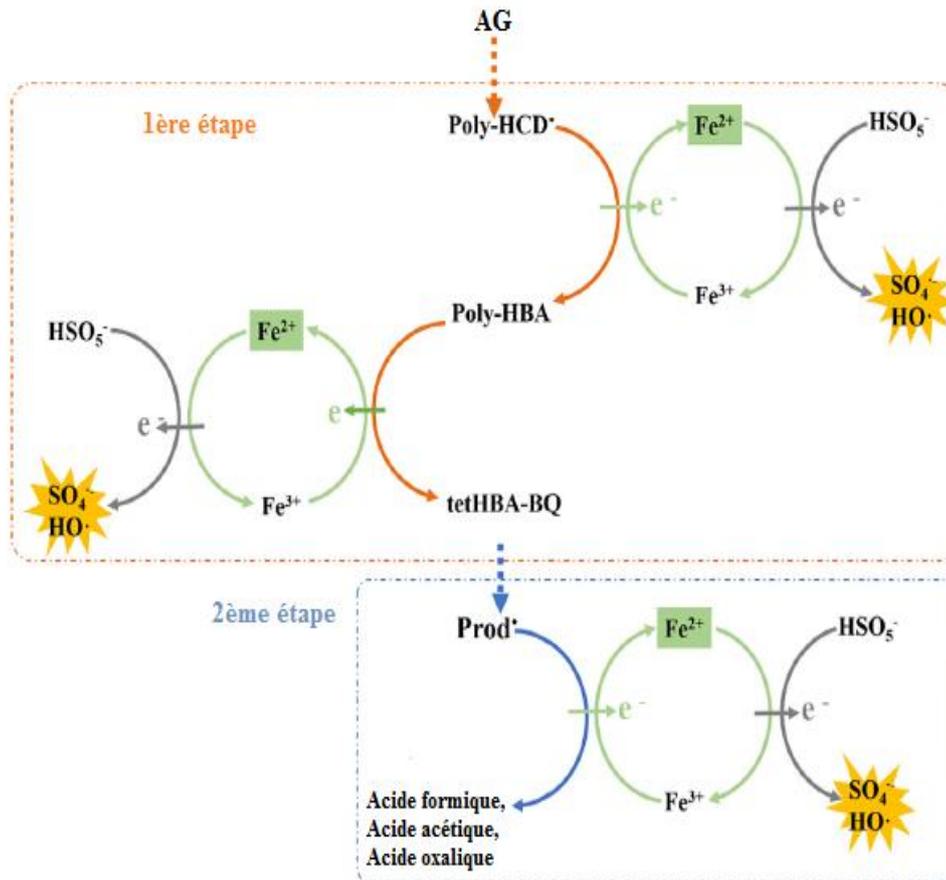
**Figure IV.18 :** Formation des ions ferreux en fonction du rapport molaire  $Fe^{III}$ :AG

en présence du : (a) PS (5 mM), (b) PMS (0,1 mM) sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM),

$pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

Une étude similaire a été abordée dans le cadre d'explorer le rôle de l'AG sur la récupération du Fe<sup>II</sup> [103]. Les résultats ont montré qu'environ 15 µM de l'AG résiduel a été immédiatement consommé en 15 minutes lorsque le mélange Fe<sup>III</sup>-AG a été ajouté à la solution du PMS. Donc, les produits intermédiaires de l'oxydation d'AG jouent un rôle important dans la régénération du Fe<sup>II</sup>. Le mécanisme réactionnel de la production de ces intermédiaires par le procédé Fe<sup>III</sup>-AG/PMS proposé par **Tao. P et al. [234]** est présenté sur le *Schéma 2*. En effet, les radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et <sup>•</sup>OH ont d'abord attaqué l'AG lorsqu'il est présent en excès dans les systèmes étudiés ( $K_{AG/SO_4^{\bullet-}} = 2,01 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  et  $K_{AG/HO^{\bullet}} = 11 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ) par abstraction d'hydrogène (Eq. IV.37), formant un radical poly-hydroxycyclohexadiényle (poly-HCD<sup>•</sup>) [251-252]. Ce dernier est connu pour réduire le Fe<sup>III</sup> dans le système Fenton [252-253]. De même, le poly-HCD<sup>•</sup> dans le processus Fe<sup>III</sup>-AG/PMS pourrait également réagir avec le Fe<sup>III</sup> pour produire du Fe<sup>II</sup> et de l'acide poly-hydroxybenzoïque (poly-HBA) (Eq. IV.38). Ce dernier peut participer à une autre réaction de transfert d'électron avec le Fe<sup>III</sup> (Eq. IV.39) [252]. Les quinones générées à partir de l'étape initiale de réaction (Eq. IV.39) seraient continuellement attaquées par SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et <sup>•</sup>OH pour donner des produits à cycle ouvert (Eq. IV.40) [254]. Ces derniers seraient décomposés suivi de l'attaque par SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> et <sup>•</sup>OH afin de produire de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique. Pour la suite du mécanisme, les intermédiaires d'oxydation (prod-int<sup>•</sup>) de produits à cycle ouvert ont été impliqués dans la récupération du Fe<sup>II</sup> (Eq. IV.41-IV.42).

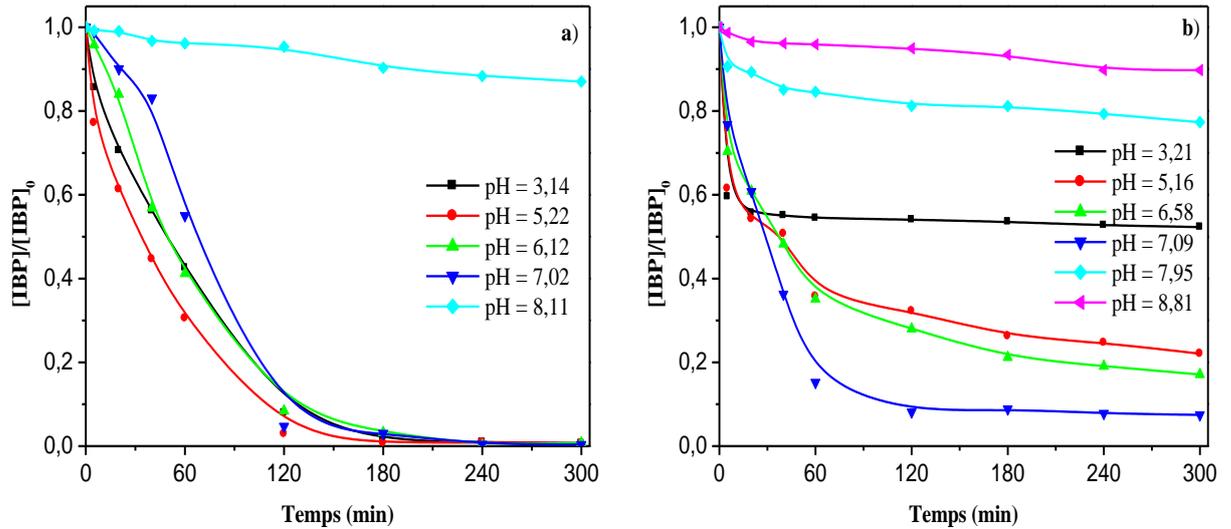




**Schéma 2 :** Mécanisme proposé pour l'activation du PMS par le  $Fe^{III}$  en synergie avec les polyphénols. **1ère étape :** Cycle redox du fer médié par les radicaux aromatiques ; **2ème étape :** Produits à cycle ouvert médiés par le cycle redox du fer [234].

• **Effet du pH initial de la solution**

Le pH est également un facteur clé qui mérite d'être pris en compte, en particulier dans les applications pratiques. Pour déterminer la plage du pH appropriée des systèmes étudiés  $Fe^{III}$ -AG/PS (0,1 mM ; 5 mM) et  $Fe^{III}$ -AG/PMS (0,1 mM ; 0,1 mM), des expériences ont été menées à l'obscurité et à température ambiante avec différents pH initiaux de 3,14 à 8,81 dans l'élimination de 0,05 mM d'IBP.



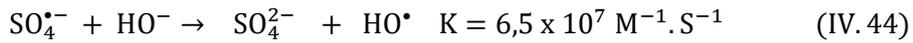
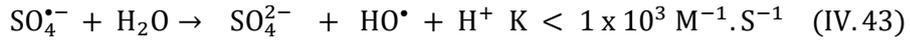
**Figure IV.19 :** Effet du pH initial sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM) en présence de :  
 (a) PS (5 mM), (b) PMS (0,1 mM),  $[Fe^{III}\text{-AG}] = 0,1 \text{ mM} - 0,2 \text{ mM}$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

Les résultats de la figure IV.19 montre qu'il y a une proportionnelle corrélation entre l'efficacité d'oxydation et les valeurs du pH initiales de 3,14 à 5,22 dans le système  $Fe^{III}\text{-AG/PS}$  et de 3,21 à 7,09 dans le système  $Fe^{III}\text{-AG/PMS}$ . Par ailleurs, la dégradation optimale a été observée à pH 5,22 par le système  $Fe^{III}\text{-AG/PS}$  avec une disparition de 99,31% et à pH 7,09 par le système  $Fe^{III}\text{-AG/PMS}$  avec 92,54% de dégradation après 5 heures de réaction. De plus, les constantes de vitesses du pseudo-premier ordre étaient estimées à  $K_{Fe^{III}\text{-AG,PS,pH 5}} = 1,84 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et  $K_{Fe^{III}\text{-AG,PMS,pH 7}} = 2,94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  après 1 heure de réaction. On remarque que l'utilisation du complexe  $Fe^{III}\text{-AG}$  a étendu les plages de pH pour les systèmes  $Fe^{III}\text{-AG/PS}$  et  $Fe^{III}\text{-AG/PMS}$ , ce qui était limité par les oxydations classiques en présence du fer libre (pH = 3,0) [255-256].

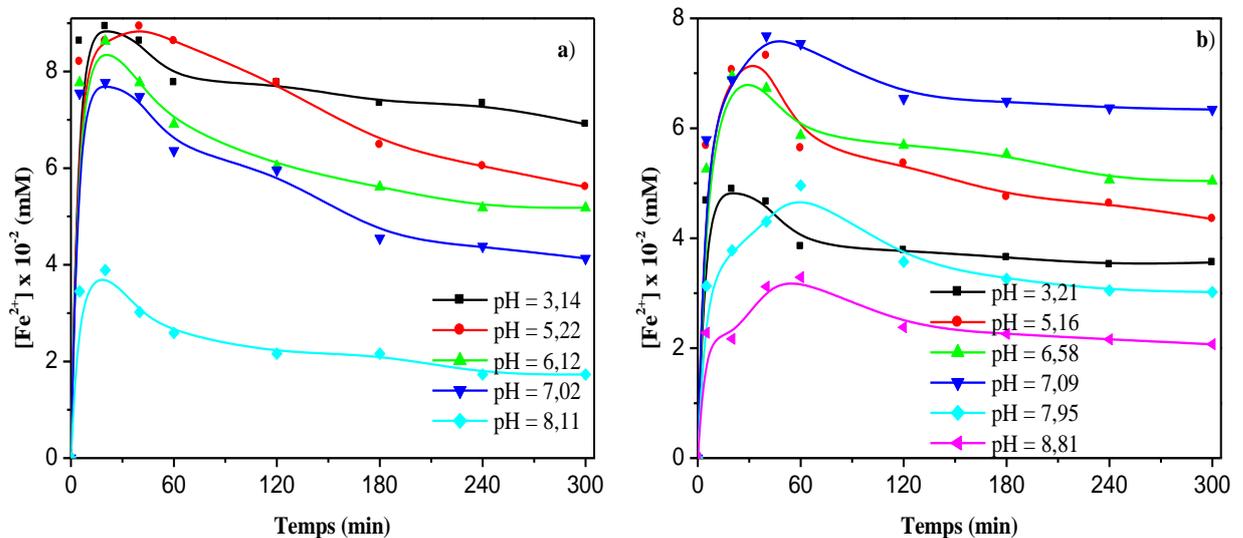
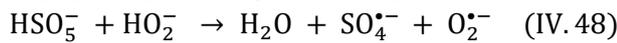
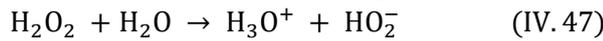
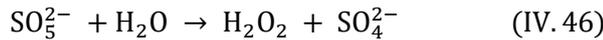
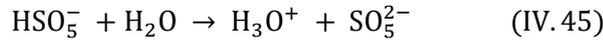
De même, la formation du  $Fe^{II}$  est identique aux cinétiques de disparition de l'IBP comme mentionnée dans la figure IV.20. En effet, la quantité formée de  $Fe^{II}$  est rapide et importante pour les premiers temps de réaction avec une quantification maximale estimée à  $8,93 \times 10^{-2} \text{ mM}$  en présence de 5 mM en PS à pH 5,22 et  $7,68 \times 10^{-2} \text{ mM}$  avec 0,1 mM de PMS à pH 7,09. Puis, elle a diminué progressivement pour les heures suivantes du traitement.

Dans la gamme de pH acide 3,14 - 6,58, l'augmentation observée du taux de dégradation de l'IBP a été principalement attribuée à sa forme d'existence variée en fonction du  $pK_a$  ( $pK_a = 4,80$ ). Le groupe carboxyle sur l'anneau benzénique de l'IBP s'est progressivement hydrolysé et est devenu  $COO^-$  [257], qui a été plus facilement attaqué par  $SO_4^{\bullet-}$  [258] ( $K_{IBP,SO_4^{\bullet-}} = 1,97 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [179]). Lorsque le pH dépasse 7,0, d'une part, l'AG existe sous

forme d'anion gallate avec une faible capacité de réduction [196]. Le recyclage  $Fe^{III}/Fe^{II}$  était significativement limité, ce qui a attribué à la diminution de la formation du  $Fe^{II}$  et par conséquent l'efficacité de décomposition de l'IBP était réduite. D'autre part, la réaction des radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  avec les anions hydroxyle aura lieu en formant ainsi les  $\bullet OH$ . Ces derniers peuvent être générés par la réaction d'oxydoréduction dépendante du pH entre  $H_2O/HO^-$  et  $SO_4^{\bullet-}$  (Eq. IV.43 et IV.44) [80]. Nos résultats sont similaires avec ceux rapportés dans la littérature [231, 234, 237, 248].



En plus, la décomposition alcaline du PMS aura lieu en produisant ainsi les radicaux  $SO_4^{\bullet-}$  qui se transforme en radical  $\bullet OH$ . Le mécanisme réactionnel de la décomposition alcaline du PMS en solution est présenté sur les équations suivantes (Eq. VI.45-VI.49) [119].



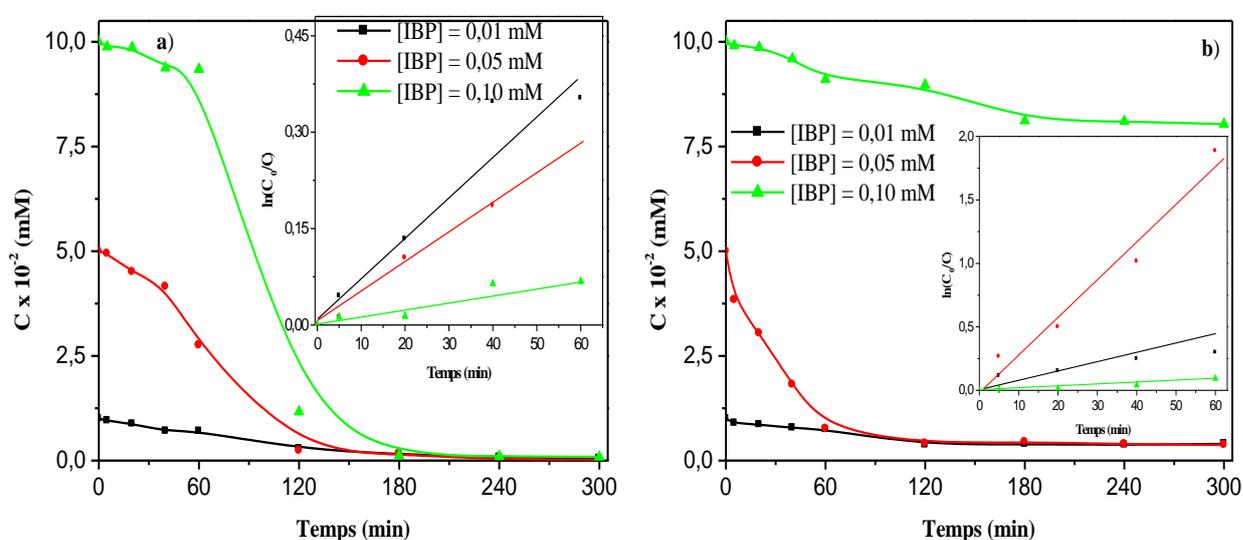
**Figure IV.20 :** Formation des ions ferreux en fonction du pH initiale de la solution en présence de : (a) PS (5 mM), (b) PMS (0,1 mM) sur la dégradation de l'IBP (0,05 mM),

$$[Fe^{III}-AG] = 0,1 \text{ mM}-0,2 \text{ mM}, T = 293 \pm 2 \text{ K}.$$

#### • Effet de la concentration en ibuprofène

Pour mettre en exergue l'influence de la concentration du substrat sur le déroulement de la réaction d'oxydation au même titre que le système précédent ( $Fe^{III}-AG/H_2O_2$ ), des expériences

ont été effectuées sous différentes concentrations initiales d'IBP de 0,01 à 0,1 mM, tout en maintenant la concentration en complexe  $Fe^{III}$ -AG, PS et PMS constante à 0,1 mM, 5 mM et 0,1 mM respectivement en absence de la lumière et sous une température ambiante. Avec l'augmentation de la concentration en substrat, l'allure des cinétiques de disparition mentionnée sur la figure IV.21 reste globalement inchangée. En se passant de la forte à la faible dose en substrat, l'efficacité de l'élimination s'améliore (Tableau IV.3 et figure en insertion) et par conséquent, la dégradation prend moins de temps lorsque la concentration est plus faible. Cette tendance s'explique simplement par la compétition entre les produits intermédiaires de dégradation et le nombre de molécule de l'IBP dans les solutions concentrées.



**Figure IV.21 :** Effet de la concentration en substrat en présence de : (a) PS (5 mM) et (b) PMS (0,1 mM),  $[Fe^{III}\text{-AG}] = 0,1\text{mM} - 0,2 \text{ mM}$ ,  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

**Insertion :** Cinétique de disparition en fonction de la concentration en IBP.

**Tableau IV.3 :** Taux d'oxydation, la constante cinétique et le coefficient de détermination pour les deux oxydants.

Oxydant [IBP] (mM)	PS			PMS		
	$K \times 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$ (%)	% de dégradation	$K \times 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$ (%)	% de dégradation
$1 \times 10^{-2}$ (mM)	10,510	0,992	94,43	4,430	0,951	36,19
$5 \times 10^{-2}$ (mM)	9,180	0,935	99,64	29,35	0,986	92,54
$1 \times 10^{-1}$ (mM)	1,480	0,938	99,13	1,460	0,958	19,67

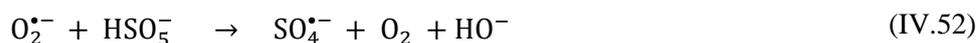
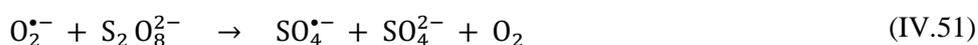
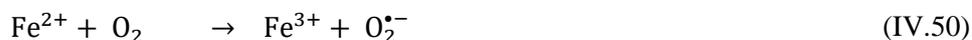
### IV.3.2.2. Etude mécanistique

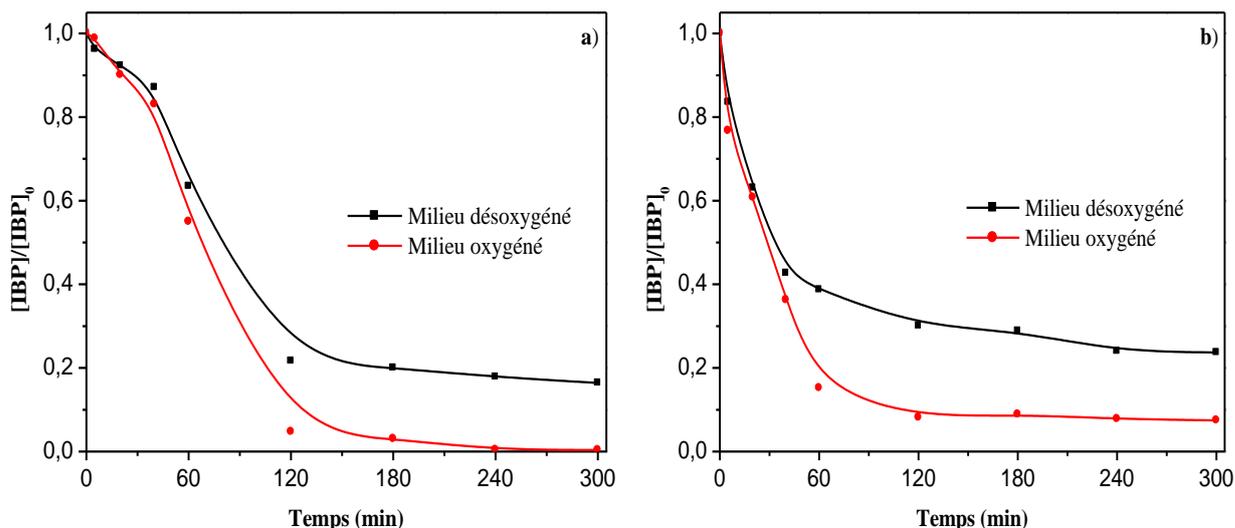
#### • Effet de l'oxygène sur la dégradation de l'IBP par le système Fe<sup>III</sup>-AG/PS ou PMS

L'oxygène est l'un des plus importants paramètres dans les réactions d'oxydation catalytiques. Son influence interpénètre sur l'équilibre de la réaction et intervient dans la formation des espèces réactives durant le processus de dégradation. Donc, il est nécessaire d'étudier son effet sur la dégradation de l'IBP en menant des expériences en solution aérée et désaérée.

Pour les solutions en absence d'oxygène, nous avons barboté par l'azote pendant 30 minutes le mélange IBP/Fe<sup>III</sup>-AG (0,05 mM ; 0,1 mM) avant d'initier la réaction d'oxydation de l'IBP par l'ajout du PS (5 mM) ou PMS (0,1 mM). Toutes les expériences ont été réalisées dans un milieu neutre et sous une température ambiante. Les résultats sont présentés dans la figure IV.22.

L'oxygène a contribué de manière moins intense avec une légère inhibition pour les systèmes Fe<sup>III</sup>-AG/PS et Fe<sup>III</sup>-AG/PMS à pH neutre. Dans le milieu oxygéné, l'efficacité de dégradation de l'IBP par les deux systèmes étudiés était de 99,64% en présence du PS et 92,54% avec PMS après 5 heures de réaction. Par contre, en absence d'oxygène, la dégradation a légèrement diminué de l'ordre de 83,57% et 76,30% des deux systèmes Fe<sup>III</sup>-AG/PS et Fe<sup>III</sup>-AG/PMS respectivement pour le même temps de réaction. En signalant que l'O<sub>2</sub> a été impliqué dans l'activation du PS avec 16,07% et du PMS avec 16,24%. En effet, le Fe<sup>II</sup> généré par la réduction du Fe<sup>III</sup> en présence d'AG peut réagir avec l'O<sub>2</sub> pour produire le radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (Eq. IV.50) [259]. Le radical O<sub>2</sub><sup>•-</sup> présente une large gamme de réactivité et de potentiel redox et peut agir à la fois comme agent oxydant et réducteur [260-261]. Ce dernier est activé rapidement en présence du PS ou PMS générant ainsi le radical SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> par une étape de transfert d'un électron (Eq. IV.51 et IV.52) [234, 262]. En raison de la voie d'activation supplémentaire, les espèces réactives seraient continuellement générées et favorisent par conséquent la dégradation de l'IBP. Ces constatations et résultats sont en bon accord avec ceux d'autres recherches [72, 263].



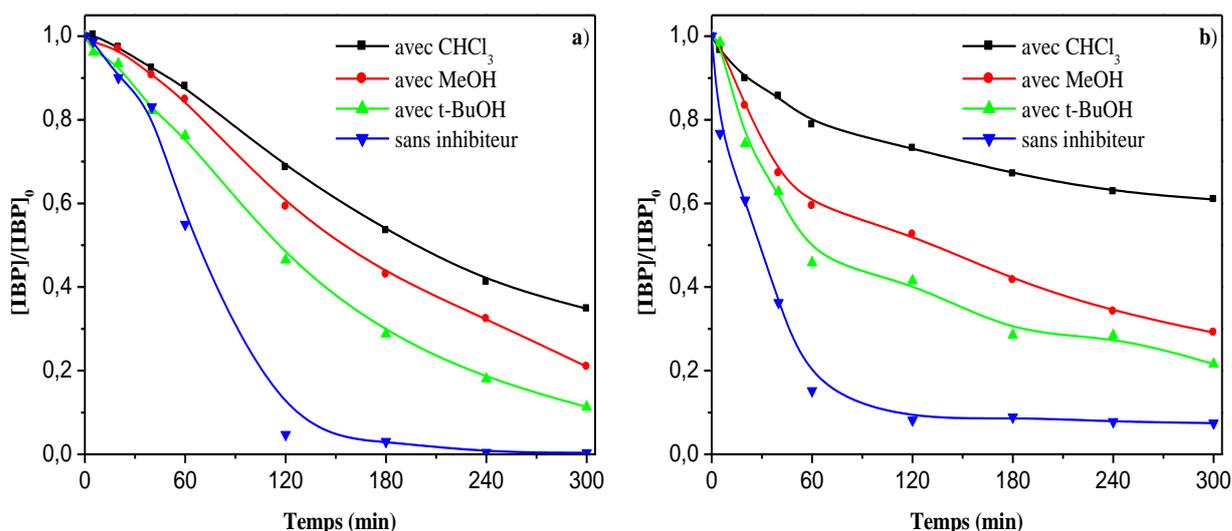


**Figure IV.22** : Disparition de l'IBP (0,05 mM) par les systèmes : (a)  $Fe^{III}$ -AG/PS et (b)  $Fe^{III}$ -AG/PMS en présence et en absence de l'oxygène,  $[Fe^{III}\text{-AG}] = [PMS] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[PS] = 5 \text{ mM}$ ,  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

#### • Effet de différents inhibiteurs sur la dégradation de l'IBP

Les contributions des radicaux à la dégradation de l'IBP ont également été identifiées par les expériences de piégeage. Sur cette base, 1% d'alcool tert-butylque (t-BuOH) 0,3 mM du chloroforme ( $CHCl_3$ ) et 2% du méthanol (MeOH) ont été introduits dans les mélanges IBP/ $Fe^{III}$ -AG/PS et IBP/ $Fe^{III}$ -AG/PMS à pH neutre et à température ambiante. Les résultats sont présentés dans la figure IV.23. Le t-BuOH ne pouvait entraver que les radicaux  $\cdot OH$  de manière sélective et les radicaux  $SO_4^{\cdot -}$  restaient toujours présent dans la solution car la constante de vitesse de réaction du second ordre du t-BuOH et du radical  $\cdot OH$  était presque trois fois plus élevée que celle du radical  $SO_4^{\cdot -}$  ( $K_{t\text{-BuOH},HO\cdot} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [217] ( $K_{t\text{-BuOH},SO_4^{\cdot -}} = 9,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [264]. Après l'ajout du t-BuOH dans les systèmes  $Fe^{III}$ -AG/PS et  $Fe^{III}$ -AG/PMS environ 89% et 78% de l'IBP était encore dégradé après 5 heures de réaction. Cela indique que la dégradation de l'IBP dans les deux systèmes est principalement causée par les radicaux  $SO_4^{\cdot -}$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la littérature [231, 245, 265]. Il est bien connu que le MeOH réagit non seulement avec les radicaux  $\cdot OH$  mais aussi avec  $SO_4^{\cdot -}$   $K_{MeOH,HO\cdot} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [266] et  $K_{MeOH,SO_4^{\cdot -}} = 3,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [267]. Cependant, la vitesse de dégradation était relativement retardée. Cela signifie que  $SO_4^{\cdot -}$  et  $\cdot OH$  sont tous deux impliqués dans la décomposition de l'IBP pour les deux systèmes étudiés [231]. Par ailleurs, l'addition du  $CHCl_3$  dans les procédés étudiés a montré une inhibition importante indiquant ainsi la contribution des radicaux  $O_2^{\cdot -}$  lors du processus de dégradation. Comme mentionnée dans la partie précédente (effet de l'oxygène), les radicaux  $O_2^{\cdot -}$  activent directement

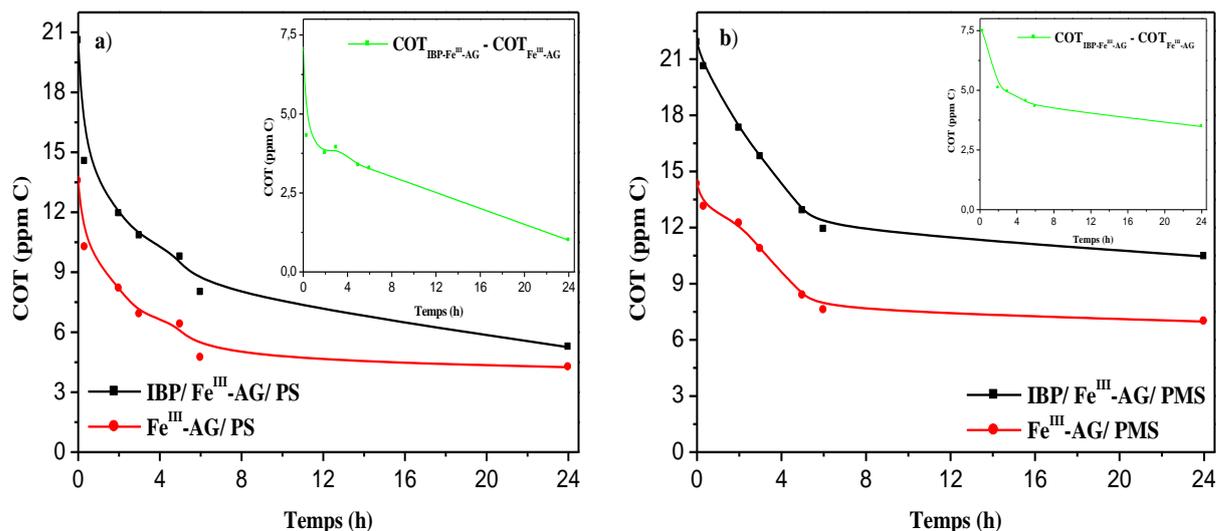
le PS ou PMS afin de produire les radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . Ce résultat est parfaitement en accord avec celui obtenu par **Lui. Y *et al.* [179]**, où  $\text{O}_2^{\cdot-}$  est également impliqué dans la dégradation de l'IBP dans le sol. Les résultats de la RPE montrent que les trois principales espèces actives ( $\text{HO}^{\cdot}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) existaient dans les deux systèmes étudiés, ce qui est en accord avec le test de piégeage [235, 238, 266]. En outre, la présence de l'AG a considérablement amélioré la production des trois espèces réactives.



**Figure IV.23** : Disparition de l'IBP (0,05 mM) par les systèmes : (a)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PS et (b)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/PMS en présence et en absence d'inhibiteurs,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}] = [\text{PMS}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[\text{PS}] = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{CHCl}_3] = 0,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{t-BuOH}] = 1\%$ ,  $[\text{MeOH}] = 2\%$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

### IV.3.3. Minéralisation

L'objectif principal de l'étude de la dégradation d'un polluant organique en solution aqueuse est la minéralisation. Pour cela, nous avons suivi l'élimination du carbone organique totale (COT) au cours de l'oxydation catalytique de l'IBP dans le mélange IBP/ $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/oxydant en solution aqueuse neutre et à température ambiante. Les taux d'abattement du COT en fonction du temps de réaction sont reportés sur la figure IV.24. Les résultats en insertion montrent qu'après 24 heures de réaction, 85,8% et 54% d'IBP ont été minéralisés en présence du PS et PMS respectivement.



**Figure VI.24 :** Évolution du COT de l'IBP (0,05 mM) par le système : (a) Fe<sup>III</sup>-AG/PS et (b) Fe<sup>III</sup>-AG/PMS, [Fe<sup>III</sup>-AG] = [PMS] = 0,1 mM, [PS] = 5 mM, pH = 7,0 ± 0,1, T = 293 ± 2 K.

#### IV.4. Conclusion

Dans la présente étude, la dégradation de l'IBP induite par le complexe carboxylique Fe<sup>III</sup>-AG en présence de trois oxydants à savoir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS et PMS en phase homogène neutre a été examinée. Aucune interaction n'a été observée lors de l'étude du mélange IBP/Fe<sup>III</sup>-AG (0,05 mM/0,1 mM) à l'obscurité et à température ambiante.

Dans une étape préliminaire, une influence négligeable dans le processus de dégradation de l'IBP a été obtenue par l'introduction de l'AG seul dans les mélanges IBP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IBP/PS et IBP/PMS à pH neutre et à température ambiante.

L'activation des différents oxydants par le Fe<sup>III</sup> libre ou chélaté a montré que la meilleure efficacité pour la dégradation de l'IBP a été obtenue en présence du fer complexé. Cela est principalement dû à la présence de l'AG qui est un bon agent réducteur.

Pour optimiser les conditions expérimentales certains paramètres ont été examinés et on fait ressortir les conclusions suivantes :

L'étude catalytique des systèmes Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>III</sup>-AG/PS et Fe<sup>III</sup>-AG/PMS à pH neutre et à température ambiante a montré une bonne corrélation entre l'efficacité de dégradation et l'augmentation de la dose en oxydants. Les concentrations optimales ont été observées à 5 mM pour le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PS, ainsi de 0,1 mM pour PMS avec des disparitions de 95,96%, 99,64% et 92,54% respectivement. Au-delà de ces concentrations un ralentissement dans le processus de dégradation a été observé dans les systèmes Fe<sup>III</sup>-AG/PS et Fe<sup>III</sup>-AG/PMS.

L'influence de la concentration en complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  montre un effet positif sur l'élimination de l'IBP avec une concentration optimale de 0,1 mM. De plus, le rapport molaire optimal  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{:AG}$  a été observé avec la stœchiométrie 1:2. Le taux de dégradation de l'IBP est inversement proportionnel à sa dose initiale. La dégradation de l'IBP induite par le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  est fortement liée au pH du milieu réactionnel. L'oxydation optimale a été observée dans le milieu acide (pH 3,02 et pH 5,22) et neutre (pH  $\sim$  7,0) pour les systèmes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PS}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PMS}$  respectivement.

L'aspect mécanistique du processus catalytique d'oxydation de l'IBP a été également examiné par le biais de l'oxygène, tertio-butanol, méthanol, et chloroforme et montre que :

Un phénomène d'inhibition a été observé dans le milieu désoxygéné lors du processus de dégradation de l'IBP en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  et de différents oxydants à pH neutre et à température ambiante. L'utilisation de différents piègeurs a montré la contribution des radicaux  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\text{O}_2^{\cdot-}$ .

L'étude de la minéralisation suivie par le COT a montré qu'après 24 heures de réaction, la dégradation de l'IBP par les différents processus a suivi l'ordre délimitation suivant : 88,81% avec le système  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/H}_2\text{O}_2$  > 85,8% avec le système  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PS}$  > 54% avec le système  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG/PMS}$ .

# CHAPITRE V

## **DEGRADATION CATALYTIQUE DU PROPRANOLOL PAR DIFFÉRENTS POAs**

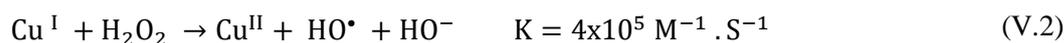
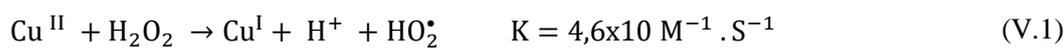
## Chapitre V. Dégradation catalytique du propranolol par différents POAs en solution aqueuse neutre

La démarche globale adoptée dans cette partie de ce travail est similaire à celle de l'ibuprofène (IBP). L'étude du mélange PRO/Cu<sup>II</sup>-AT/oxydant a été entreprise dans un milieu neutre en absence de lumière et sous une température ambiante. Par ailleurs, les paramètres expérimentaux ont été également optimisés.

### V.1. Etude comparative de la dégradation du PRO par les procédés Cu<sup>II</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu<sup>II</sup>/PMS (pH 3,0) et Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cu<sup>II</sup>-AT/PMS (pH 7,0)

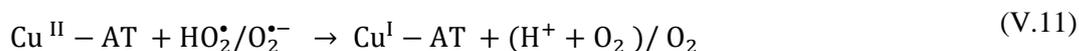
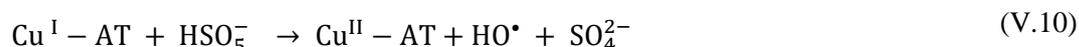
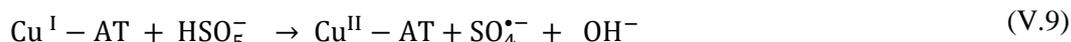
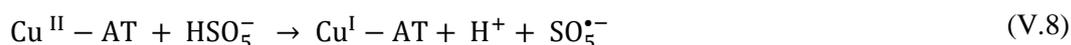
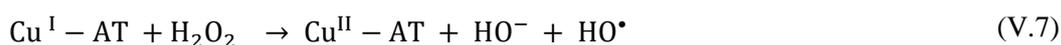
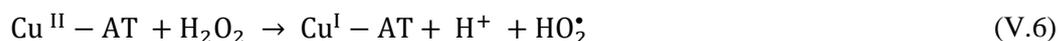
La figure V.1 présente la dégradation du PRO (0,05 mM) par différents systèmes dans lesquels les concentrations initiales en acide tartrique (AT), Cu<sup>II</sup> et oxydants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou PMS) étaient fixées à 1 mM, 0,1 mM et 5 mM respectivement. Une dégradation négligeable a été observée dans les mélanges PRO/AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PRO/AT/PMS à pH neutre. Cela montre que l'AT n'a aucune capacité à activer l'un des deux oxydants et la faible dégradation est probablement due à une oxydation classique [268]. Par contre, le système Fenton-like Cu<sup>II</sup>/oxydant a entraîné une légère dégradation du PRO, environ 38% d'élimination en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 47% avec le PMS ont été obtenues après 5 heures de réaction. Ceci peut être expliqué par la réduction du Cu<sup>II</sup> en Cu<sup>I</sup> en présence de l'un des deux oxydants par une étape intermédiaire de la formation d'un complexe Cu<sup>II</sup>-oxydant, et par conséquent, de la production lente des radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et SO<sub>5</sub><sup>•-</sup> (Eq. V.1 et V.3) qui sont caractérisés par un faible potentiel d'oxydation et de la haute sélectivité [44, 268]. De manière similaire au Fe, le Cu peut également activer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou le PMS en créant ainsi la réaction de Fenton-like par la production des radicaux HO<sup>•</sup> et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (Eq. V.2, V.4 et V.5) [44, 269].

Par ailleurs, le système classique Fenton-like nécessite d'opérer la réaction en milieu acide afin d'éviter la précipitation du métal en solution. Pour cette raison, nous avons pensé à introduire un agent chélatant afin d'appliquer la réaction de Fenton-like dans des conditions naturelles de pH et d'augmenter le potentiel d'oxydation du système Cu<sup>II</sup>/oxydant.



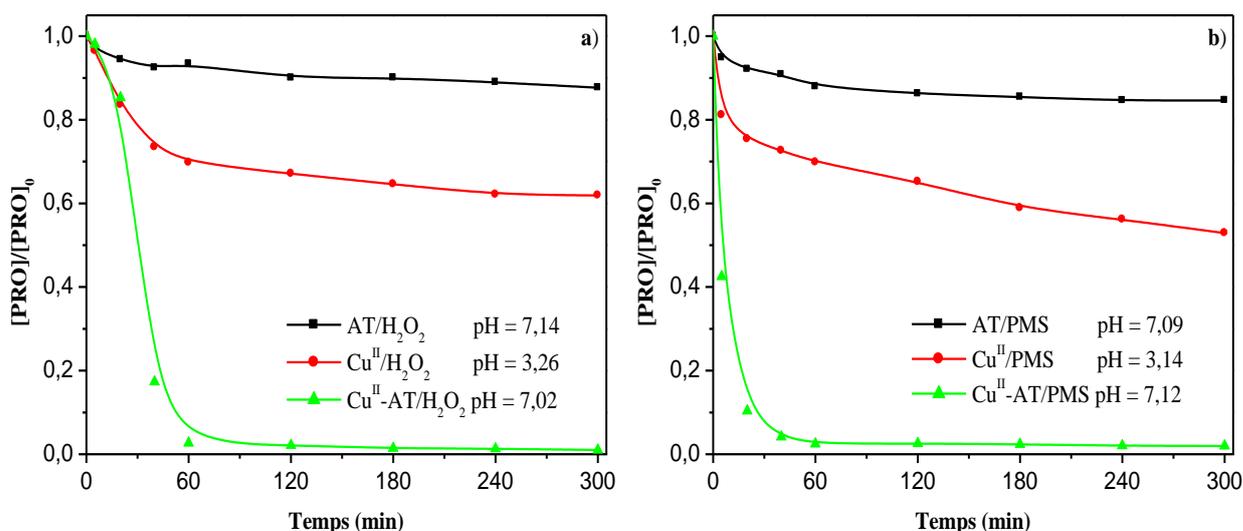
En revanche, l'utilisation du complexe Cu<sup>II</sup>-AT a considérablement renforcé la capacité d'oxydation des deux systèmes de type Fenton-like catalysés par le cuivre, ce qui a permis d'éliminer le PRO avec une disparition quasi complètement 98,99% par le procédé Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 98,03% par le procédé Cu<sup>II</sup>-AT/PMS au bout de 5 heures de réaction. Ceci est dû à la présence d'AT.

D'autres recherches ont montré que l'AT est un bon agent complexant du Fe qui empêche la précipitation du fer, améliore le recyclage du Fe<sup>III</sup>-AT/Fe<sup>II</sup>-AT, et donc augmente son efficacité d'utilisation [270-271]. De plus, l'AT pourrait modifier le potentiel redox du Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> et affecter la réactivité du Fe<sup>II</sup> avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [272]. De manière analogue au Fe, l'ajout de l'AT aux systèmes Cu<sup>II</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Cu<sup>II</sup>/PMS peut également accélérer la conversion du Cu<sup>II</sup> en Cu<sup>I</sup> (Eq. V.6 et V.8) [268]. Une autre étude suggère que l'AT peut fortement améliorer la récupération du Cu<sup>I</sup> dans le procédé hétérogène de photo Fenton-like, en utilisant le CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comme catalyseur, et que le Cu<sup>I</sup> généré subit des réactions homogènes de type Fenton [273]. Par conséquent, l'activation catalytique des deux oxydants s'effectue spontanément en présence du complexe Cu<sup>I</sup>-AT en décomposant le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou le PMS afin de produire les radicaux <sup>•</sup>OH et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> responsables de la dégradation du PRO (Eq. V.7, V.9 et V.10) [268-269, 274]. Une autre étude proposée par **Pham. A. N et Wait. T. D** [275], a supposé qu'en absence d'irradiation, le complexe Cu<sup>I</sup>-AT peut être généré par le biais d'une voie de transfert d'électron métal-ligand en présence des radicaux réducteurs tels que HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Eq. V.11).



Par ailleurs, les vitesses initiales des systèmes Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cu<sup>II</sup>-AT/PMS ont été calculées et trouvées comme étant égales à K<sub>Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,38 min<sup>-1</sup> et K<sub>Cu<sup>II</sup>-AT/PMS</sub> = 1,1 min<sup>-1</sup> respectivement. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de réaction du système Cu<sup>II</sup>-AT/PMS est supérieure à celle du système Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ce fait peut être expliqué par la production à la fois des radicaux <sup>•</sup>OH et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> responsables de la dégradation du PRO lors de l'activation du PMS par le Cu<sup>II</sup>-AT. Cependant, les radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> dans le système Cu<sup>II</sup>-AT/PMS

sont majoritairement impliqués dans la disparition du PRO car la constante de réaction entre le radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et PRO était de l'ordre de  $K_{\text{PRO}/\text{SO}_4^{\cdot-}} = 6,77 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [276]. Elle était 39 fois supérieure à celle du PRO et  $\cdot\text{OH}$   $K_{\text{PRO}/\text{HO}\cdot} = 1,73 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [277]. Donc, nous pouvons conclure que le système Fenton-like modifié catalysé par le complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  est le système catalytique le plus performant dans la dégradation du PRO quel que soit l'oxydant utilisé. Ceci peut être justifié par la présence de l'AT dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{oxydant}$  qui a fait augmenter le potentiel rédox du couple  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{Cu}^{\text{I}}\text{-AT}$  [273] en affectant ainsi sur la réactivité catalytique des oxydants  $\text{H}_2\text{O}_2$  et PMS en présence du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$ .



**Figure V.1 :** Etude comparative de la disparition du PRO (0,05 mM) par : (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mM) et (b) PMS (5 mM) par les systèmes Fenton-like et Fenton-like modifié,  $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[\text{AT}] = 1 \text{ mM}$  et  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}] = 0,1 \text{ mM}-1 \text{ mM}$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

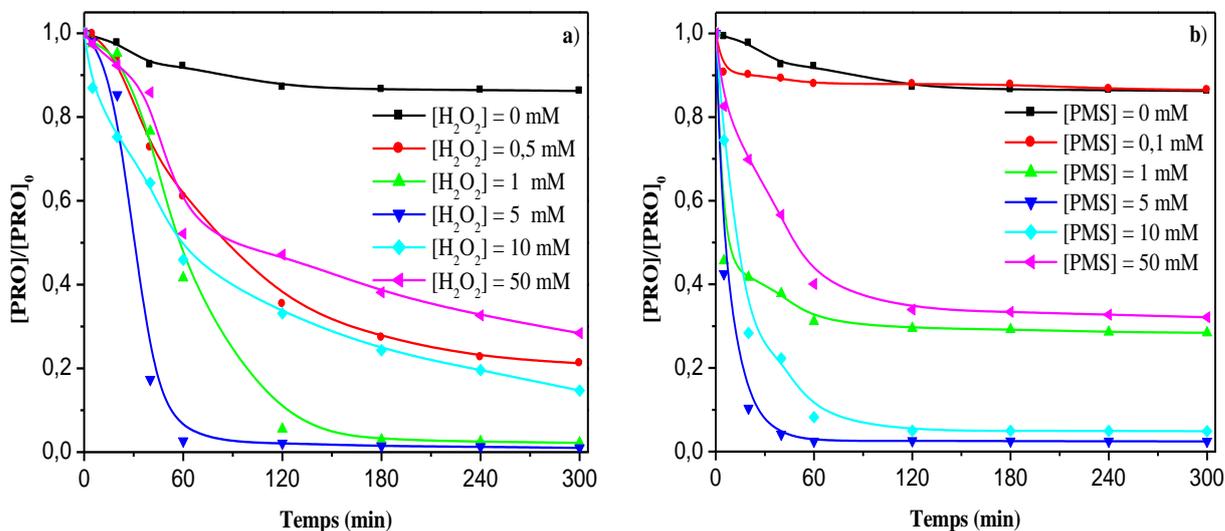
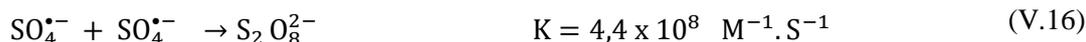
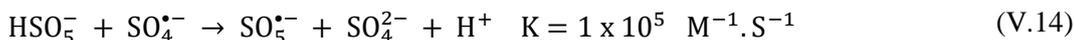
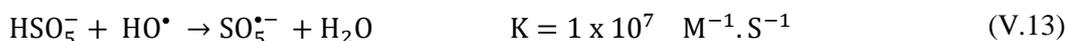
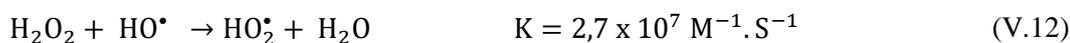
## V.2. Oxydation chimique du PRO en présence de $\text{H}_2\text{O}_2$ ou PMS induite par le complexe $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$ à pH neutre en solution aqueuse

### V.2.1. Etude paramétrique

#### • Effet de la concentration en oxydant

L'effet de la concentration en oxydant sur la vitesse de dégradation du PRO (0,05 mM) a été étudié à l'obscurité et à température ambiante. Les concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou PMS ont été variées entre 0,1 mM et 50 mM à pH 7,0 en présence du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  (0,1 mM). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.2. En absence de l'un des deux oxydants, une dégradation négligeable du PRO a été observée. Par ailleurs, l'efficacité des systèmes  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$  augmente avec l'augmentation de la dose en oxydant introduite initialement dans le milieu. Une dégradation de 78,78% à 98,99% a été obtenue dans la gamme de concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,5 mM à 5 mM. Cependant, l'élimination du PRO par le PMS avec des concentrations

variées de 0,1 mM à 5 mM est de 13,52% à 97,56%. La meilleure dégradation a été observée pour une dose optimale de 5 mM en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PMS. Ceci est dû à la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PMS en présence du complexe Cu<sup>I</sup>-AT afin de produire les radicaux <sup>•</sup>OH et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (Eq. V.7, V.9 et V.10). Pour des doses supérieures à 5 mM en oxydants, (10 - 50 mM), un effet régressif dans le processus de dégradation a été observé. Ceci pourrait être attribué à l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PMS qui ont réagi avec les radicaux <sup>•</sup>OH et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (Eq. V.12-V.14) produisant ainsi les radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et SO<sub>5</sub><sup>•-</sup> de faible potentiel d'oxydation E<sub>HO<sub>2</sub><sup>•</sup></sub><sup>0</sup> = 2,80 V > E<sub>HO<sub>2</sub><sup>•</sup></sub><sup>0</sup> = 0,36 V [278] E<sub>SO<sub>4</sub><sup>•-</sup></sub><sup>0</sup> = 3,10 V > E<sub>SO<sub>5</sub><sup>•-</sup></sub><sup>0</sup> = 1,10 V [279]. En outre, la recombinaison de <sup>•</sup>OH et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (Eq. V.15-V.17) a également contribué à la baisse de l'efficacité de dégradation du PRO [146, 280, 15, 281-282].



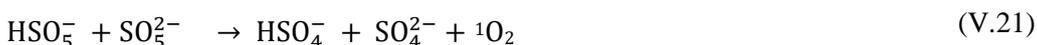
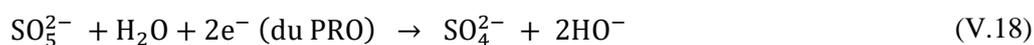
**Figure V.2 :** Effet de la concentration en oxydant (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) PMS sur la dégradation du PRO (0,05 mM) en présence du complexe Cu<sup>II</sup>-AT (0,1 mM), pH = 7,0 ± 0,1, T = 293 ± 2 K.

#### • Effet de la concentration initiale en complexe Cu<sup>II</sup>-AT

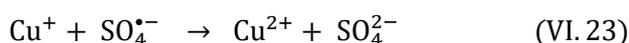
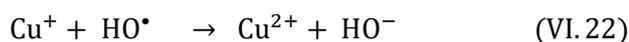
La concentration du complexe en tant que catalyseur est un paramètre important dans le processus homogène de la dégradation qui influence fortement l'efficacité de l'élimination des polluants

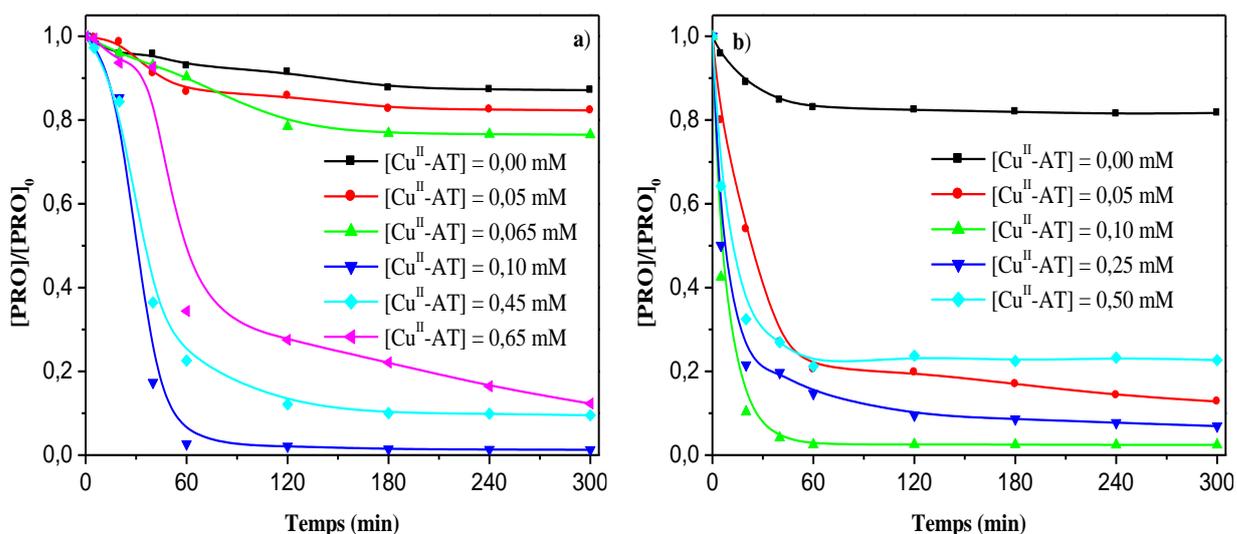
émergents en solution aqueuse. Pour cela, des expériences ont été menées en absence et en présence du complexe Cu<sup>II</sup>-AT de 0,05 mM à 0,65 mM sur la dégradation du PRO (0,05 mM) en solution aqueuse neutre, à l'obscurité et à température ambiante.

Le suivi par HPLC de la dégradation du PRO montre que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou du PMS pouvait oxyder légèrement le PRO sans addition du catalyseur Cu<sup>II</sup>-AT à la solution dans les conditions expérimentales actuelles (Fig V.3). Environ 13% et 18% ont été obtenus après 5 heures de réaction dans les mélanges PRO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PRO/PMS respectivement. Ce fait pourrait être expliqué par une oxydation classique du PRO en présence de l'un des deux oxydants. En effet, le PMS, en tant qu'espèce sélective (E<sup>0</sup> = 1,82 V [120]), est capable d'oxyder directement une variété de polluants organiques dans l'eau avec des espèces riches en électrons [283-285]. Dans notre cas, le PMS décompose directement le PRO qui contient un hétéroatome N et O selon les réactions suivantes [267] (Eq. V18-V.21).



Cependant, l'addition de petits volumes en complexe accélère la cinétique d'oxydation des deux systèmes étudiés dans la gamme de concentration de 0,05 mM à 0,10 mM. En effet, des disparitions de 17,68% à 98,99% par le système Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de 87,19% à 97,56% pour le système Cu<sup>II</sup>-AT/PMS ont été obtenues pour les doses en complexe Cu<sup>II</sup>-AT de 0,05 mM à 0,10 mM. L'augmentation de la dose du catalyseur Cu<sup>II</sup>-AT conduit à une production importante des radicaux <sup>•</sup>OH et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> résultant de l'activation des oxydants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PMS) par le complexe Cu<sup>II</sup>-AT. Cependant, pour des concentrations en Cu<sup>II</sup>-AT supérieures à 0,1 mM, la dégradation du PRO ralentit. Par ailleurs, lorsqu'une dose du complexe plus élevée est employée, le Cu<sup>I</sup> généré par la réaction avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou PMS probablement agit comme un puissant inhibiteur de radicaux <sup>•</sup>OH et SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> comme mentionnée dans les réactions ci-dessous (Eq. V22 et V.23) ce qui conduit à une faible dégradation du PRO.





**Figure V.3 :** Effet de la concentration en complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  en présence de : (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mM) et (b) PMS (5 mM) sur la disparition du PRO (0,05 mM),  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

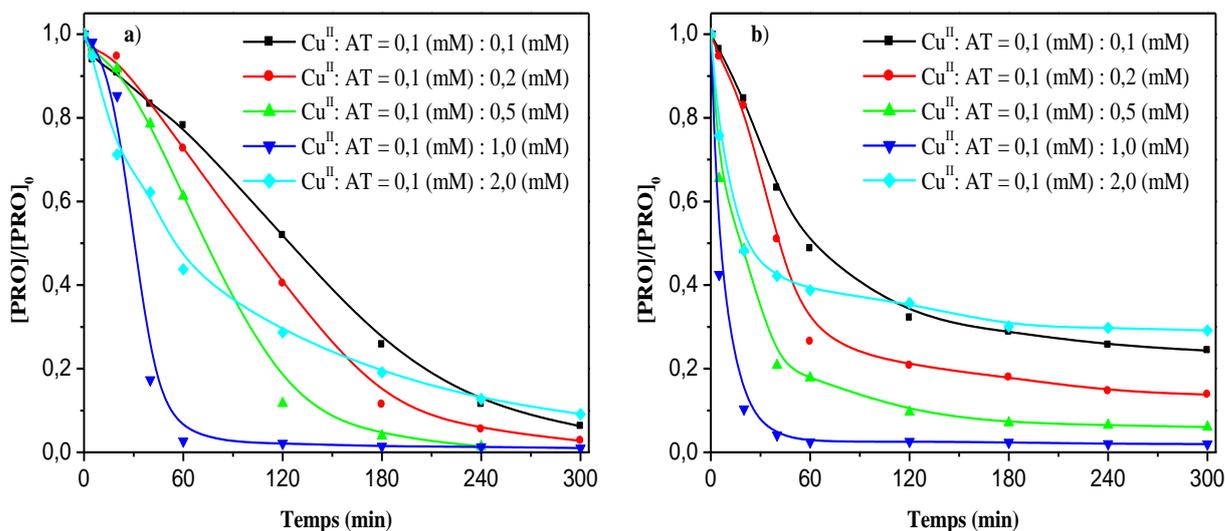
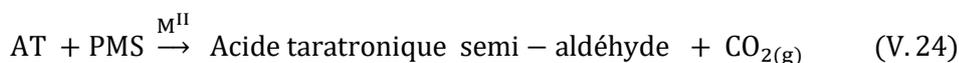
#### • Effet du rapport molaire $\text{Cu}^{\text{II}}\text{:AT}$

La stœchiométrie de la composition par le complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  est un facteur très important dans le processus de dégradation du PRO (0,05 mM). Dans cette partie, nous nous sommes intéressés donc à déterminer le rapport molaire optimal  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{:AT}$  nécessaire au procédé étudié. Pour cela, la dose en ion cuivre était maintenue constante à 0,1 mM et la concentration en AT était variée de 0,1 mM à 2 mM. L'initiation de réaction s'effectue en présence de 5 mM en oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$  ou PMS), ainsi que les expériences ont été effectuées dans un milieu neutre et à température ambiante. Les résultats de la figure V.4 montre que le taux d'oxydation du PRO est proportionnel à l'augmentation du rapport molaire  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{:AT}$ . En effet, le pourcentage de disparition du PRO avec les rapports molaires  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{:AT}$  de 1:1 jusqu'à 1:5 passe de 93,77% à 98,61% avec le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et de 75,68% à 93,96% avec le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ . Tandis que la dégradation optimale a été observée avec la stœchiométrie  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{:AT}$  de 1:10 pour les deux systèmes. Des recherches antérieures [94, 38] ont prouvé que le Fe et le Cu nécessitent des concentrations élevées en AT pour assurer une complexation totale du métal.

Dans le cas où les rapports molaires sont inférieurs à 1:10, l'efficacité de dégradation des deux systèmes étudiés diminue avec la diminution du rapport molaire  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{:AT}$  qui influence directement la concentration totale en ions cuivreux dans la solution. Ce résultat pourrait s'expliquer par la diminution de la concentration en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  soluble qui se trouve sous forme d'un complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$ . En effet, l'addition de quantité insuffisante du ligand (AT) (de 0,1 mM à 0,5 mM) à une solution contenant du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (0,1 mM) en milieu neutre conduit à la précipitation de ces derniers, due au pH du milieu réactionnel, car le cuivre non complexé est soluble dans une gamme de pH de 3,0 à 5,0,

ce qui explique la faible efficacité de dégradation du PRO pour les rapports molaires  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{AT}$  1:1, 1:2 et 1:5. Par ailleurs, un ralentissement dans le processus de dégradation du PRO a été observé lorsque le rapport  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{AT}$  était supérieur à 1:10 avec les deux systèmes étudiés. En effet, l'AT, en tant qu'acide organique, entre en compétition avec le PRO pour consommer les radicaux  $\cdot\text{OH}$  [273]. La constante de réaction entre le radical  $\cdot\text{OH}$  et l'AT à pH 7,0 et à 25°C était de l'ordre de  $K_{\text{AT}/\text{HO}\cdot} = 6,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [286]. Elle était proche à celle du PRO et le même radical  $K_{\text{PRO}/\text{HO}\cdot} = 1,73 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [277] ce qui explique l'impact inhibiteur de l'élimination du PRO avec le rapport molaire  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{AT}$  1:20 dans le cas du système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Pour le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ , l'excès d'AT réagit avec le PMS afin de donner le composé (acide tartronique semi aldéhyde) [287] ce qui conduit à la faible efficacité de dégradation du PRO avec le rapport molaire  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{AT}$  de 1:20 (Eq. V.24).



**Figure V.4 :** Effet du ratio molaire  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{AT}$  en présence de : (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mM), (b) PMS (5 mM) sur la disparition du PRO (0,05 mM),  $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 0,1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

#### • Effet du pH initial de la solution

Il a été rapporté que le pH de la solution peut affecter le mécanisme d'activation des oxydants ( $\text{H}_2\text{O}_2$  et PMS) [15, 124]. Pour expliquer ce résultat, nous avons fait varier ce paramètre dans l'élimination en phase homogène du PRO en présence du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$ . En effet, une série de tests a été évaluée à l'obscurité et à température ambiante en mélangeant 0,05 mM du PRO avec 0,1 mM du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$ . Puis, le pH du milieu réactionnel du mélange PRO/ $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  a été ajusté avec l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  (0,1 mM) et la soude  $\text{NaOH}$  (0,1 mM) pour obtenir la gamme du pH comprise entre 1,52 et 9,38. Enfin, la réaction

est initiée par l'ajout de 5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou du PMS. Comme le montre la figure V.5, le pH influence de manière positive le processus de dégradation dans le système Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dont la vitesse de disparition du PRO augmente avec l'augmentation du pH dans l'intervalle du pH acide de 1,52 à 3,12. Par contre, la vitesse de réaction d'élimination du PRO par le procédé Cu<sup>II</sup>-AT/PMS augmente avec l'augmentation du pH dans une gamme de pH plus large en passant du milieu acide vers le milieu neutre (pH compris entre 3,24-7,12). Le résultat de la dégradation du PRO dans le système Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est en bon accord avec celui obtenu par **Guo. J et al. [38]**. En effet, ils ont observé que l'élimination la plus rapide du méthyle orange (MO) assistée par le système Cu<sup>II</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de la lumière a été obtenue à pH 3,0. Par ailleurs, d'après le diagramme de spéciation du complexe proposé par **Marzieh. R et al. [100]**, l'espèce la plus dominante à pH 3,0 est Cu<sub>2</sub>(AT)<sub>2</sub> qui s'avère l'espèce la plus active catalytiquement. Des résultats similaires obtenus par **Lee. H - J et al. [288]**, montrent que la dégradation du DCF et du CBZ catalysée par le Cu<sup>II</sup> présente une cinétique de pseudo premier ordre avec des taux plus élevés à pH 3,0. Cependant, la vitesse de dégradation du PRO diminue légèrement pour des valeurs plus élevées de pH de 8,16 à 9,38 pour les deux systèmes. Ce résultat peut s'expliquer par le mécanisme d'action du PMS rapporté par **Ball et Edwards [124]** où l'auto-décomposition du PMS augmente avec l'augmentation du pH de la solution, et devient maximale à pH 9,0. Dans un milieu alcalin, le PMS peut être décomposé en radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, par la suite ces radicaux se transforment en radicaux <sup>•</sup>OH. Nous pouvons donc conclure que les radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> sont impliqués majoritairement dans la dégradation du PRO pour un pH neutre avec une constante de réaction  $K_{\text{PRO}/\text{SO}_4^{\bullet-}} = 6,77 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [276]. Tandis qu'à des valeurs de pH  $\geq 8,0$ , le <sup>•</sup>OH devient le radical réactif dominant [289] avec une constante de réaction  $K_{\text{PRO}/\text{HO}^{\bullet}} = 1,73 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  [277] ce qui explique la faible vitesse de dégradation du PRO en milieu basique.

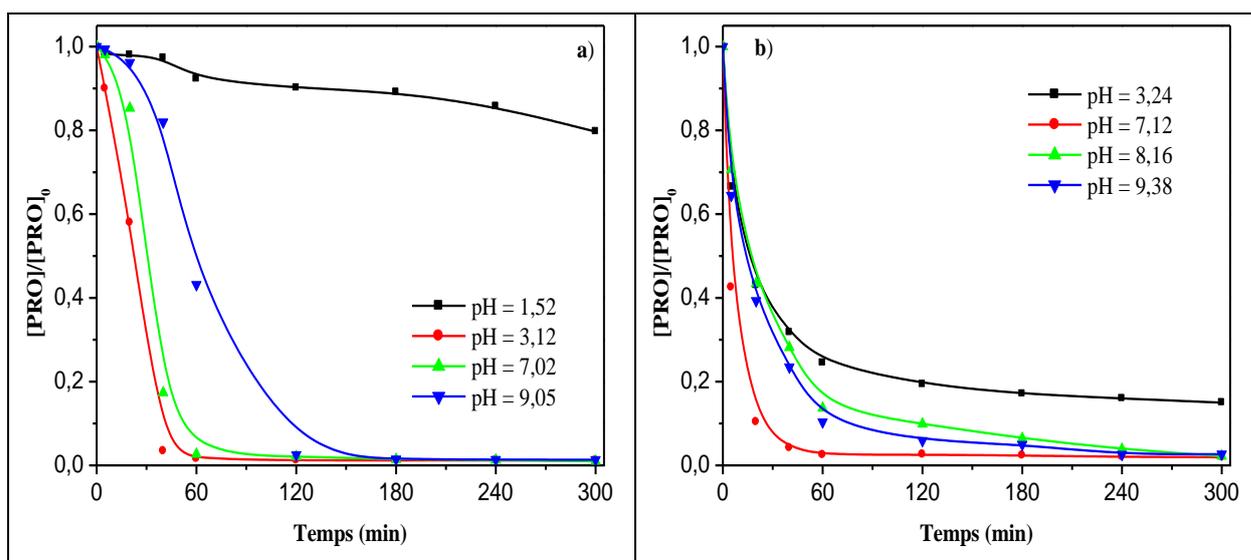


Figure V.5 : Effet du pH initial sur la dégradation du PRO (0,05 mM) en présence de :

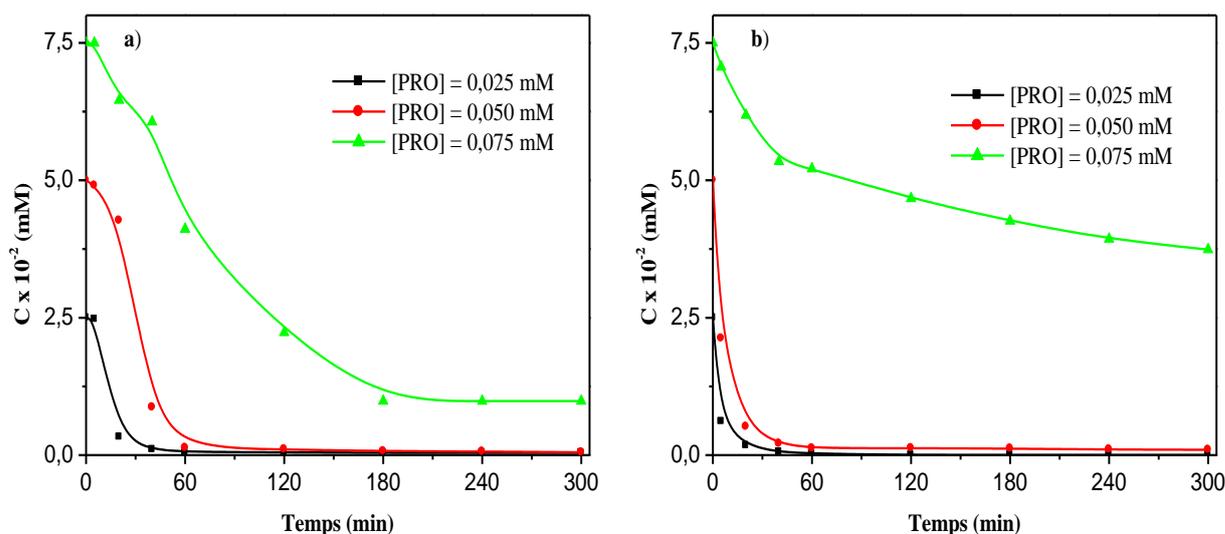
(a)  $H_2O_2$  (5 mM), (b) PMS (5 mM),  $[Cu^{II}-AT] = 0,1 \text{ mM} - 1 \text{ mM}$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

#### • Effet de la concentration du propranolol

L'effet de la concentration initiale du PRO sur l'efficacité de la réaction de sa dégradation a été également pris en considération. Pour cela, nous avons fait varier sa concentration de 0,025 mM à 0,075 mM en gardant la concentration en complexe  $Cu^{II}-AT$  fixe à 0,1 mM, en présence de 5 mM de  $H_2O_2$  ou de PMS. Ces expériences ont été effectuées dans un milieu neutre, à l'obscurité et à température ambiante de 25°C. L'analyse du tableau V.1 et de la figure V.6 montre clairement qu'une meilleure dégradation est obtenue pour une faible concentration en substrat. Cette observation traduit que le système catalytique d'oxydation en phase homogène correspond bien au traitement des solutions suffisamment diluées. Ce résultat peut s'expliquer de la même manière que le substrat précédent (Chapitre IV, effet de la concentration en IBP).

**Tableau V.1** : Taux de dégradation du PRO dans les systèmes  $Cu^{II}-AT/H_2O_2$  et  $Cu^{II}-AT/PMS$  à différentes concentrations du PRO en milieu neutre.

Oxydant	$H_2O_2$			PMS		
	$K \times 10^{-2}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$ (%)	% de dégradation	$K \times 10^{-2}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$ (%)	% de dégradation
$2,5 \times 10^{-2}$ (mM)	6,772	0,966	98,27	6,904	0,956	99,91
$5 \times 10^{-2}$ (mM)	6,074	0,958	98,99	5,952	0,957	98,03
$7,5 \times 10^{-1}$ (mM)	0,939	0,952	86,91	0,627	0,965	50,13



**Figure V.6 :** Effet de la concentration du substrat en présence de : (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mM) et (b) PMS (5 mM), [Cu<sup>II</sup>-AT] = 0,1 mM -1 mM, pH = 7,0 ± 0,1, T = 293 ± 2 K.

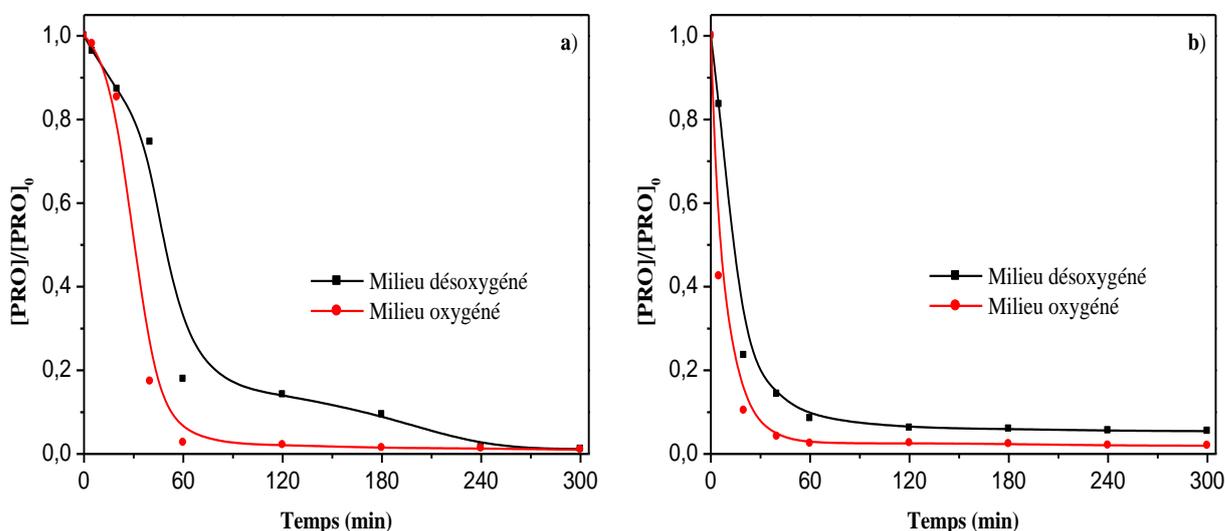
### V.2.2. Etude mécanistique

Pour mieux comprendre le processus catalytique des systèmes étudiés Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cu<sup>II</sup>-AT/PMS en terme d'implication d'espèces radicalaires responsables de la dégradation du PRO, nous avons évalué le rôle de l'oxygène sur sa disparition. Dans le même contexte, l'effet des pièges chimiques (le t-BuOH et le CHCl<sub>3</sub>) ont été également pris en compte

#### • Rôle de l'oxygène moléculaire sur la dégradation catalytique du PRO par les systèmes Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cu<sup>II</sup>-AT/PMS en solution aqueuse neutre

Puisque l'oxygène représente très souvent un paramètre important dans la majorité des voies réactionnelles lors des processus catalytiques d'oxydation, nous avons étudié son effet sur la disparition du PRO (0,05 mM) par le système Cu<sup>II</sup>-AT/oxydant (0,1 mM ; 5 mM). Pour les solutions désaérées, un barbotage à l'azote a été réalisé pendant 30 minutes avant l'initiation de la réaction d'oxydation du PRO. Les expériences ont été effectuées en solution aqueuse neutre à l'obscurité et à température ambiante. Les résultats présentés sur la figure V.7 laissent penser que la carence en oxygène ralenti légèrement l'élimination du PRO dans les deux systèmes étudiés. Ce résultat pourrait être dû au fait que l'oxygène dans le système Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pourrait augmenter la production de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> avec la réduction du Cu<sup>II</sup> en Cu<sup>I</sup>. Ce dernier réagit rapidement avec les radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup> afin de produire le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon les équations ci-dessous (Eq. V.25 et V.26) [269, 44]. Cette inhibition, bien que non totale, montre que l'oxygène est un facteur important dans le processus d'oxydation catalytique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [268]. Par contre, une source supplémentaire en radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>

est due à la réaction du PMS avec les radicaux  $O_2^{\bullet-}$ , montrant ainsi la moindre inhibition dans le milieu désoxygéné lors du processus de dégradation du PRO.

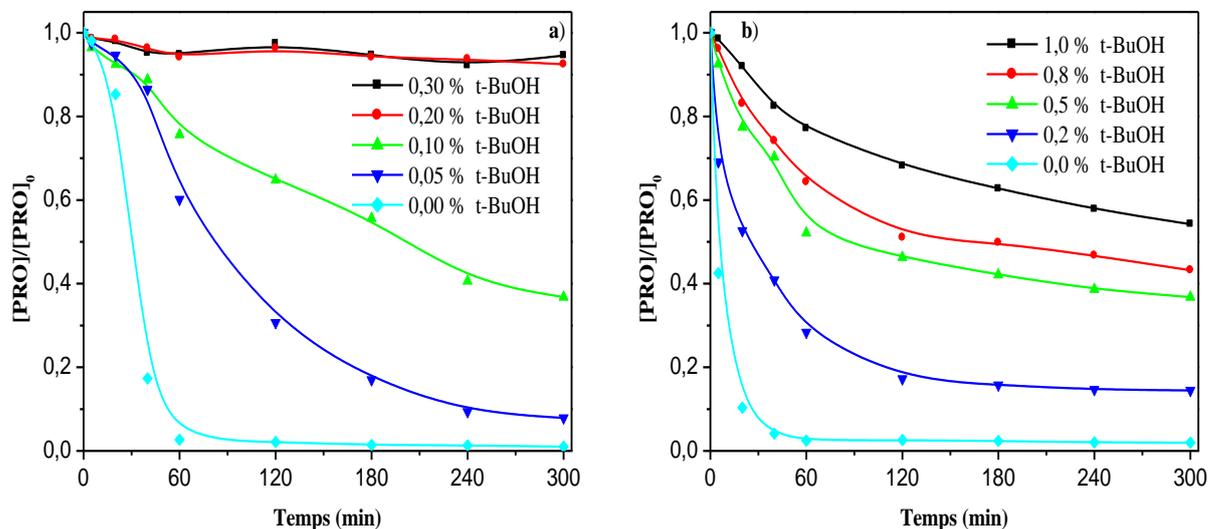


**Figure V.7 :** Disparition du PRO (0,05 mM) par les systèmes : (a)  $Cu^{II}$ -AT/ $H_2O_2$  et (b)  $Cu^{II}$ -AT/PMS en présence et en absence de l'oxygène,  $[Cu^{II}$ -AT] = 0,1 mM-1 mM,  $[H_2O_2]$  =  $[PMS]$  = 5 mM,  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2$  K.

#### • Contribution des radicaux hydroxyle dans la dégradation du PRO par les procédés $Cu^{II}$ -AT/ $H_2O_2$ et $Cu^{II}$ -AT/PMS en solution aqueuse neutre

Comme il a été déjà mentionné précédemment, le t-BuOH est l'un des plus forts capteurs du radical hydroxyle. Pour cela, une série d'expériences a été réalisée avec l'ajout du t-BuOH V/V(%) de 0,05% à 1%, en présence de 0,1 mM du complexe  $Cu^{II}$ -AT et 5 mM de  $H_2O_2$  ou PMS. A travers les résultats obtenus sur la figure V.8, il ressort que l'addition graduelle du t-BuOH aux mélanges PRO/ $Cu^{II}$ -AT/ $H_2O_2$  ou PRO/ $Cu^{II}$ -AT/PMS (0,05mM ; 0.1mM ; 5 mM) inhibe progressivement les processus catalytiques d'oxydation. L'inhibition de la réaction est étroitement liée à l'inhibition de la production des radicaux  $\bullet OH$ . Ce résultat montre que la dégradation du PRO induite par le complexe  $Cu^{II}$ -AT est assurée principalement par les radicaux  $\bullet OH$  pour le système  $Cu^{II}$ -AT/ $H_2O_2$ . Une étude rapportée par **Lee. H - J et al. [288]** a indiqué que le radical  $\bullet OH$  est la principale espèce responsable de la dégradation du DCF et du CBZ en présence d'un excès du t-BuOH. Par contre, l'utilisation du t-BuOH a inhibé partiellement la dégradation du PRO dans le système  $Cu^{II}$ -AT/PMS. Il est bien connu que la décomposition du PMS catalysé par un métal de transition conduit à la production de deux types de radicaux en l'occurrence  $SO_4^{\bullet-}$  et  $\bullet OH$ .

Dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT/PMS}$ , le  $t\text{-BuOH}$  piège rapidement que les radicaux  $\cdot\text{OH}$  avec une constante de réaction  $K_{t\text{-BuOH},\text{HO}\cdot} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , tandis que les radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  restent toujours en solution, ce qui prouve l'inhibition incomplète du processus de dégradation du PRO. Des résultats similaires ont été obtenus par **Tang . Sh et al. [271]**.

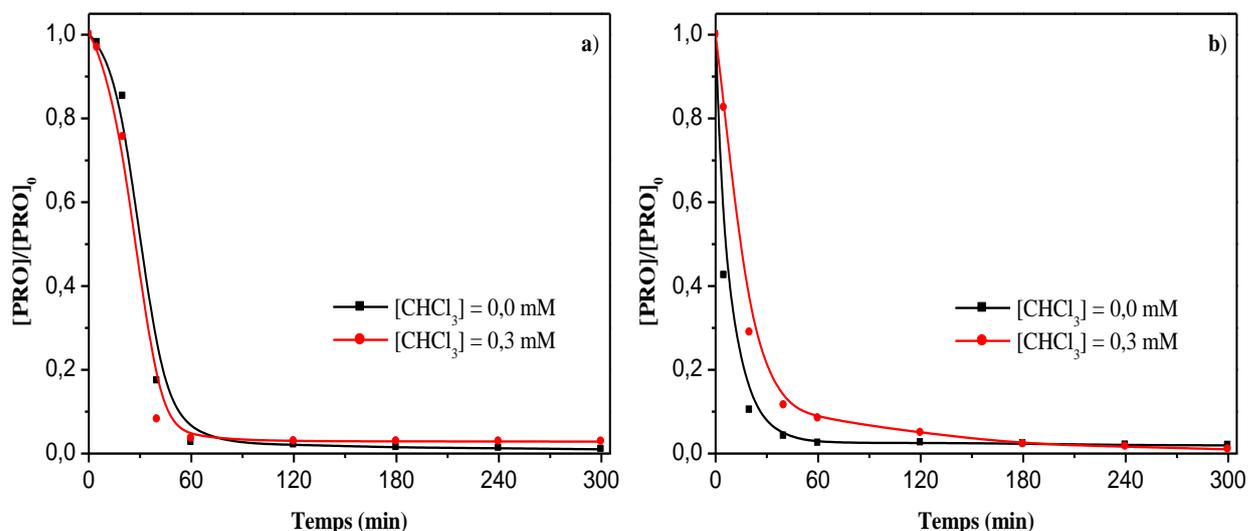


**Figure V.8 :** Elimination du PRO (0,05 mM) en présence de différentes proportions du  $t\text{-BuOH}$  par les systèmes : (a)  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et (b)  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}] = 0,1 \text{ mM}$ - $1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{PMS}] = 5 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

#### • Effet du chloroforme sur la disparition du PRO

Pour déterminer si le radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$  contribuait à la dégradation du PRO dans les systèmes  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$  (0,1 mM ; 5 mM), le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) a été ajouté en faible dose aux échantillons comme piège à radicaux  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ( $K_{\text{CHCl}_3/\text{O}_2^{\cdot-}} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Pour cela, des expériences ont été menées en absence et en présence du  $\text{CHCl}_3$  (0,3 mM) en milieu neutre à l'obscurité et à température ambiante. Les résultats présentés dans la figure V.9 montre que l'addition du  $\text{CHCl}_3$  dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  n'affecte pas l'élimination du PRO indiquant que les radicaux  $\text{O}_2^{\cdot-}$  seuls ne pouvaient pas dégrader le polluant dans nos condition expérimentales. Ceci est dû à la faible réactivité des radicaux  $\text{O}_2^{\cdot-}$  lorsqu'ils étaient dispersés dans la solution aqueuse, en raison d'une disproportion rapide pour générer du  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. IV.13) [290]. Contrairement à ce qui a été observé dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$  une légère inhibition dans la vitesse d'élimination du PRO a été observée par l'utilisation du  $\text{CHCl}_3$ . Cela indique que les radicaux  $\text{O}_2^{\cdot-}$  contribuaient non seulement à la production du  $\text{Cu}^{\text{I}}$  dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ , mais aussi à l'activation du PMS pour produire du  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [290-291].

Bien que cette inhibition ne soit pas totale, nous pouvons donc confirmer l'hypothèse de la transformation du PRO par la biais des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .



**Figure V.9 :** Effet du chloroforme sur la dégradation du PRO (0,05 mM) par les systèmes :

(a)  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et (b)  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}] = 0,1 \text{ mM} - 1 \text{ mM}$ ,

$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{PMS}] = 5 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

### V.3. Conclusion

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude de la dégradation catalytique du propranolol (PRO) induite par le complexe organique  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  en présence de deux différents oxydants ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  et PMS en phase homogène neutre.

En absence du catalyseur  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$ , les oxydants  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou PMS ont contribué à une légère dégradation du PRO en solution aqueuse.

Dans l'étude paramétrique nous avons fait ressortir les conclusions suivantes :

- Une amélioration dans les processus d'oxydation a été retenue avec l'augmentation de la concentration en oxydants. La dose optimale a été observée avec l'ajout de 5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou du PMS.
- L'efficacité de la destruction du PRO a été améliorée avec l'augmentation de la dose en complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  dans la gamme étudiée de 0,05 mM à 0,1 mM. Cependant, la compétition entre les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et l'excès du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  était d'autant plus intense dans les solutions plus concentrées.
- La dégradation du PRO par les systèmes  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$  augmente avec l'augmentation de la stœchiométrie  $\text{Cu}^{\text{II}}:\text{AT}$  en complexe. La dégradation optimale des deux systèmes étudiés a été observée avec le rapport 1:10.

- L'utilisation de fortes concentrations du PRO a diminué la cinétique de dégradation et ceci quelle que soit l'oxydant étudié.

Une meilleure dégradation du PRO a été obtenue avec un pH optimal de pH 3,12 dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et à pH 7,12 dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ .

L'étude mécanistique a montré que :

- L'addition du t-BuOH dans les mélanges  $\text{PRO}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{PRO}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$  inhibent les processus catalytiques de dégradation. Ce résultat montre que la dégradation du PRO induite par le complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  fait intervenir principalement par les radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Alors que le  $\text{CHCl}_3$  a inhibé partiellement la dégradation du PRO dans le système  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ , indiquant ainsi la participation des radicaux  $\text{O}_2^{\cdot-}$  dans la décomposition du PMS.

# CHAPITRE VI

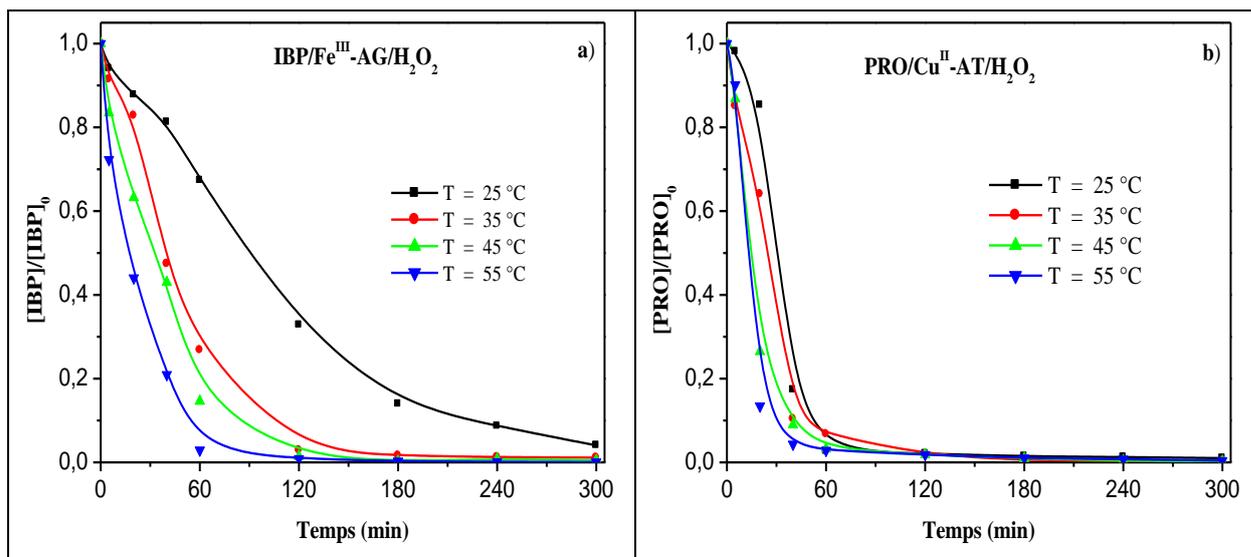
## APPROCHE ENVIRONNEMENTALE

## Chapitre VI. Approche Environnementale

Pour une approche environnementale, le devenir du composé pharmaceutique (IBP ou PRO) quand il subit l'action simultanée du complexe organique ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG ou  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT) activé par le  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A cet effet, nous avons étudié l'effet de certains paramètres tels que la température du milieu réactionnel, les sels et les métaux de transitions ; vu que ces derniers sont généralement présents dans les rejets industriels. De plus, l'influence de la matrice environnementale et l'application de ces procédés sur plusieurs types de polluants pharmaceutiques a été également pris en considération dans cette étude.

### VI.1. Effet de la température sur la dégradation de deux polluants pharmaceutiques

La température est un paramètre important dans la réaction de Fenton, pour montrer son influence dans le processus de type Fenton-like modifié, des solutions aérées contenant les mélanges IBP/ $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/ $\text{H}_2\text{O}_2$  et PRO/ $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,05 mM ; 0,1 mM ; 5 mM) à pH neutre ont été traitées en faisant varier la température du milieu de 25°C à 55°C. D'après les résultats de la figure VI.1 le taux d'oxydation de l'IBP augmente rapidement avec l'augmentation de la température dans la gamme étudiée. En effet, l'élimination de l'IBP passe de 67,16% à 99,14% dans la gamme de température de 25°C à 55°C en utilisant le procédé  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG/ $\text{H}_2\text{O}_2$  après 2 heures de réaction. Tandis que, pour la même gamme de température étudiée (25-55°C) et la même durée de réaction 97,88% à 98,15% d'élimination du PRO a été obtenue par le système  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . La température a un effet positif sur l'efficacité de dégradation des substrats étudiés en augmentant le nombre de collisions entre les molécules, ce qui est probablement dû à l'augmentation du taux d'oxydation. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [292-296]. La température est un facteur important dans le système de type Fenton classique ou modifié et son augmentation peut conduire à une augmentation de la vitesse d'élimination des polluants [76, 296]. De plus, la vitesse de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et toute forme des ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ou  $\text{Cu}^{\text{II}}$  chélaté ou libre augmente avec la température [293], ce qui entraîne la dégradation rapide de l'IBP et PRO avec des températures plus élevées.



**Figure VI.1** : Effet de la température du milieu réactionnel dans les mélanges :

(a)  $IBP/Fe^{III}-AG/H_2O_2$ , (b)  $PRO/Cu^{II}-AT/H_2O_2$ ,  $[Fe^{III}-AG] = 0,1 \text{ mM}-0,2 \text{ mM}$ ,  
 $[Cu^{II}-AT] = 0,1 \text{ mM}-1 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$ ,  $pH = 7,0 \pm 0,1$ .

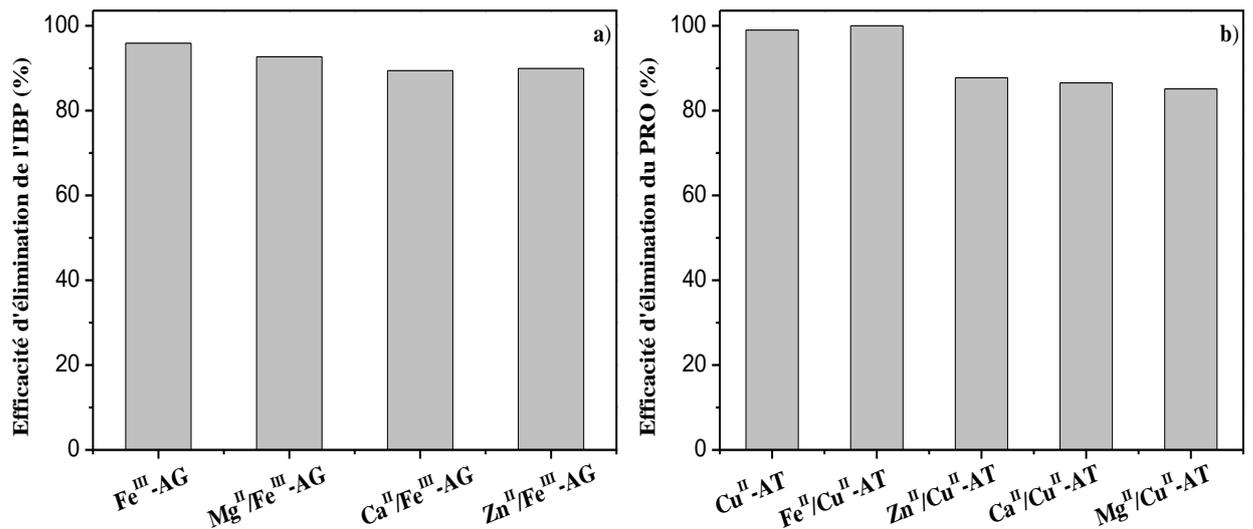
## VI.2. Effet des cations métalliques sur la dégradation de l'IBP et le PRO

Les métaux existent le plus souvent dans les eaux naturelles et mêmes dans les eaux usées industrielles. Ils sont considérés comme des polluants lorsqu'ils se trouvent avec des doses dépassant la norme d'acceptabilité environnementale. Ces substances influent directement la qualité des eaux, et par conséquent sur leurs traitements. Ils peuvent influencer de manière significative les réactions catalytiques d'oxydation en interférant avec les catalyseurs utilisés. Donc, Il est intéressant d'étudier l'effet de ces traces d'ions bivalent sur l'élimination de 0,05 mM de l'IBP et du PRO afin de mieux comprendre leurs dégradations dans l'environnement aquatique. Pour ce fait, nous avons choisi une dose proche des concentrations environnementales (0,05 mM) du  $Fe^{II}$ ,  $Mg^{II}$ ,  $Ca^{II}$  et  $Zn^{II}$ , en présence de 5 mM en  $H_2O_2$  et 0,1 mM de  $Fe^{III}-AG$  ou  $Cu^{II}-AT$  à pH neutre et à température ambiante. Les pourcentages de dégradation de l'IBP et du PRO ont été calculés après 5 heures de réaction. L'analyse du tableau VI.1 et de la figure VI.2 montrent que la présence de  $Mg^{II}$ ,  $Ca^{II}$  et  $Zn^{II}$  dans le système  $Fe^{III}-AG/H_2O_2$  n'a aucun effet sur la dégradation de l'IBP, cela peut être dû à leurs constantes de stabilité ( $\log\beta$ ) avec l'AG qui sont inférieures à celle du  $Fe^{III}$  (11,66), ce qui minimise la compétition de complexation entre le ligand et les métaux. Par conséquent, la réactivité catalytique du complexe dans le système  $M^{n+}/Fe^{III}-AG/H_2O_2$  est faiblement affectée. De même, l'addition de ces cations ( $Mg^{II}$ ,  $Ca^{II}$  et  $Zn^{II}$ ) dans le système  $Cu^{II}-AT/H_2O_2$  n'a montré également aucun effet sur la disparition du PRO, car leurs constantes de stabilité sont inférieures à celle du  $Cu^{II}$ , à l'exception des ions ferreux  $Fe^{II}$

qui accélèrent la réaction. En améliorant de ce fait la réactivité catalytique du système étudié ainsi la dégradation complète est obtenue après 1 heure de réaction. Ce résultat peut être expliqué par la compétition de complexation entre le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pour former le complexe car la constante de formation du complexe  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-AT}$  était 2,34 fois supérieure à celle du complexe  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$ . De plus, il a été montré dans la littérature que les complexes de fer sont plus réactifs catalytiquement en comparaison avec les complexes de cuivre [174].

**Tableau VI.1** : Constante de stabilité des complexes  $\text{M}^{\text{n+}}\text{-AG}$  [214] et  $\text{M}^{\text{n+}}\text{-AT}$  [208].

Log $\beta$	$\text{M}^{\text{n+}}\text{-AG}$	$\text{M}^{\text{n+}}\text{-AT}$
$\text{Cu}^{\text{II}}$	-	3,20
$\text{Fe}^{\text{II}}$	-	7,49
$\text{Mg}^{\text{II}}$	10,70	1,36
$\text{Zn}^{\text{II}}$	11,38	2,68
$\text{Ca}^{\text{II}}$	11,45	1,80



**Figure VI.2** : Effet de métaux sur l'oxydation catalytique de l'IBP et du PRO par les systèmes : (a)  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{H}_2\text{O}_2$ , (b)  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}] = 0,1 \text{ mM}-0,2 \text{ mM}$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}] = 0,1 \text{ mM}-1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$ ,  $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ .

### VI.3. Effet des anions inorganiques sur la dégradation de l'IBP et le PRO

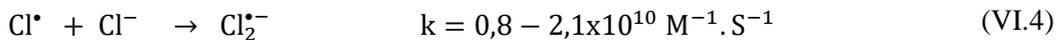
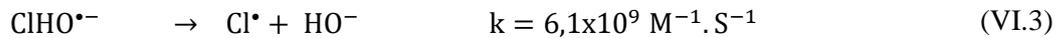
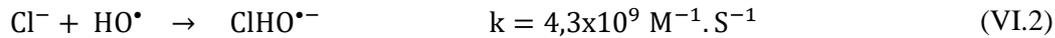
Toutes les eaux contiennent différents anions inorganiques provenant de la dissolution des sels ou également formés pendant la dégradation des polluants. Pour cette raison, l'étude de leurs influences sur la performance du système de type Fenton-like modifié est donc intéressante.

L'effet de quatre sels minéraux :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$  (0,05 mM) ont été ajoutés aux mélanges  $\text{IBP}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{PRO}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Les résultats de la figure VI.3 indiquent

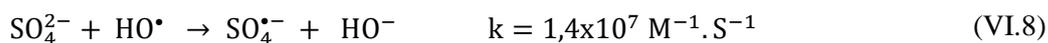
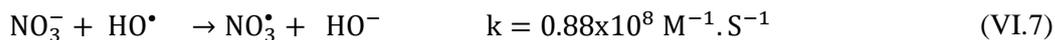
que l'ajout du bicarbonate de sodium dans le système complexe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet régressif sur le processus d'élimination des polluants. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature [297-298]. Il a été montré que les HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> inhibaient les réactions d'oxydation des polluants organiques dans l'eau. En effet, le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> peut réagir comme un piège aux radicaux HO• (Eq. VI.1) [79] formés à partir des systèmes Fenton-like modifié, produisant ainsi les radicaux carbonate CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> dont le potentiel d'oxydation est plus faible (E° = 1,59V) et une sélectivité plus élevée [299-300].

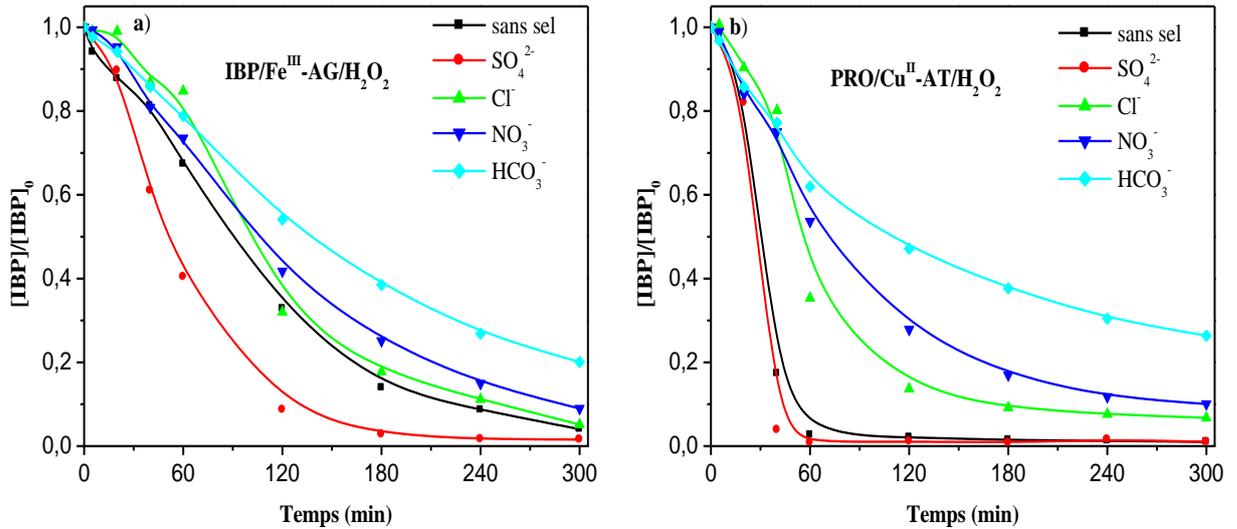


Cependant, l'utilisation d'ions chlorures dans le système Cu<sup>II</sup>-AT /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partiellement inhibé la dégradation du PRO au cours de la réaction. Ceci est probablement dû à la réaction de piégeage entre les Cl<sup>-</sup> et les radicaux HO• (Eq. VI.2 et VI.3) [300-301], générant un radical Cl• avec un potentiel d'oxydation plus faible [302], qui peut ensuite être transformé en Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Eq. VI.4) [79]. Dans le cas du système Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les cinétiques de disparition de l'IBP sont presque similaires. **Zhang. H et al.** [303] ont montré que l'IBP oxydé par le radical HO• forme l'IBP•. Par la suite, ce radical IBP• réagit avec le Cl• pour produire un produit substitué par le chlore (Eq. VI.5 et VI.6). Ce fait a abaissé l'effet d'inhibition des ions Cl<sup>-</sup>.



En présence de NaNO<sub>3</sub>, l'élimination lente de l'IBP et du PRO peut être attribuée à la réaction rapide des radicaux HO• avec l'anion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon l'équation (Eq. VI.7) [304]. Cependant, la présence des anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a amélioré la dégradation des l'IBP et PRO. Cette amélioration est probablement due à la réaction des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> avec les radicaux HO• en produisant les radicaux sélectifs SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> (K<sub>HO•/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1,4x10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>.S<sup>-1</sup>) (Eq. VI.8) [148] qui sont capables aussi de dégrader les polluants organiques dans l'eau.</sub>





**Figure VI.3 :** Effet des anions inorganiques (0,05 mM) dans les mélanges :  
 (a) IBP/ $Fe^{III}$ -AG/ $H_2O_2$ , (b) PRO/ $Cu^{II}$ -AT/ $H_2O_2$ ,  $[Fe^{III}$ -AG] = 0,1 mM-0,2 mM,  
 $[Cu^{II}$ -AT] = 0,1 mM-1 mM,  $[H_2O_2]$  = 5 mM, pH = 7,0 ± 0,1, T = 293 ± 2 K.

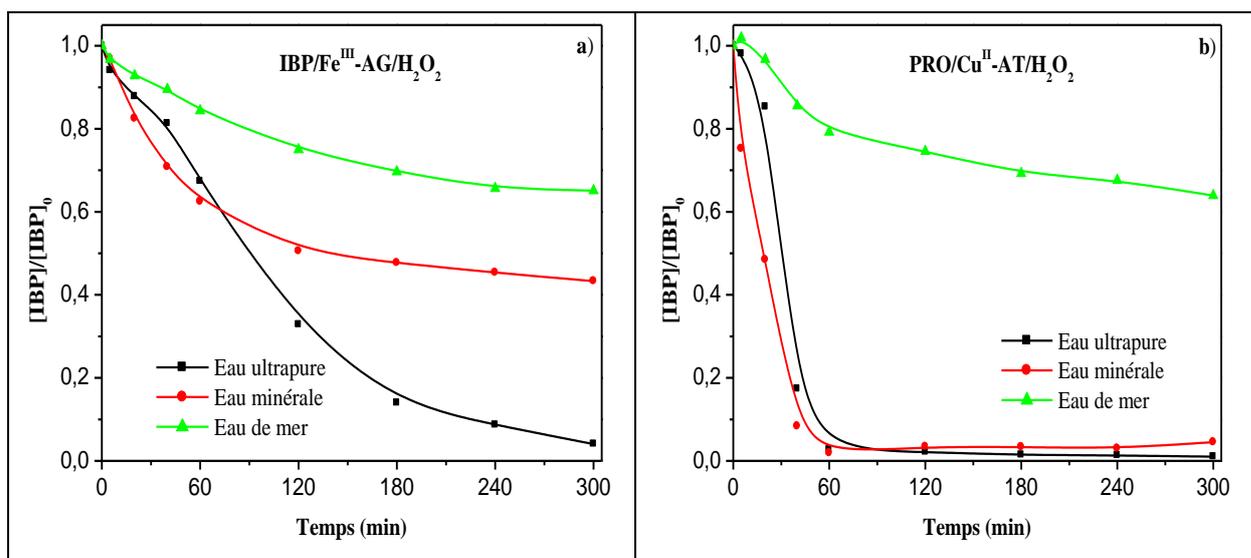
#### VI.4. Dégradation catalytique d'IBP et PRO dans les matrices environnementales réelles

La dégradation des produits pharmaceutiques dépend du type de matrice hydrique, comme l'eau pure, les eaux de surface et les rejets industriels. Pour ce fait, la capacité du procédé Fenton-like modifié a été testée dans des matrices aqueuses différentes, en utilisant l'eau minérale (Geudila) et l'eau de mer dans la dégradation de l'IBP et du PRO catalysée par les complexes de fer et de cuivre. Les principales caractéristiques de ces deux matrices sont listées dans le tableau VI.2 et les résultats de dégradation obtenus sont présentés sur la figure VI.4.

**Tableau VI.2 :** Principales caractéristiques de l'eau minérale (Geudila) et l'eau de mer.

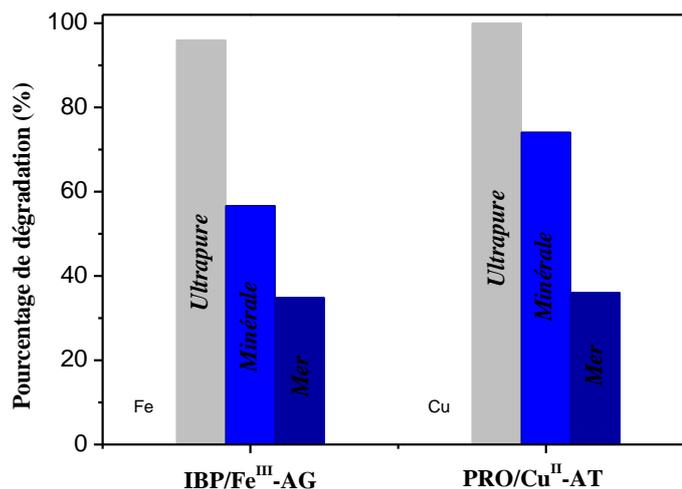
Caractéristique	Eau minérale	Eau de mer
pH	7,35	7,50
Ca <sup>2+</sup>	78,00 mg.L <sup>-1</sup>	0,40 g.L <sup>-1</sup>
Mg <sup>2+</sup>	37,00 mg.L <sup>-1</sup>	1,30 g.L <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	29,00 mg.L <sup>-1</sup>	11,00 g.L <sup>-1</sup>
K <sup>+</sup>	2,00 mg.L <sup>-1</sup>	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	95,00 mg.L <sup>-1</sup>	3,00 g.L <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	20,00 mg.L <sup>-1</sup>	40,00 g.L <sup>-1</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,50 mg.L <sup>-1</sup>	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	< 0,01 mg.L <sup>-1</sup>	-
R.S à 180°C	564	-

La figure VI.4 montre qu'une meilleure efficacité de dégradation de l'IBP et PRO a été obtenue avec l'eau ultra-pure. Elle est de l'ordre : eau ultra-pure > eau minérale > eau de mer. L'effet positif de l'eau minérale est probablement dû à la présence d'anion sulfate, en tant qu'espèce majoritaire avec la dose la plus élevée (95 mg.L<sup>-1</sup>), qui peut former les radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> par réaction avec les radicaux <sup>•</sup>OH (Eq. VI.8). Ensuite, les radicaux sélectifs SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> participent à la dégradation et accélèrent la cinétique d'oxydation de l'IBP et le PRO. Par ailleurs, la dégradation des deux polluants a été fortement inhibée dans l'eau de mer. En effet, l'analyse du tableau VI.2 montre clairement que la teneur en ions chlorure est la plus élevée (40 g.L<sup>-1</sup>) en comparant avec les autres composés de l'eau de mer. Ce résultat est déjà expliqué dans la partie précédente de ce travail (**Partie VI.3**) où l'addition de faible dose en ions chlorures aux procédés Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inhibe partiellement le processus d'oxydation des polluants (Eq. VI.2-VI.4). Ceci induit une inhibition importante dans le processus de dégradation des deux polluants lorsque la teneur en ions Cl<sup>-</sup> est plus élevée. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature et montre que l'utilisation d'un surdosage d'ions chlorure inhibe complètement la dégradation de l'IBP [305].



**Figure VI.4 :** Oxydation catalytique de l'IBP et du PRO (0,05 mM) dans différentes matrices de l'environnement par les systèmes : (a) Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [Fe<sup>III</sup>-AG] = 0,1 mM-0,2 mM, [Cu<sup>II</sup>-AT] = 0,1 mM-1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mM, pH = 7,0 ± 0,1, T = 293 ± 2 K.

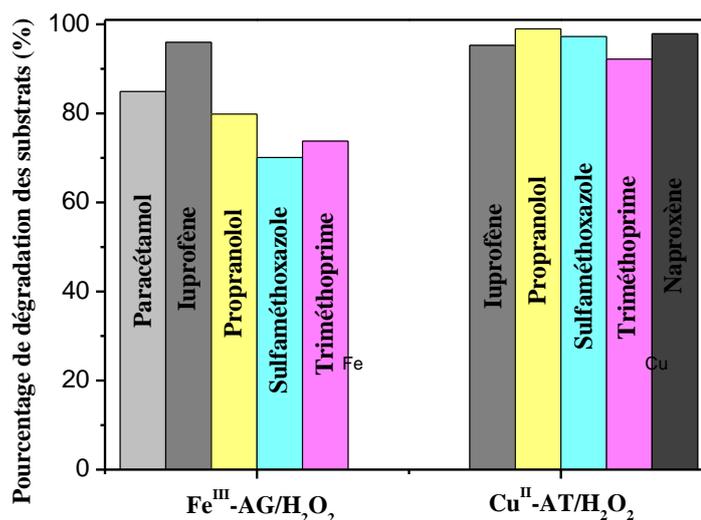
Par la suite, nous avons également pris l'efficacité d'élimination de l'IBP et le PRO après 5 heures de temps de réaction, la dégradation est presque totale au laboratoire. Cependant, en s'approchant des conditions environnementales, un effet régressif dans le processus d'élimination a été observé pour les deux polluants (Fig VI.5).



**Figure VI.5 :** Pourcentage d'élimination de l'IBP et le PRO (0,05 mM) dans différentes matrices environnementales.

### VI.5. Application du système Fenton-like modifié pour la dégradation de différents polluants pharmaceutiques à pH neutre en solution aqueuse

Une autre étude a été réalisée en testant la capacité catalytique de nos complexes organiques synthétisés (Fe<sup>III</sup>-AG et Cu<sup>II</sup>-AT) à décomposer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afin de dégrader plusieurs types de classes thérapeutiques de polluants pharmaceutiques notamment les anti-inflammatoires, les β-bloquants ainsi que les antibiotiques, coexistent dans l'environnement aquatique. Pour ce fait, nous avons suivi la disparition de 0,05 mM de l'ibuprofène (IBP), naproxène (NPX), le paracétamol (PC) le propranolol (PRO), le sulfaméthoxazole (SMX) et le triméthoprime (TMP) par les systèmes Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sous nos conditions expérimentales, les résultats de la figure VI.6 montrent que les procédés de traitement étudiés Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les conditions naturelles de pH (pH 7,0) sont efficaces dans la transformation de la majorité de tous types ou de toutes familles de polluants pharmaceutiques dans les rejets industriels hospitaliers ou pharmaceutiques. On peut conclure, qu'à base de produits naturels, non toxiques et coexistants dans l'environnement (Fe, Cu, AG et AT) et sous les conditions naturelles de pH, un simple traitement par une oxydation chimique *in-situ* (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est capable de dégrader plusieurs types de polluants organiques dans l'environnement aquatique.



**Figure VI.6 :** Oxydation catalytique de différents polluants pharmaceutiques (0,05 mM) par les systèmes : (a) Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [Fe<sup>III</sup>-AG] = 0,1 mM-0,2 mM, [Cu<sup>II</sup>-AT] = 0,1 mM-1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5 mM, pH = 7,0 ± 0,1, T = 293 ± 2 K.

### VI.7. Conclusion

Pour une approche environnementale, le devenir de différents produits pharmaceutiques en solution aqueuse, les éléments essentiels se trouvant dans les eaux naturelles, ainsi que les conditions environnementales ont été examinés et révèlent que :

- L'élévation de la température du milieu réactionnel a entraîné une amélioration appréciable dans le procédé catalytique de dégradation de l'IBP et du PRO.
- La variation de l'ajout des ions métalliques aux procédés étudiés de traitement est pratiquement négligeable. Une compétition de complexation peut être à l'origine de ce fait.
- La présence des bicarbonates dans les mélanges IBP/Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PRO/Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation de nos substrats. Cependant, les ions chlorures avec de faibles doses contribuent de manière moins intense sur la disparition des deux polluants en utilisant les procédés Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, l'addition d'anions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aux systèmes étudiés a améliorée la dégradation des deux polluants par la production importante de radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> responsables à la dégradation. Afin de vérifier la faisabilité des mélanges IBP/Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PRO/Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'environnement, des essais dans des matrices environnementaux réelles (l'eau minérale et l'eau de mer) ont été effectuées. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que la disparition de nos substrats dépend fortement de la nature de la matrice utilisée.
- L'application de ces procédés de dégradation de différents produits pharmaceutiques a montré la capacité catalytique supérieure aux autres procédés mentionnés dans la littérature.

# CONCLUSION GENERALE

## VII. Conclusion Générale

L'objectif du présent travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre général du traitement des eaux polluées en produits pharmaceutiques par les différentes techniques de procédés d'oxydation avancée dans des conditions respectueuses de l'environnement, en utilisant des produits naturels, non toxiques et coexistants dans l'environnement aquatique. Ce travail est basé principalement sur l'activation catalytique des oxydants  $H_2O_2$ , PS et PMS induite par des complexes organométalliques dans la dégradation de l'ibuprofène (IBP) et le propranolol (PRO) dans des conditions naturelles de pH. Pour cela, une méthodologie a été mise en place, elle intègre non seulement les constantes cinétiques de la dégradation et le taux de minéralisation de l'IBP et du PRO, mais aussi une étude détaillée sur les propriétés chimiques des complexes organométalliques synthétisés à base de fer et de cuivre et une étude de dégradation de ces polluants dans des matrices environnementales réelles. Les effets de plusieurs paramètres tels que les valeurs de pH initial de solution, la concentration en complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT en oxydants  $H_2O_2$ , PS et PMS ainsi qu'en substrats IBP et PRO ont tous été étudiés. L'influence du rapport molaire M:L, de l'oxygène moléculaire et de différents inhibiteurs de radicaux tels que le t-BuOH, le MeOH et le  $CHCl_3$  a également été pris en compte.

Nous avons démontré que le  $Fe^{III}$  et le  $Cu^{II}$  à pH neutre étaient complexé par l'acide gallique (AG) et l'acide tartrique (AT) avec les rapports molaires M:L 1:2 et 1:10 respectivement. Nous avons également vérifié la stabilité des complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT par une analyse spectroscopique. Les résultats ont montré que ces complexes sont stables dans nos conditions expérimentales et les constantes de leurs stabilités  $\log\beta$  sont approximativement égales à 11,66 et 3,28 respectivement. De plus, leurs  $pK_a$  ont également été calculés et estimés à 4,59 et 5,00 respectivement.

En termes de traitement de l'eau dans des conditions respectueuses de l'environnement, l'utilisation des complexes organométalliques  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT comme catalyseurs, dans la dégradation de l'IBP et le PRO, nécessite leur introduction avec des concentrations proches de celles trouvés dans l'environnement aquatique.

Dans la première partie de ce travail, une étude préliminaire a été réalisée à température ambiante pour déterminer la présence d'éventuelles interactions thermiques lors de la mise en mélange des différents constituants substrat-complexe et substrat-ligand. En effet, aucune interaction n'a été observée lors du vieillissement de la solution contenant ces mélanges.

Pour la suite de ce travail, une activation catalytique des différents oxydants  $H_2O_2$ , PS et PMS induite par les complexes  $Fe^{III}$ -AG et  $Cu^{II}$ -AT a été réalisée. La teneur en  $Fe^{II}$  générée

a également été suivie en complexant le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  avec la 1,10-phénanthroline et nous avons présenté des cinétiques de formation en parfait accord avec les cinétiques de disparition de l'IBP.

L'optimisation des principaux paramètres réactionnels tels que le pH initial de la solution la concentration en substrat, la concentration en complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  ainsi que leurs rapports molaires M:L a été réalisée sur la dégradation de l'IBP et le PRO. En effet, la concentration optimale en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , PS et PMS était de 5 mM dans les procédés  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PS}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ , tandis que le PMS dans le procédé  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PMS}$  nécessite une faible dose de 0,1 mM pour la dégradation totale de l'IBP.

L'efficacité de dégradation de l'IBP et le PRO dans les procédés étudiés est fortement dépendante du pH du milieu réactionnel. Elle est plus rapide à pH 3,0 et 5,0 dans les procédés Fenton-like modifié en présence des deux complexes étudiés ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et aussi par le système  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PS}$ . Alors que dans les systèmes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PMS}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ , la dégradation optimale a été observée à pH 7,0.

Le taux de disparition de l'IBP et le PRO augmente lorsque la concentration en complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}$  augmente. Cependant, la tendance est inversée pour des concentrations supérieures à 0,1 mM. En revanche l'augmentation de la concentration du polluant fait régresser son taux d'élimination quel que soit le composé pharmaceutique ou le système étudié.

L'étude mécanistique révèle que l'oxygène moléculaire joue un rôle important dans le processus de dégradation puisqu'il intervient de plusieurs manières dans la séquence de réaction menant à la production des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .

En présence de l'alcool tert-butylique, l'inhibition totale de la dégradation montre que les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont responsables dans l'élimination des deux substrats (IBP et PRO) dans les systèmes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{H}_2\text{O}_2$ . La contribution des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) est impliquée majoritairement dans la dégradation de l'IBP et le PRO dans les systèmes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PS}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PMS}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-AT}/\text{PMS}$ .

Le suivi du COT montre que la durée de vie des intermédiaires réactionnels est moins importante que le produit de départ. Le système le plus performant dans l'élimination de l'IBP après 24 heures de réaction était le système Fenton-like modifié  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{H}_2\text{O}_2$  à pH neutre alors que la minéralisation a suivi l'ordre des systèmes :  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PS} > \text{Fe}^{\text{III}}\text{-AG}/\text{PMS}$ .

Pour une approche environnementale des systèmes étudiés, l'élévation de la température du milieu réactionnel a entraîné une amélioration appréciable dans les vitesses d'oxydation catalytique de l'IBP et le PRO. Cependant, la présence des ions métalliques aux procédés de traitement étudiés est pratiquement négligeable. Par ailleurs, la présence des bicarbonates dans les mélanges

IBP/Fe<sup>III</sup>-AG/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et PRO/Cu<sup>II</sup>-AT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation de nos substrats. Tandis que, les ions chlorures à faibles doses contribuent de manière positive à la disparition de l'IBP et le PRO dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, l'addition d'anions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aux systèmes étudiés a amélioré la dégradation de l'IBP et le PRO par la production importante des radicaux SO<sub>4</sub><sup>\*-</sup> responsables à la dégradation.

La destruction de l'IBP et le PRO par les procédés Fenton-like modifié en présence des complexes Fe<sup>III</sup>-AG et Cu<sup>II</sup>-AT dépend fortement de la nature de la matrice environnementale (eau minérale et eau de mer). Lorsque les complexes sont impliqués, la disparition de l'IBP et le PRO suit l'ordre suivant : eau ultra-pure > eau minérale > eau de mer, ce qui reflète l'interaction différente des complexes avec les composants des eaux naturelles.

L'application de ces procédés de dégradation de différents produits pharmaceutiques a montré la capacité catalytique supérieure par rapport aux autres procédés de traitement.

# **ANNEXE**

## Productions scientifiques

### Publications

**LEKIKOT.B.**, MAMMERI.L., TALBI.Kh., BENSSASSI.M.E., ABDESSEMED.A., SEHILI.T., Homogeneous modified Fenton-like oxidation using Fe<sup>III</sup>-gallic acid complex for ibuprofen degradation at neutral pH. *Desalination and Water Treatment*, 234 (2021), 147-157, doi: 10.5004/dwt.2021.27626.

TALBI.Kh., MAMMERI.L., **LEKIKOT.B.**, BENSSASSI.M.E., SEHILI.T., Degradation of sulfamethoxazole by a new modified Fenton-like process using Cu(II)-nitrilotriacetic acid complex as catalyst at neutral pH in aqueous medium. *Separation and Purification Technology*, 302 (2022) 122052, doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122052.

BENSSASSI.M.E., MAMMERI.L., Talbi.Kh, **LEKIKOT.B.**, SEHILI.T, J.A. SANTABALLA, M. CANLE, Removal of paracetamol in the presence of iron(III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation. *Separation and Purification Technology*. 261 (2021), 118-195, doi : 10.1016/j.seppur.2020.118195.

### Communications

**LEKIKOT.B.**, MAMMERI.L., TALBI.Kh., BENSSASSI.M.E., SEHILI.T., Etude comparative du processus de dégradation des contaminants émergents propranolol, metoprolol, sulfaméthoxazole, triméthoprim, naproxène et l'ibuprofène, en milieu aqueux par Fenton-like et Fenton-like modifié à pH neutre; Siminaire National sur l'Apport des Biotechnologies sur la Protection de l'Environnement, 15 - 16 Décembre 2019– Univ.Msila, Algérie (Communication par affiche).

**LEKIKOT.B.**, MAMMERI.L., SEHILI.T., Contribution of the Iron(III)-Gallic acid in the degradation of ibuprofen at neutral pH in aqueous solution; 1<sup>ST</sup> International Webinar of Biological and Chemical Engineering, 10 - 11 Novembre 2021– Univ.Blida, Algérie (Communication par affiche).

**LEKIKOT.B.**, MAMMERI.L., SEHILI.T., Homogenous Fenton-like and modified Fenton-like at neutral pH; Siminaire National sur les Polluants Emergents dans l'eau SNPEE2022, 22 - 23 Mars 2022– Univ.Tipaza, Algérie (Communication par affiche)

## Résumé

L'activation catalytique du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), du persulfate (PS) et du peroxymonosulfate (PMS) par des complexes organométalliques de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a été appliquée dans l'élimination de plusieurs types de polluants pharmaceutiques en solution aqueuse. Les procédés catalytiques de traitement ont été réalisés en utilisant différents agents chélatants afin de solubiliser le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et le  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dans une solution aqueuse neutre.

Une première partie a été consacrée à la synthèse et la caractérisation des complexes organiques de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en solution aqueuse à savoir  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT.

Dans la seconde partie du travail, l'ibuprofène (IBP) et le propranolol (PRO) ont été utilisés comme molécules modèles pour étudier l'activation de plusieurs oxydants par ces complexes organométalliques. Une étude préliminaire du mélange complexe/substrat à l'obscurité et à température ambiante a été réalisée et a confirmé l'absence d'interaction entre le substrat et le complexe.

L'effet de différents facteurs, tels que le pH initial, l'oxygène, la concentration du complexe, ainsi que la concentration du substrat, sur la dégradation de l'IBP et du PRO a été examiné. La minéralisation de l'IBP a nécessité plus de temps que la dégradation.

L'aspect mécanistique a été également pris en compte et montre le rôle des radicaux oxydants engagés dans le processus Fenton-like modifié qui impliqueraient le radical  $\cdot\text{OH}$  pour les deux complexes alors que l'effet conjugué des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\cdot\text{OH}$  particularisèrent le cas du complexe/PMS.

L'application de ces procédés de dégradation de différents produits pharmaceutiques a montré la capacité catalytique supérieure en comparaison avec d'autres procédés de traitement.

**Mots clés :**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -AG,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -AT, milieu neutre, ibuprofène, propranolol, Fenton-like modifié.

## **Abstract**

The catalytic activation of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) by organometallic  $\text{Fe}^{\text{III}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes has been applied in the removal of several types of pharmaceutical pollutants in aqueous solution.

The catalytic treatment processes were performed using different chelating agents to solubilize  $\text{Fe}^{\text{III}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in a neutral aqueous solution.

The first part of this work was devoted to the synthesis and characterization of organic complexes of  $\text{Fe}^{\text{III}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in aqueous solution namely  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -GA and  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -TA.

In the second part, ibuprofen (IBP) and propranolol (PRO) were used as model molecules to study the activation of several oxidants by these organometallic complexes. A preliminary study of the complex/substrate mixture in the dark and at room temperature was performed and confirmed the absence of interaction between the substrate and the complexes.

The effect of different factors, such as initial pH, oxygen, complex concentration, as well as substrate concentration, on the degradation of IBP and PRO was examined. The mineralization of IBP required more time than the degradation.

The mechanistic aspect was also taken into account and shows the role of the oxidizing radicals involved in the modified Fenton-like process which would involve the  $\cdot\text{OH}$  radical for both complexes whereas the combined effect of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$  radicals particularized the case of the PMS/complex.

The application of these processes for the degradation of different pharmaceutical products has shown the superior catalytic capacity in comparison with other treatment processes.

**Keywords :**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -GA,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -TA - neutral medium - ibuprofen – propranolol, modified Fenton-like.

## ملخص

تم تطبيق النشاط التحفيزي لبيروكسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$ )، بيرسيلفات (PS) و البيروكسيمونوسيلفات (PMS) بواسطة معقدات عضوية ل  $Fe^{III}$  و  $Cu^{II}$  و استعمالهم في إزالة عدة أنواع من الملوثات الصيدلانية في محلول مائي.

وعليه تم إجراء عمليات المعالجة التحفيزية باستخدام عوامل مخلبية مختلفة لإذابة  $Fe^{III}$  و  $Cu^{II}$  في محلول مائي محايد. كذلك تم تخصيص الجزء الأول لتركيب وتوصيف المعقدات العضوية ل  $Fe^{III}$  و  $Cu^{II}$  في محلول مائي وهي  $Fe^{III}$ -AG و  $Cu^{II}$ -AT.

في الجزء الثاني من العمل، تم استخدام الإيبوبروفين (IBP) والبروبرانولول (PRO) كجزيئات نموذجية لدراسة تنشيط العديد من المؤكسدات بواسطة هذه المركبات العضوية المعدنية.

تم إجراء دراسة أولية للمزيج المعقد/ الملوث العضوي في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة وأكدت عدم وجود تفاعل بين مكونات هذا المزيج.

كذلك تم فحص تأثير العوامل المختلفة، مثل الأس الهيدروجيني الأولي، والأكسجين، وتركيز المركب، وكذلك تركيز الملوث العضوي، على تدهور IBP و PRO. يتطلب تمعدن IBP وقتاً أطول من التدهور.

تم أيضاً أخذ الجانب الميكانيكي في الاعتبار ويظهر دور الجذور المؤكسدة المشاركة في عملية شبيهة بفتون المعدلة والتي ستشمل جذور  $OH^*$  لكلا المجمعين بينما التأثير المشترك لجذور  $SO_4^{*-}$  و  $OH^*$  خصصت في حالة PMS/المعقد. أظهر تطبيق هذه العمليات لتحلل المنتجات الصيدلانية المختلفة قدرة تحفيزية فائقة مقارنة بعمليات المعالجة الأخرى.

**الكلمات المفتاحية:**  $Fe^{III}$ -AG،  $Cu^{II}$ -AT، الوسط المحايد، الإيبوبروفين، البروبرانولول، تعديل شبيه الفنتون.

**REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

**Références Bibliographiques**

- [1] T. A. Ternes, « Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers | Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1 », *Water Research*, vol. 32, n° 11, p. 3245-3260, nov. 1998, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- [2] L. D. Nghiem, A. I. Schäfer, et M. Elimelech, « Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 19, p. 7698-7705, oct. 2005, doi: 10.1021/es0507665.
- [3] C. Liang et H.-W. Su, « Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n° 11, p. 5558-5562, juin 2009, doi: 10.1021/ie9002848.
- [4] A. TSITONAKI, B. PETRI, M. CRIMI, H. MOSBÆK, R. L. SIEGRIST, et P. L. BJERG, « In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 40, n° 1, p. 55-91, janv. 2010, doi: 10.1080/10643380802039303.
- [5] R. J. Watts et A. L. Teel, « Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO », *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, vol. 10, n° 1, p. 2-9, janv. 2006, doi: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2006)10:1(2).
- [6] P. Devi, U. Das, et A. K. Dalai, « In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems », *Science of The Total Environment*, vol. 571, p. 643-657, nov. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.032.
- [7] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, et Y. Kawase, « Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II », *Chemosphere*, vol. 82, n° 10, p. 1422-1430, mars 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.052.
- [8] J. M. Monteagudo, A. Durán, et C. López-Almodóvar, « Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 83, n° 1, p. 46-55, sept. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.02.002.

- [9] P. L. Huston et J. J. Pignatello, « Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction », *Water Research*, vol. 33, n° 5, p. 1238-1246, avr. 1999, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00330-3.
- [10] J. J. Pignatello, E. Oliveros, et A. MacKay, « Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, n° 1, p. 1-84, janv. 2006, doi: 10.1080/10643380500326564.
- [11] M. G. Alalm, A. Tawfik, et S. Ookawara, « Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 46-51, mars 2015, doi: 10.1016/j.jece.2014.12.009.
- [12] G. Ruppert, R. Bauer, et G. Heisler, « The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 73, n° 1, p. 75-78, juin 1993, doi: 10.1016/1010-6030(93)80035-8.
- [13] J. J. Pignatello et G. Chapa, « Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 13, n° 3, p. 423-427, 1994, doi: 10.1002/etc.5620130309.
- [14] D. Han *et al.*, « New insights into the role of organic chelating agents in Fe(II) activated persulfate processes », *Chemical Engineering Journal*, vol. 269, p. 425-433, juin 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.106.
- [15] 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 », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 85, n° 3, p. 171-179, janv. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.07.010.
- [16] C. A. L. Graça, A. C. de Velosa, et A. C. S. C. Teixeira, « Amicarbazone degradation by UVA-activated persulfate in the presence of hydrogen peroxide or Fe<sup>2+</sup> », *Catalysis Today*, vol. 280, p. 80-85, févr. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.06.044.

- [17] P. Nfodzo et H. Choi, « Sulfate Radicals Destroy Pharmaceuticals and Personal Care Products », *Environmental Engineering Science*, vol. 28, n° 8, p. 605-609, août 2011, doi: 10.1089/ees.2011.0045.
- [18] 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 », *Separation and Purification Technology*, vol. 261, p. 118195, avr. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118195.
- [19] 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 », *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 17, n° 2, févr. 2019, doi: 10.1515/ijcre-2018-0106.
- [20] I. Ghoul *et al.*, « Fe(III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 378, p. 147-155, juin 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.04.018.
- [21] W. H. Glaze, « Drinking-water treatment with ozone », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00157a001> (consulté le 17 février 2023).
- [22] A. Kotronarou, G. Mills, et M. R. Hoffmann, « Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100162a037> (consulté le 17 février 2023).
- [23] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catalysis Today*, vol. 53, n° 1, p. 51-59, oct. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- [24] M. Nie *et al.*, « Enhanced removal of organic contaminants in water by the combination of peroxymonosulfate and carbonate », *Science of The Total Environment*, vol. 647, p. 734-743, janv. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.065.
- [25] V. Romero, S. Acevedo, P. Marco, J. Giménez, et S. Esplugas, « Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol », *Water Research*, vol. 88, p. 449-457, janv. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2015.10.035.
- [26] J. A. Khan, X. He, H. M. Khan, N. S. Shah, et D. D. Dionysiou, « Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> and UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/Fe<sup>2+</sup>

- processes: A comparative study », *Chemical Engineering Journal*, vol. 218, p. 376-383, févr. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.12.055.
- [27] N. N. Mahamuni et Y. G. Adewuyi, « Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, n° 6, p. 990-1003, août 2010, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.005.
- [28] F. Ghanbari et M. Moradi, « A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 499-506, mars 2015, doi: 10.1016/j.jece.2014.12.018.
- [29] H. J. H. Fenton, « LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron », *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 65, n° 0, p. 899-910, janv. 1894, doi: 10.1039/CT8946500899.
- [30] S. H. Lin et C. C. Lo, « Fenton process for treatment of desizing wastewater », *Water Research*, vol. 31, n° 8, p. 2050-2056, août 1997, doi: 10.1016/S0043-1354(97)00024-9.
- [31] F. Haber, J. Weiss, et W. J. Pope, « The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, vol. 147, n° 861, p. 332-351, janv. 1997, doi: 10.1098/rspa.1934.0221.
- [32] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J. F. Blais, « Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants| Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfr », *Revue Des Sciences de l'Eau*, vol. 22, 2009.
- [33] J. Soler *et al.*, « Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides », *Water Research*, vol. 43, n° 18, p. 4441-4450, oct. 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.011.
- [34] U. Bali et B. Karagözoğlu, « Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133 », *Dyes and Pigments*, vol. 74, n° 1, p. 73-80, janv. 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.01.013.

- [35] J. K. Kim, F. Martinez, et I. S. Metcalfe, « The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol », *Catalysis Today*, vol. 124, n° 3, p. 224-231, juin 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.040.
- [36] G. Ghiselli, W. F. Jardim, M. I. Litter, et H. D. Mansilla, « Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 167, n° 1, p. 59-67, sept. 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.005.
- [37] E. Lipczynska-Kochany et J. Kochany, « Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH », *Chemosphere*, vol. 73, n° 5, p. 745-750, oct. 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.028.
- [38] J. Guo, X. Chen, Y. Shi, Y. Lan, et C. Qin, « Rapid Photodegradation of Methyl Orange (MO) Assisted with Cu(II) and Tartaric Acid », *PLOS ONE*, vol. 10, n° 8, p. e0134298, août 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0134298.
- [39] Y. Sun et J. J. Pignatello, « Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf00014a031>.
- [40] X. Xue, K. Hanna, C. Despas, F. Wu, et N. Deng, « Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at neutral pH », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 311, n° 1, p. 29-35, sept. 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2009.06.016.
- [41] C. Zhang, « Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions », phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II ; Université de Wuhan (Chine), 2009, <https://theses.hal.science/tel-00725597>
- [42] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe(III)-carboxylate complexes in aqueous solution », These de doctorat, Clermont-Ferrand 2, 2008. , <https://www.theses.fr/2008CLF21833>
- [43] I. Yruela, « Copper in plants: acquisition, transport and interactions », *Functional Plant Biol.*, vol. 36, n° 5, p. 409-430, mai 2009, doi: 10.1071/FP08288.
- [44] A. N. Pham, G. Xing, C. J. Miller, et T. D. Waite, « Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant

- production », *Journal of Catalysis*, vol. 301, p. 54-64, mai 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.01.025.
- [45] D. M. Borrok, D. A. Nimick, R. B. Wanty, et W. I. Ridley, « Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72, n° 2, p. 329-344, janv. 2008, doi: 10.1016/j.gca.2007.11.014.
- [46] P. Zhou *et al.*, « Generation of hydrogen peroxide and hydroxyl radical resulting from oxygen-dependent oxidation of L-ascorbic acid via copper redox-catalyzed reactions », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 45, p. 38541-38547, avr. 2016, doi: 10.1039/C6RA02843H.
- [47] J. M. Santana-Casiano, M. González-Dávila, et F. J. Millero, « Oxidation of Nanomolar Levels of Fe(II) with Oxygen in Natural Waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 7, p. 2073-2079, avr. 2005, doi: 10.1021/es049748y.
- [48] F. M. M. Morel et N. M. Price, « The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans », *Science*, vol. 300, n° 5621, p. 944-947, mai 2003, doi: 10.1126/science.1083545.
- [49] O. C. Zafiriou, B. M. Voelker, et D. L. Sedlak, « Chemistry of the Superoxide Radical (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) in Seawater: Reactions with Inorganic Copper Complexes », *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, n° 28, p. 5693-5700, juill. 1998, doi: 10.1021/jp980709g.
- [50] A. L. Rose et T. D. Waite, « Reduction of Organically Complexed Ferric Iron by Superoxide in a Simulated Natural Water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 8, p. 2645-2650, avr. 2005, doi: 10.1021/es048765k.
- [51] X. Yuan, A. N. Pham, G. Xing, A. L. Rose, et T. D. Waite, « Effects of pH, Chloride, and Bicarbonate on Cu(I) Oxidation Kinetics at Circumneutral pH », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 3, p. 1527-1535, févr. 2012, doi: 10.1021/es203394k.
- [52] E. M. Perdue, E. T. Gjessing, 1932-, et W. Glaze, « Organic acids in aquatic ecosystems », présenté à Dahlem Workshop on Organic Acids in Aquatic Ecosystems (1989 : Berlin, Germany), Wiley, 1990. Consulté le: 17 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Organic+acids+in+aquatic+ecosystems&author=Perdue%2C+Edward+M.&publication\\_year=1990](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Organic+acids+in+aquatic+ecosystems&author=Perdue%2C+Edward+M.&publication_year=1990)
- [53] R. W. Talbot *et al.*, « Chemical characteristics of continental outflow from Asia to the troposphere over the western Pacific Ocean during February-March 1994: Results from

- PEM-West B », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 102, n° D23, p. 28255-28274, 1997, doi: 10.1029/96JD02340.
- [54] R. W. Talbot *et al.*, « Large-scale distributions of tropospheric nitric, formic, and acetic acids over the western Pacific basin during wintertime », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 102, n° D23, p. 28303-28313, 1997, doi: 10.1029/96JD02975.
- [55] P. Khare, G. S. Satsangi, N. Kumar, K. M. Kumari, et S. S. Srivastava, « Surface measurements of formaldehyde and formic and acetic acids at a subtropical semiarid site in India », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 102, n° D15, p. 18997-19005, 1997, doi: 10.1029/97JD00735.
- [56] D. W. Gunz et M. R. Hoffmann, « Field investigations on the snow chemistry in central and southern California—II. Carbonyls and carboxylic acids », *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, n° 7, p. 1673-1684, janv. 1990, doi: 10.1016/0960-1686(90)90501-D.
- [57] A. Limbeck et H. Puxbaum, « Organic acids in continental background aerosols », *Atmospheric Environment*, vol. 33, n° 12, p. 1847-1852, juin 1999, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00347-1.
- [58] K. Kawamura et K. Ikushima, « Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00047a033>.
- [59] N. Kumar, U. C. Kulshrestha, P. Khare, A. Saxena, K. M. Kumari, et S. S. Srivastava, « Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India », *Atmospheric Environment*, vol. 30, n° 20, p. 3545-3550, oct. 1996, doi: 10.1016/1352-2310(96)00042-8.
- [60] W. R. Hartmann, M. O. Andreae, et G. Helas, « Measurements of organic acids over central Germany », *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 23, n° 7, p. 1531-1533, janv. 1989, doi: 10.1016/0004-6981(89)90412-5.
- [61] W. C. Keene et J. N. Galloway, « Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere », *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 91, n° D13, p. 14466-14474, 1986, doi: 10.1029/JD091iD13p14466.

- [62] 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 », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 197, n° 2, p. 382-388, juin 2008, doi: 10.1016/j.jphotochem.2008.02.001.
- [63] Y. C. Li, L. G. Bachas, et D. Bhattacharyya, « Kinetics Studies of Trichlorophenol Destruction by Chelate-Based Fenton Reaction », *Environmental Engineering Science*, vol. 22, n° 6, p. 756-771, nov. 2005, doi: 10.1089/ees.2005.22.756.
- [64] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler, C. P. Horwitz, T. J. Collins, et F.-D. Kopinke, « Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 72, n° 1, p. 26-36, mars 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.10.009.
- [65] L. L. Bissey, J. L. Smith, et R. J. Watts, « Soil organic matter–hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagations (modified Fenton’s reagent) », *Water Research*, vol. 40, n° 13, p. 2477-2484, juill. 2006, doi: 10.1016/j.watres.2006.05.009.
- [66] M. E. Lindsey et M. A. Tarr, « Inhibition of Hydroxyl Radical Reaction with Aromatics by Dissolved Natural Organic Matter », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 3, p. 444-449, févr. 2000, doi: 10.1021/es990457c.
- [67] J. Kochany et E. Lipczynska-Kochany, « FENTON REACTION IN THE PRESENCE OF HUMATES. TREATMENT OF HIGHLY CONTAMINATED WASTEWATER AT NEUTRAL pH », *Environmental Technology*, vol. 28, n° 9, p. 1007-1013, sept. 2007, doi: 10.1080/09593332808618859.
- [68] D. Vione, F. Merlo, V. Maurino, et C. Minero, « Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol », *Environ Chem Lett*, vol. 2, n° 3, p. 129-133, déc. 2004, doi: 10.1007/s10311-004-0086-3.
- [69] Y. Li, L. G. Bachas, et D. Bhattacharyya, « Selected Chloro-Organic Detoxifications by Polychelate (Poly(acrylic acid)) and Citrate-Based Fenton Reaction at Neutral pH Environment », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n° 24, p. 7984-7992, nov. 2007, doi: 10.1021/ie070393b.

- [70] O. Abida, G. Mailhot, M. Litter, et M. Bolte, « Impact of iron-complex (Fe(iii)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution », *Photochem Photobiol Sci*, vol. 5, n° 4, p. 395-402, avr. 2006, doi: 10.1039/b518211e.
- [71] J. Li, G. Mailhot, F. Wu, et N. Deng, « Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 $\beta$ -estradiol degradation », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 212, n° 1, p. 1-7, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.03.001.
- [72] W. Huang, M. Brigante, F. Wu, C. Mousty, K. Hanna, et G. Mailhot, « Assessment of the Fe(III)–EDDS Complex in Fenton-Like Processes: From the Radical Formation to the Degradation of Bisphenol A », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 4, p. 1952-1959, févr. 2013, doi: 10.1021/es304502y.
- [73] Y. Zhang, N. Klammerth, S. A. Messele, P. Chelme-Ayala, et M. Gamal El-Din, « Kinetics study on the degradation of a model naphthenic acid by ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid-modified Fenton process », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 318, p. 371-378, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.063.
- [74] P. Soriano-Molina, J. L. García Sánchez, O. M. Alfano, L. O. Conte, S. Malato, et J. A. Sánchez Pérez, « Mechanistic modeling of solar photo-Fenton process with Fe<sup>3+</sup>-EDDS at neutral pH », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 233, p. 234-242, oct. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.005.
- [75] Y. H. Dao et J. De Laat, « Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitritotriacetate complexes at neutral pH », *Water Research*, vol. 45, n° 11, p. 3309-3317, mai 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.03.043.
- [76] S.-P. Sun, X. Zeng, et A. T. Lemley, « Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitritotriacetate complexes », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 252-253, p. 155-165, mai 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.045.
- [77] A. De Luca, R. F. Dantas, et S. Esplugas, « Study of Fe(III)-NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 179, p. 372-379, déc. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.05.025.

- [78] Y. Li, J. Sun, et S.-P. Sun, « Mn<sup>2+</sup>-mediated homogeneous Fenton-like reaction of Fe(III)-NTA complex for efficient degradation of organic contaminants under neutral conditions », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 313, p. 193-200, août 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.003.
- [79] K. Talbi, L. Mammeri, B. Lekikot, M. El Hadi Benssassi, et T. Sehili, « Degradation of sulfamethoxazole by a new modified Fenton-like process using Cu(II)-nitrilotriacetic acid complex as catalyst at neutral pH in aqueous medium », *Separation and Purification Technology*, vol. 302, p. 122052, déc. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122052.
- [80] Z. Xu, C. Shan, B. Xie, Y. Liu, et B. Pan, « Decomplexation of Cu(II)-EDTA by UV/persulfate and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Efficiency and mechanism », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 200, p. 439-447, janv. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.07.023.
- [81] Y. Zhang, « Development and application of Fenton and UV-Fenton processes at natural pH using chelating agents for the treatment of oil sands process-affected water », *ERA*, Fall 2016. <https://era.library.ualberta.ca/items/286f3bad-f07f-41f9-a7f0-c3b6e29ed7b1>.
- [82] G. M. S. ElShafei, F. Z. Yehia, O. I. H. Dimitry, A. M. Badawi, et Gh. Eshaq, « Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe<sup>2+</sup>-glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, n° 1, p. 242-247, août 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.026.
- [83] C. R. Keenan et D. L. Sedlak, « Ligand-Enhanced Reactive Oxidant Generation by Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 18, p. 6936-6941, sept. 2008, doi: 10.1021/es801438f.
- [84] C. Lee et D. L. Sedlak, « A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 311, n° 1, p. 1-6, sept. 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2009.07.001.
- [85] I. V. Kozhevnikov, « Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions », *Chem. Rev.*, vol. 98, n° 1, p. 171-198, févr. 1998, doi: 10.1021/cr960400y.
- [86] C. Lee, C. R. Keenan, et D. L. Sedlak, « Polyoxometalate-Enhanced Oxidation of Organic Compounds by Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Ferrous Ion in the Presence of

- Oxygen », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 13, p. 4921-4926, juill. 2008, doi: 10.1021/es800317j.
- [87] B. Yue *et al.*, « Photocatalytic Degradation of Aqueous 4-Chlorophenol by Silica-Immobilized Polyoxometalates », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 6, p. 1325-1329, mars 2002, doi: 10.1021/es011038u.
- [88] Y. Deng *et al.*, « Iron-catalyzed photochemical transformation of benzoic acid in atmospheric liquids: Product identification and reaction mechanisms », *Atmospheric Environment*, vol. 40, n° 20, p. 3665-3676, juin 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.019.
- [89] T. D. Waite et F. M. M. Morel, « Photoreductive dissolution of colloidal iron oxides in natural waters », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00129a010>.
- [90] M. L. Wells et L. M. Mayer, « The photoconversion of colloidal iron oxyhydroxides in seawater », *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, vol. 38, n° 11, p. 1379-1395, nov. 1991, doi: 10.1016/0198-0149(91)90012-5.
- [91] L. Wang *et al.*, « Photoinduced degradation of 2,4-dichlorophenol in water: influence of various Fe(III) carboxylates », *Photochem Photobiol Sci*, vol. 8, n° 7, p. 1059-1065, juill. 2009, doi: 10.1039/b902607j.
- [92] M. Bobtelsky et J. Jordan, « The Structure and Behavior of Ferric Tartrate and Citrate Complexes in Dilute Solutions1 », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01202a014>.
- [93] E. Mentasti et C. Baiocchi, « THE EQUILIBRIA AND KINETICS OF THE COMPLEX FORMATION BETWEEN Fe(III) AND TARTARIC AND CITRIC ACIDS », *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 10, n° 4, p. 229-237, nov. 1980, doi: 10.1080/00958978008079868.
- [94] A. De Luca, R. F. Dantas, et S. Esplugas, « Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH », *Water Research*, vol. 61, p. 232-242, sept. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.05.033.
- [95] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, et R. Andreozzi, « Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, p. 358-371, juill. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.03.011.

- [96] N. A. Kostromina, E. K. Trunova, et N. N. Tananaeva, « Complex formation of Fe(III) with tartaric acid by the method of nuclear magnetic relaxation », *Theor Exp Chem*, vol. 23, n° 4, p. 462-466, juill. 1988, doi: 10.1007/BF00536370.
- [97] R. J. Motekaitis et A. E. Martell, « Complexes of aluminum(III) with hydroxy carboxylic acids », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic00169a006>.
- [98] S. Garcia-Segura, R. Salazar, et E. Brillas, « Mineralization of phthalic acid by solar photoelectro-Fenton with a stirred boron-doped diamond/air-diffusion tank reactor: Influence of Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> catalysts and identification of oxidation products », *Electrochimica Acta*, vol. 113, p. 609-619, déc. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.09.097.
- [99] Y. Li, C. Qin, J. Zhang, Y. Lan, et L. Zhou, « Cu(II) Catalytic Reduction of Cr(VI) by Tartaric Acid Under the Irradiation of Simulated Solar Light », *Environmental Engineering Science*, vol. 31, n° 8, p. 447-452, août 2014, doi: 10.1089/ees.2013.0407.
- [100] M. Rashidipour, Z. Derikvand, A. Shokrollahi, Z. Mohammadpour, et A. Azadbakht, « A 2D metal-organic coordination polymer of Cu(II) based on tartrate ligands; synthesis, characterization, spectroscopic, crystal structure, solution studies and electrochemical behavior », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, p. S3167-S3175, mai 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.12.010.
- [101] F. Z. Yehia, Gh. Eshaq, et A. E. ElMetwally, « Enhancement of the working pH range for degradation of p-nitrophenol using Fe<sup>2+</sup>-aspartate and Fe<sup>2+</sup>-glutamate complexes as modified Fenton reagents », *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 25, n° 2, p. 239-245, juin 2016, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.05.015.
- [102] D.-H. Zhu, M. J. Kappel, et K. N. Raymond, « Coordination chemistry of lanthanide catecholates », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 147, n° 1, p. 115-121, juill. 1988, doi: 10.1016/S0020-1693(00)80639-8.
- [103] M. J. Hynes et M. Ó Coinceanainn, « The kinetics and mechanisms of the reaction of iron(III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin », *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 85, n° 2, p. 131-142, juin 2001, doi: 10.1016/S0162-0134(01)00205-7.

- [104] H. K. J. Powell et M. C. Taylor, « Interactions of iron(II) and iron(III) with gallic acid and its homologues: a potentiometric and spectrophotometric study », *Aust. J. Chem.*, vol. 35, n° 4, p. 739-756, 1982, doi: 10.1071/ch9820739.
- [105] M. S. Masoud, S. S. Hagagg, A. E. Ali, et N. M. Nasr, « Synthesis and spectroscopic characterization of gallic acid and some of its azo complexes », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1014, p. 17-25, avr. 2012, doi: 10.1016/j.molstruc.2012.01.041.
- [106] M. S. Masoud, A. E. Ali, S. S. Haggag, et N. M. Nasr, « Spectroscopic studies on gallic acid and its azo derivatives and their iron(III) complexes », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 120, p. 505-511, févr. 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.10.054.
- [107] H. Dong, C. Sans, W. Li, et Z. Qiang, « Promoted discoloration of methyl orange in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) Fenton system: Effects of gallic acid on iron cycling », *Separation and Purification Technology*, vol. 171, p. 144-150, oct. 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.07.033.
- [108] T. Zhang, Y. Chen, Y. Wang, J. Le Roux, Y. Yang, et J.-P. Croué, « Efficient Peroxydisulfate Activation Process Not Relying on Sulfate Radical Generation for Water Pollutant Degradation », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 10, p. 5868-5875, mai 2014, doi: 10.1021/es501218f.
- [109] R. L. Johnson, P. G. Tratnyek, et R. O. Johnson, « Persulfate Persistence under Thermal Activation Conditions », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 24, p. 9350-9356, déc. 2008, doi: 10.1021/es8019462.
- [110] P. Drzewicz, L. Perez-Estrada, A. Alpatova, J. W. Martin, et M. Gamal El-Din, « Impact of Peroxydisulfate in the Presence of Zero Valent Iron on the Oxidation of Cyclohexanoic Acid and Naphthenic Acids from Oil Sands Process-Affected Water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 16, p. 8984-8991, août 2012, doi: 10.1021/es3011546.
- [111] N. Daneshvar, M. H. Rasoulifard, A. R. Khataee, et F. Hosseinzadeh, « Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 143, n° 1, p. 95-101, mai 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.072.

- [112] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, et Q. Zhou, « Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides », *Chemical Engineering Journal*, vol. 263, p. 45-54, mars 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.10.097.
- [113] C. Liang, Y.-Y. Guo, et Y.-R. Pan, « A study of the applicability of various activated persulfate processes for the treatment of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid », *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 2, p. 483-492, mars 2014, doi: 10.1007/s13762-013-0212-5.
- [114] S. Rodriguez, L. Vasquez, D. Costa, A. Romero, et A. Santos, « Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI) », *Chemosphere*, vol. 101, p. 86-92, avr. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.037.
- [115] A. C. Velosa et C. A. O. Nascimento, « Evaluation of sulfathiazole degradation by persulfate in Milli-Q water and in effluent of a sewage treatment plant », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 24, n° 7, p. 6270-6277, mars 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7036-z.
- [116] C. Liang, C.-P. Liang, et C.-C. Chen, « pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 106, n° 3, p. 173-182, mai 2009, doi: 10.1016/j.jconhyd.2009.02.008.
- [117] X. Wu *et al.*, « Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion », *Chemical Engineering Journal*, vol. 255, p. 585-592, nov. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.06.085.
- [118] K. Zhu, J. Wang, Y. Wang, C. Jin, et A. S. Ganeshraja, « Visible-light-induced photocatalysis and peroxymonosulfate activation over ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fine nanoparticles for degradation of Orange II », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 7, p. 2296-2304, avr. 2016, doi: 10.1039/C5CY01735A.
- [119] D. Dai, Z. Yang, Y. Yao, L. Chen, G. Jia, et L. Luo, « Highly efficient removal of organic contaminants based on peroxymonosulfate activation by iron phthalocyanine: mechanism and the bicarbonate ion enhancement effect », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 4, p. 934-942, févr. 2017, doi: 10.1039/C6CY02317G.

- [120] F. Ghanbari et M. Moradi, « Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, p. 41-62, févr. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.10.064.
- [121] C. Chen, W.-Q. Zuo, J.-C. E. Yang, H.-J. Cui, et M.-L. Fu, « Yolk–shell structured CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres as novel catalysts for peroxymonosulfate activation for efficient degradation of butyl paraben », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 103, p. 101361-101364, oct. 2016, doi: 10.1039/C6RA24101H.
- [122] M. Mahdi-Ahmed et S. Chiron, « Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 265, p. 41-46, janv. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.034.
- [123] G. P. Anipsitakis et D. D. Dionysiou, « Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 20, p. 4790-4797, oct. 2003, doi: 10.1021/es0263792.
- [124] D. L. Ball et J. O. Edwards, « The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Caro's Acid. I », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01587a011>.
- [125] Y. Yao, Z. Yang, H. Sun, et S. Wang, « Hydrothermal Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Graphene for Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate for Decomposition of Phenol », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 46, p. 14958-14965, nov. 2012, doi: 10.1021/ie301642g.
- [126] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H. M. Ang, M. O. Tadé, et S. Wang, « Different Crystallographic One-dimensional MnO<sub>2</sub> Nanomaterials and Their Superior Performance in Catalytic Phenol Degradation », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 11, p. 5882-5887, juin 2013, doi: 10.1021/es400878c.
- [127] J. Zhao, Y. Zhang, X. Quan, et S. Chen, « Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature », *Separation and Purification Technology*, vol. 71, n° 3, p. 302-307, mars 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2009.12.010.
- [128] Y. Zhiyong *et al.*, « Acceleration comparison between Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Co<sup>2+</sup>/oxone for decolouration of azo dyes in homogeneous systems », *Chemical Engineering Journal*, vol. 234, p. 475-483, déc. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.08.013.

- [129] A. Rastogi, « Sulfate Radical-Based Environmental Friendly Chemical Oxidation Processes for Destruction of 2-Chlorobiphenyl (PCB) and Chlorophenols (CPs) », University of Cincinnati, 2008. Consulté le: 18 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: [https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws\\_olink/r/1501/10?clear=10&p10\\_accession\\_num=ucin1204661317](https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_olink/r/1501/10?clear=10&p10_accession_num=ucin1204661317)
- [130] J. Zou *et al.*, « Rapid Acceleration of Ferrous Iron/Peroxymonosulfate Oxidation of Organic Pollutants by Promoting Fe(III)/Fe(II) Cycle with Hydroxylamine », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 20, p. 11685-11691, oct. 2013, doi: 10.1021/es4019145.
- [131] Y. R. Wang et W. Chu, « Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode », *Water Research*, vol. 45, n° 13, p. 3883-3889, juill. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.04.034.
- [132] A. Rastogi, S. R. Al-Abed, et D. D. Dionysiou, « Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols », *Water Research*, vol. 43, n° 3, p. 684-694, févr. 2009, doi: 10.1016/j.watres.2008.10.045.
- [133] P. Nfodzo et H. Choi, « Triclosan decomposition by sulfate radicals: Effects of oxidant and metal doses », *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, n° 2, p. 629-634, nov. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.09.076.
- [134] L. Deng, Z. Shi, Z. Zou, et S. Zhou, « Magnetic EDTA functionalized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (EDTA-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a novel catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of Orange G », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 24, n° 12, p. 11536-11548, avr. 2017, doi: 10.1007/s11356-017-8811-1.
- [135] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, et J. Lu, « New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 285, p. 491-500, mars 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.026.
- [136] Q. Vicens, « Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides », phdthesis, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2002., <https://theses.hal.science/tel-00003572>

- [137] A. Dirany, « Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée: mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement », 2010.
- [138] B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, et A. J. Guwy, « The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK », *Water Research*, vol. 42, n° 13, p. 3498-3518, juill. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.04.026.
- [139] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, et R. S. Ward, « Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence », *Environmental Pollution*, vol. 163, p. 287-303, avr. 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.
- [140] O. A. Jones, J. N. Lester, et N. Voulvoulis, « Pharmaceuticals: a threat to drinking water? », *Trends in Biotechnology*, vol. 23, n° 4, p. 163-167, avr. 2005, doi: 10.1016/j.tibtech.2005.02.001.
- [141] S. Yuan, N. Gou, A. N. Alshwabkeh, et A. Z. Gu, « Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode », *Chemosphere*, vol. 93, n° 11, p. 2796-2804, nov. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.051.
- [142] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat, et L. Yerushalmi, « Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review », *Sustainable Cities and Society*, vol. 27, p. 407-418, nov. 2016, doi: 10.1016/j.scs.2016.08.004.
- [143] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, et D. Kassinos, « Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes », *Environment International*, vol. 35, n° 2, p. 402-417, févr. 2009, doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009.
- [144] I. Oller, S. Malato, et J. A. Sánchez-Pérez, « Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review », *Science of The Total Environment*, vol. 409, n° 20, p. 4141-4166, sept. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

- [145] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, et M. G. Verduna, « Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts », *Catalysis Today*, vol. 55, n° 1, p. 61-69, janv. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00226-6.
- [146] R. C. C. Costa, F. C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, et R. M. Lago, « Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 83, n° 1, p. 131-139, sept. 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.039.
- [147] T. L. P. Dantas, V. P. Mendonça, H. J. José, A. E. Rodrigues, et R. F. P. M. Moreira, « Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon », *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, n° 1, p. 77-82, mai 2006, doi: 10.1016/j.cej.2006.01.016.
- [148] S. Tahar et M. Lamia, « Dégradation photocatalytique du 1-naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de tio<sub>2</sub> en solution aqueuse », janv. 2017, , <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/8056>
- [149] L. A. Ioannou, E. Hapeshi, M. I. Vasquez, D. Mantzavinos, et D. Fatta-Kassinos, « Solar/TiO<sub>2</sub> photocatalytic decomposition of  $\beta$ -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater », *Solar Energy*, vol. 85, n° 9, p. 1915-1926, sept. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.04.031.
- [150] R. Meribout *et al.*, « Photocatalytic degradation of antiepileptic drug carbamazepine with bismuth oxychlorides (BiOCl and BiOCl/AgCl composite) in water: Efficiency evaluation and elucidation degradation pathways », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 328, p. 105-113, sept. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.024.
- [151] M. el mehdi Benacherine, N. Debbache, I. Ghoul, et Y. Mameri, « Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 335, p. 70-77, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.11.008.
- [152] N. Jallouli *et al.*, « Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV-LED system »,

- Chemical Engineering Journal*, vol. 334, p. 976-984, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.045.
- [153] S. J. Armaković *et al.*, « Efficiency of La-doped TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures in photocatalytic degradation of  $\beta$ -blockers », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, n° 8, p. 5355-5369, déc. 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.01.001.
- [154] M. Chen, W. Chu, J. Beiyuan, et Y. Huang, « Enhancement of UV-assisted TiO<sub>2</sub> degradation of ibuprofen using Fenton hybrid process at circumneutral pH », *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 39, n° 4, p. 701-709, avr. 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(18)63070-0.
- [155] L. Lin *et al.*, « Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO<sub>2</sub> nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms », *Chemosphere*, vol. 220, p. 921-929, avr. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.184.
- [156] Y. Gao *et al.*, « Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero-valent iron (nZVI) for the propranolol degradation in water », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 49, p. 33-40, déc. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.07.001.
- [157] G. Zhang, Y. Ding, W. Nie, et H. Tang, « Efficient degradation of drug ibuprofen through catalytic activation of peroxymonosulfate by Fe<sub>3</sub>C embedded on carbon », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 78, p. 1-12, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jes.2018.10.002.
- [158] N. Sétifi, N. Debbache, T. Sehili, et O. Halimi, « Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 370, p. 67-74, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.10.033.
- [159] A. Uheida, A. Mohamed, M. Belaqziz, et W. S. Nasser, « Photocatalytic degradation of Ibuprofen, Naproxen, and Cetirizine using PAN-MWCNT nanofibers crosslinked TiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> nanoparticles under visible light irradiation », *Separation and Purification Technology*, vol. 212, p. 110-118, avr. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.11.030.

- [160] Y. Gu *et al.*, « Adsorption and photocatalytic removal of Ibuprofen by activated carbon impregnated with TiO<sub>2</sub> by UV-Vis monitoring », *Chemosphere*, vol. 217, p. 724-731, févr. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.068.
- [161] A. Píram, A. Salvador, C. Verne, B. Herbreteau, et R. Faure, « Photolysis of  $\beta$ -blockers in environmental waters », *Chemosphere*, vol. 73, n° 8, p. 1265-1271, nov. 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.018.
- [162] R. F. Dantas, O. Rossiter, A. K. R. Teixeira, A. S. M. Simões, et V. L. da Silva, « Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution », *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, n° 2, p. 143-147, avr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.12.017.
- [163] R. K. Szabó, Cs. Megyeri, E. Illés, K. Gajda-Schranz, P. Mazellier, et A. Dombi, « Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 84, n° 11, p. 1658-1663, sept. 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.012.
- [164] J. Kuang, J. Huang, B. Wang, Q. Cao, S. Deng, et G. Yu, « Ozonation of trimethoprim in aqueous solution: Identification of reaction products and their toxicity », *Water Research*, vol. 47, n° 8, p. 2863-2872, mai 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.02.048.
- [165] M. L. Wilde, S. Montipó, et A. F. Martins, « Degradation of  $\beta$ -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe<sup>2+</sup>/ozonation », *Water Research*, vol. 48, p. 280-295, janv. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2013.09.039.
- [166] K. H. Hama Aziz *et al.*, « Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma », *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, p. 1033-1041, avr. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.10.137.
- [167] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, et J. Giménez, « Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton », *Water Research*, vol. 44, n° 2, p. 589-595, janv. 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.009.
- [168] E. Marco-Urrea, J. Radjenović, G. Caminal, M. Petrović, T. Vicent, et D. Barceló, « Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibric acid by a biological Fenton-like system mediated by the white-rot fungus *Trametes versicolor* », *Water Research*, vol. 44, n° 2, p. 521-532, janv. 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.09.049.

- [169] 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 », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 194, p. 202-208, oct. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.081.
- [170] W. Li, V. Nanaboina, Q. Zhou, et G. V. Korshin, « Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products », *Water Research*, vol. 46, n° 2, p. 403-412, févr. 2012, doi: 10.1016/j.watres.2011.11.002.
- [171] S. Loaiza-Ambuludi, M. Panizza, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis », *Catalysis Today*, vol. 224, p. 29-33, avr. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.12.018.
- [172] M. Marković *et al.*, « Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen », *Science of The Total Environment*, vol. 505, p. 1148-1155, févr. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.017.
- [173] B. A. Dekkiche *et al.*, « Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe(III)/malonate », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 382, p. 111976, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.111976.
- [174] 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 », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 409, p. 113132, mars 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113132.
- [175] Y. Yang *et al.*, « Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS) », *Water Research*, vol. 149, p. 543-552, févr. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.08.074.
- [176] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, S. Zhou, et X. Hu, « Thermally activated persulfate (TAP) oxidation of antiepileptic drug carbamazepine in water », *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, p. 765-771, juill. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.05.044.

- [177] H. Gong, W. Chu, S. H. Lam, et A. Y.-C. Lin, « Ibuprofen degradation and toxicity evolution during Fe<sup>2+</sup>/Oxone/UV process », *Chemosphere*, vol. 167, p. 415-421, janv. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.027.
- [178] Y. Gao, N. Gao, D. Yin, F. Tian, et Q. Zheng, « Oxidation of the  $\beta$ -blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation », *Chemosphere*, vol. 201, p. 50-58, juin 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.158.
- [179] Y. Liu, T. Qiu, Y. Wu, S. Wang, M. Liu, et W. Dong, « Remediation of soil contaminated with ibuprofen by persulfate activated with gallic acid and ferric iron », *Chemical Engineering Journal*, vol. 426, p. 127653, déc. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127653.
- [180] E. Fuguet, C. Ràfols, E. Bosch, et M. Rosés, « A Fast Method for pKa Determination by Capillary Electrophoresis », *Chemistry & Biodiversity*, vol. 6, n° 11, p. 1822-1827, 2009, doi: 10.1002/cbdv.200900120.
- [181] R. K. Janjikhel et C. M. Adeyeye, « Dissolution of Ibuprofen Enantiomers from Coprecipitates and Suspensions Containing Chiral Excipients », *Pharmaceutical Development and Technology*, vol. 4, n° 1, p. 9-17, janv. 1999, doi: 10.1080/10837459908984219.
- [182] Q.-T. Liu, T. D. Williams, R. I. Cumming, G. Holm, M. J. Hetheridge, et R. Murray-Smith, « Comparative aquatic toxicity of propranolol and its photodegraded mixtures: Algae and rotifer screening », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 28, n° 12, p. 2622-2631, 2009, doi: 10.1897/09-071.1.
- [183] J.-W. Kim *et al.*, « Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*) », *The Journal of Toxicological Sciences*, vol. 34, n° 2, p. 227-232, 2009, doi: 10.2131/jts.34.227.
- [184] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtiera, et M. Rubino, « Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products », *Science of The Total Environment*, vol. 348, n° 1, p. 93-101, sept. 2005, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.12.068.
- [185] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, L. Pascarella, et A. Parrella, « Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms », *Science of The Total Environment*, vol. 346, n° 1, p. 87-98, juin 2005, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.017.

- [186] G. Nalecz-Jawecki et G. Persoone, « Toxicity of Selected Pharmaceuticals to the Anostracan Crustacean *Thamnocephalus platyurus* - Comparison of Sublethal and Lethal Effect Levels with the 1h Rapidtoxkit and the 24h Thamnotoxkit Microbiotests », *Env Sci Poll Res Int*, vol. 13, n° 1, p. 22-27, janv. 2006, doi: 10.1065/espr2006.01.005.
- [187] M. Lahouel, S. Boulkour, N. Segueni, et J. P. Fillastre, « Effet protecteur des flavonoïdes contre la toxicité de la vinblastine, du cyclophosphamide et du paracétamol par inhibition de la peroxydation lipidique et augmentation du glutathion hépatique », *Pathologie Biologie*, vol. 52, n° 6, p. 314-322, juill. 2004, doi: 10.1016/j.patbio.2004.01.001.
- [188] Y. Zuo, « Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, n° 15, p. 3123-3130, août 1995, doi: 10.1016/0016-7037(95)00201-A.
- [189] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, et M. Gamal El-Din, « Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review », *Ozone: Science & Engineering*, vol. 28, n° 6, p. 353-414, déc. 2006, doi: 10.1080/01919510600985937.
- [190] J. M. Joseph, R. Varghese, et C. T. Aravindakumar, « Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: a quantitative assessment », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 146, n° 1, p. 67-73, déc. 2001, doi: 10.1016/S1010-6030(01)00589-5.
- [191] lei wang, C. Zhang, F. Wu, N. Deng, E. Glebov, et N. Bazhin, « Determination of hydroxyl radicals from photolysis of Fe(III)-pyruvate complexes in homogeneous aqueous solution », *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 89, p. 183-192, oct. 2006, doi: 10.1007/s11144-006-0101-8.
- [192] X. Liu, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction of Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution with Algae under High-Pressure Mercury Lamp », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 1, p. 296-299, janv. 2004, doi: 10.1021/es034626b.
- [193] C. Plassard et P. Fransson, « Regulation of low-molecular weight organic acid production in fungi », *Fungal Biology Reviews*, vol. 23, n° 1, p. 30-39, févr. 2009, doi: 10.1016/j.fbr.2009.08.002.

- [194] S. Tomic, *Aux origines de la chimie organique: Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*. PUR, 2010.  
<https://www.numeriquepremium.com/content/books/9782753510180>
- [195] M. E. T. Sillanpää, T. Agustiono Kurniawan, et W. Lo, « Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP) », *Chemosphere*, vol. 83, n° 11, p. 1443-1460, juin 2011, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.007.
- [196] M. Strlič, T. Radovič, J. Kolar, et B. Pihlar, « Anti- and Prooxidative Properties of Gallic Acid in Fenton-Type Systems », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, n° 22, p. 6313-6317, oct. 2002, doi: 10.1021/jf025636j.
- [197] I. C. M. Rae, J. F. Edwards, et N. Davis, « Utilization of Iron Gallate and Other Organic Iron Complexes by Bacteria from Water Supplies », *Applied Microbiology*, vol. 25, n° 6, p. 991-995, juin 1973, doi: 10.1128/am.25.6.991-995.1973.
- [198] F. A. El-Gohary, M. I. Badawy, M. A. El-Khateeb, et A. S. El-Kalliny, « Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, n° 2, p. 1536-1541, mars 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.098.
- [199] M. A. Fontecha-Cámara, C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, et M. A. Álvarez, « Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 196, p. 207-215, nov. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.032.
- [200] K. Rajalakshmi, H. Devaraj, et S. Niranjali Devaraj, « Assessment of the no-observed-adverse-effect level (NOAEL) of gallic acid in mice », *Food and Chemical Toxicology*, vol. 39, n° 9, p. 919-922, sept. 2001, doi: 10.1016/S0278-6915(01)00022-9.
- [201] I. Bala, V. Bhardwaj, S. Hariharan, et M. N. V. R. Kumar, « Analytical methods for assay of ellagic acid and its solubility studies », *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 40, n° 1, p. 206-210, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jpba.2005.07.006.
- [202] N. A. Lange et J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, 15th ed. New York St. Louis San Francisco [etc.]: McGraw-Hill, 1998.

- [203] M. Andjelković *et al.*, « Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups », *Food Chemistry*, vol. 98, n° 1, p. 23-31, janv. 2006, doi: 10.1016/j.foodchem.2005.05.044.
- [204] J. K. McCusker, « Femtosecond Absorption Spectroscopy of Transition Metal Charge-Transfer Complexes », *Acc. Chem. Res.*, vol. 36, n° 12, p. 876-887, déc. 2003, doi: 10.1021/ar030111d.
- [205] S. Kavlak, H. Kaplan Can, et A. Güner, « Interaction of poly(maleic anhydride-alt-acrylic acid) with transition metal cations, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>: A study by UV-Vis spectroscopy and viscosimetry », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, n° 4, p. 2698-2705, 2004, doi: 10.1002/app.20271.
- [206] A. E. Fazary, M. Taha, et Y.-H. Ju, « Iron Complexation Studies of Gallic Acid », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, n° 1, p. 35-42, janv. 2009, doi: 10.1021/je800441u.
- [207] M. L. Hamlaoui, K. Vlassenko, et D. Messadi, « Stability constants of complexes of some transition metals with the unsaturated heteropolyanion [P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>]<sup>10-</sup> », *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie 2*, vol. 311, n° 7, p. 795-798, 1990.
- [208] T. E. Furia, *CRC Handbook of Food Additives, Second Edition*. CRC Press, 1973.
- [209] J. L. Santos, I. Aparicio, et E. Alonso, « Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain) », *Environment International*, vol. 33, n° 4, p. 596-601, mai 2007, doi: 10.1016/j.envint.2006.09.014.
- [210] F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero, A. I. Leal, et C. Garcia, « Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 126, n° 1, p. 31-39, nov. 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.04.040.
- [211] K. C. Christoforidis, I. A. Vasiliadou, M. Louloudi, et Y. Deligiannakis, « Gallic acid mediated oxidation of pentachlorophenol by the Fenton reaction under mild oxidative conditions », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 93, n° 6, p. 1601-1610, 2018, doi: 10.1002/jctb.5529.

- [212] S. V. Jovanovic, M. G. Simic, S. Steenken, et Y. Hara, « Iron complexes of gallic catechins. Antioxidant action or iron regulation? », *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, vol. 0, n° 11, p. 2365-2370, 1998, doi: 10.1039/A805894F.
- [213] G.-C. Yen, P.-D. Duh, et H.-L. Tsai, « Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid », *Food Chemistry*, vol. 79, n° 3, p. 307-313, nov. 2002, doi: 10.1016/S0308-8146(02)00145-0.
- [214] B. J. Sandmann, M. H. Chien, et R. A. Sandmann, « Stability Constants of Calcium, Magnesium and Zinc Gallate Using A Divalent Ion-Selective Electrode », *Analytical Letters*, vol. 18, n° 2, p. 149-159, janv. 1985, doi: 10.1080/00032718508068758.
- [215] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005, <https://theses.hal.science/tel-00688392>
- [216] Y. Wu, « Application of Fe(III)-EDDS complex in advanced oxidation processes : 4-ter-butylphenol degradation », phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. doi: 10/document.
- [217] 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 », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 17, n° 2, p. 513-886, avr. 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [218] T. Krutzler et R. Bauer, « Optimization of a photo-fenton prototype reactor », *Chemosphere*, vol. 38, n° 11, p. 2517-2532, mai 1999, doi: 10.1016/S0045-6535(98)00460-3.
- [219] W. Gernjak *et al.*, « Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants », *Chemosphere*, vol. 50, n° 1, p. 71-78, janv. 2003, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00403-4.
- [220] M. Ahmad, A. L. Teel, O. S. Furman, J. I. Reed, et R. J. Watts, « Oxidative and Reductive Pathways in Iron-Ethylenediaminetetraacetic Acid-Activated Persulfate Systems », *Journal of Environmental Engineering*, vol. 138, n° 4, p. 411-418, avr. 2012, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000496.

- [221] Y. Yang, J. Jiang, X. Lu, J. Ma, et Y. Liu, « Production of Sulfate Radical and Hydroxyl Radical by Reaction of Ozone with Peroxymonosulfate: A Novel Advanced Oxidation Process », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 12, p. 7330-7339, juin 2015, doi: 10.1021/es506362e.
- [222] H. Liu *et al.*, « Nitrogen and sulfur co-doped CNT-COOH as an efficient metal-free catalyst for the degradation of UV filter BP-4 based on sulfate radicals », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 187, p. 1-10, juin 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.036.
- [223] Y. Qian *et al.*, « Perfluorooctanoic Acid Degradation Using UV–Persulfate Process: Modeling of the Degradation and Chlorate Formation », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n° 2, p. 772-781, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b03715.
- [224] A. Farhat, J. Keller, S. Tait, et J. Radjenovic, « Removal of Persistent Organic Contaminants by Electrochemically Activated Sulfate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 24, p. 14326-14333, déc. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b02705.
- [225] P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, et R. W. Fessenden, « Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00443a030> (consulté le 7 mars 2023).
- [226] K. A. Rickman et S. P. Mezyk, « Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics in water », *Chemosphere*, vol. 81, n° 3, p. 359-365, sept. 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.015.
- [227] P. Xie *et al.*, « Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals », *Water Research*, vol. 69, p. 223-233, févr. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2014.11.029.
- [228] W. C. Vasudeva, « An electron spin resonance study of reactions of carboxylic acids with the sulphate radical-anion », *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n° 7, p. 697-699, janv. 1975, doi: 10.1039/P29750000697.
- [229] H. V. Lutze *et al.*, « Degradation of Chlorotriazine Pesticides by Sulfate Radicals and the Influence of Organic Matter », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, n° 3, p. 1673-1680, févr. 2015, doi: 10.1021/es503496u.

- [230] M. Ahmad, A. L. Teel, et R. J. Watts, « Mechanism of Persulfate Activation by Phenols », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 11, p. 5864-5871, juin 2013, doi: 10.1021/es400728c.
- [231] L. Li *et al.*, « Mechanism of the improved Fe(III)/persulfate reaction by gallic acid for ibuprofen degradation », *Environmental Pollution*, vol. 314, p. 120318, déc. 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.120318.
- [232] Y. Wu, R. Prulho, M. Brigante, W. Dong, K. Hanna, et G. Mailhot, « Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 322, p. 380-386, janv. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.013.
- [233] H. Dong, Z. Qiang, J. Hu, et C. Sans, « Accelerated degradation of iopamidol in iron activated persulfate systems: Roles of complexing agents », *Chemical Engineering Journal*, vol. 316, p. 288-295, mai 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.01.099.
- [234] T. Pan, Y. Wang, X. Yang, X. Huang, et R. Qiu, « Gallic acid accelerated BDE47 degradation in PMS/Fe(III) system: Oxidation intermediates autocatalyzed redox cycling of iron », *Chemical Engineering Journal*, vol. 384, p. 123248, mars 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123248.
- [235] S. Tang *et al.*, « Promoted elimination of metronidazole in ferrous ions activated peroxydisulfate process by gallic acid complexation », *Chemosphere*, vol. 319, p. 138025, avr. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138025.
- [236] P. Ryan et M. J. Hynes, « The kinetics and mechanisms of the reactions of iron(III) with quercetin and morin », *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 102, n° 1, p. 127-136, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2007.07.041.
- [237] L. Zhang, Z. Qian, L. Wang, P. Jin, et S. Yang, « Gallic acid enhanced bisphenol A degradation through Fe<sup>3+</sup>/peroxymonosulfate process », *Water Supply*, vol. 22, n° 5, p. 4852-4863, mars 2022, doi: 10.2166/ws.2022.156.
- [238] Y. Chen, Y. Shao, O. Li, J. Liang, S. Tang, et Z. Li, « WS<sub>2</sub>-cocatalyzed peroxymonosulfate activation via an enhanced Fe(III)/Fe(II) cycle toward efficient organic pollutant degradation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 442, p. 135961, août 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135961.
- [239] S. Karimian, G. Moussavi, F. Fanaei, S. Mohammadi, S. Shekoohiyan, et S. Giannakis, « Shedding light on the catalytic synergies between Fe(II) and PMS in vacuum UV

- (VUV/Fe/PMS) photoreactors for accelerated elimination of pharmaceuticals: The case of metformin », *Chemical Engineering Journal*, vol. 400, p. 125896, nov. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125896.
- [240] X. Duan, H. Sun, Z. Ao, L. Zhou, G. Wang, et S. Wang, « Unveiling the active sites of graphene-catalyzed peroxymonosulfate activation », *Carbon*, vol. 107, p. 371-378, oct. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.06.016.
- [241] F. Chen, W. Ma, J. He, et J. Zhao, « Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives », *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, n° 41, p. 9485-9490, oct. 2002, doi: 10.1021/jp0144350.
- [242] H. Kobayashi, S. Oikawa, K. Hirakawa, et S. Kawanishi, « Metal-mediated oxidative damage to cellular and isolated DNA by gallic acid, a metabolite of antioxidant propyl gallate », *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, vol. 558, n° 1, p. 111-120, mars 2004, doi: 10.1016/j.mrgentox.2003.11.002.
- [243] I. Nakanishi *et al.*, « Superoxide Anion Generation via Electron-Transfer Oxidation of Catechin Dianion by Molecular Oxygen in an Aprotic Medium », *Chem. Lett.*, vol. 30, n° 11, p. 1152-1153, nov. 2001, doi: 10.1246/cl.2001.1152.
- [244] W. J. McElroy et S. J. Waygood, « Kinetics of the reactions of the SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radical with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>O and Fe<sup>2+</sup> », *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 86, n° 14, p. 2557-2564, janv. 1990, doi: 10.1039/FT9908602557.
- [245] Y. Gao *et al.*, « Comparative investigation of diclofenac degradation by Fe<sup>2+</sup>/chlorine and Fe<sup>2+</sup>/PMS processes », *Separation and Purification Technology*, vol. 297, p. 121555, sept. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121555.
- [246] D. Liu *et al.*, « Efficient degradation of Rhodamine B in water by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PMS systems: A comparative study », *Chemosphere*, vol. 307, p. 135935, nov. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135935.
- [247] X.-R. Xu et X.-Z. Li, « Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion », *Separation and Purification Technology*, vol. 72, n° 1, p. 105-111, mars 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.01.012.

- [248] J. P. P. Lima, C. H. B. Tabelini, et A. Aguiar, « A Review of Gallic Acid-Mediated Fenton Processes for Degrading Emerging Pollutants and Dyes », *Molecules*, vol. 28, n° 3, Art. n° 3, janv. 2023, doi: 10.3390/molecules28031166.
- [249] M. G. Antoniou, A. A. de la Cruz, et D. D. Dionysiou, « Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e<sup>-</sup> transfer mechanisms », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 96, n° 3, p. 290-298, juin 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.02.013.
- [250] S. Wang, W. Xu, J. Wu, Q. Gong, et P. Xie, « Improved sulfamethoxazole degradation by the addition of MoS<sub>2</sub> into the Fe<sup>2+</sup>/peroxymonosulfate process », *Separation and Purification Technology*, vol. 235, p. 116170, mars 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116170.
- [251] P. Caregnato *et al.*, « Theoretical and Experimental Investigation on the Oxidation of Gallic Acid by Sulfate Radical Anions », *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, n° 6, p. 1188-1194, févr. 2008, doi: 10.1021/jp075464z.
- [252] C. K. Duesterberg et T. D. Waite, « Kinetic Modeling of the Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent: Implications of the Role of Quinones in the Redox Cycling of Iron », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 11, p. 4103-4110, juin 2007, doi: 10.1021/es0628699.
- [253] R. Chen et J. J. Pignatello, « Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 8, p. 2399-2406, août 1997, doi: 10.1021/es9610646.
- [254] G. E. Adams et B. D. Michael, « Pulse radiolysis of benzoquinone and hydroquinone. Semiquinone formation by water elimination from trihydroxy-cyclohexadienyl radicals », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, n° 0, p. 1171-1180, janv. 1967, doi: 10.1039/TF9676301171.
- [255] X.-R. Xu, Z.-Y. Zhao, X.-Y. Li, et J.-D. Gu, « Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent », *Chemosphere*, vol. 55, n° 1, p. 73-79, avr. 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.11.017.
- [256] H. Dong *et al.*, « Degradation of Organic Contaminants in the Fe(II)/Peroxymonosulfate Process under Acidic Conditions: The Overlooked Rapid Oxidation Stage », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, n° 22, p. 15390-15399, nov. 2021, doi: 10.1021/acs.est.1c04563.

- [257] Y. Zhang, G. W. Price, R. Jamieson, D. Burton, et K. Khosravi, « Sorption and desorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural loam-textured soil », *Chemosphere*, vol. 174, p. 628-637, mai 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.027.
- [258] S. Luo *et al.*, « Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway », *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, p. 1056-1065, nov. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.06.179.
- [259] C. R. Keenan et D. L. Sedlak, « Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 4, p. 1262-1267, févr. 2008, doi: 10.1021/es7025664.
- [260] C. K. Duesterberg, W. J. Cooper, et T. D. Waite, « Fenton-Mediated Oxidation in the Presence and Absence of Oxygen », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 13, p. 5052-5058, juill. 2005, doi: 10.1021/es048378a.
- [261] J. Staehelin et J. Hoigne, « Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00142a012>.
- [262] G.-D. Fang, D. D. Dionysiou, S. R. Al-Abed, et D.-M. Zhou, « Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, p. 325-332, janv. 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.042.
- [263] H. H.-H. Lin et A. Y.-C. Lin, « Solar photo-Fenton oxidation of cytostatic drugs via Fe(III)-EDDS at circumneutral pH in an aqueous environment », *Journal of Water Process Engineering*, vol. 41, p. 102066, juin 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102066.
- [264] E. Hayon, A. Treinin, et J. Wilf, « Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO<sub>2</sub>-, SO<sub>3</sub>-, SO<sub>4</sub>-, and SO<sub>5</sub>-radicals », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00756a009>.
- [265] X. Li, J. Ma, Y. Gao, X. Liu, Y. Wei, et Z. Liang, « Enhanced atrazine degradation in the Fe(III)/peroxymonosulfate system via accelerating Fe(II) regeneration by benzoquinone », *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 131995, janv. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131995.

- [266] C. Xu *et al.*, « Enhanced performance of Fe(III)/persulfate for the degradation of DEET: Working mechanism of ascorbic acid », *Separation and Purification Technology*, vol. 285, p. 120239, mars 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.120239.
- [267] Y. Ding *et al.*, « Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): Recent advances and perspective », *Science of The Total Environment*, vol. 765, p. 142794, avr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142794.
- [268] Q. Ye *et al.*, « New insights into the mechanisms of tartaric acid enhancing homogeneous and heterogeneous copper-catalyzed Fenton-like systems », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 407, p. 124351, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124351.
- [269] T. Liu *et al.*, « Efficient activation of peroxymonosulfate by copper supported on polyurethane foam for contaminant degradation: Synergistic effect and mechanism », *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 131741, janv. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131741.
- [270] T. Zhou, T.-T. Lim, et X. Wu, « Sonophotolytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands », *Water Research*, vol. 45, n° 9, p. 2915-2924, avr. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.03.008.
- [271] S. Tang *et al.*, « Ferrous ion-tartaric acid chelation promoted calcium peroxide fenton-like reactions for simulated organic wastewater treatment », *Journal of Cleaner Production*, vol. 268, p. 122253, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122253.
- [272] H. Xie, J. Zhang, D. Wang, J. Liu, L. Wang, et H. Xiao, « Construction of three-dimensional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/attapulgate hybrids for Cd(II) adsorption and the reutilization of waste adsorbent », *Applied Surface Science*, vol. 504, p. 144456, févr. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144456.
- [273] X. Guo, K. Wang, et Y. Xu, « Tartaric acid enhanced CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 245, p. 75-84, juin 2019, doi: 10.1016/j.mseb.2019.05.015.
- [274] S. Wang *et al.*, « A stable and easily prepared copper oxide catalyst for degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activation », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 387, p. 121995, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121995.

- [275] A. N. Pham et T. D. Waite, « Cu(II)-catalyzed oxidation of dopamine in aqueous solutions: Mechanism and kinetics », *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 137, p. 74-84, août 2014, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2014.03.018.
- [276] T. Chen *et al.*, « Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation », *Science of The Total Environment*, vol. 690, p. 878-890, nov. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.034.
- [277] W. Song, W. J. Cooper, S. P. Mezyk, J. Greaves, et B. M. Peake, « Free Radical Destruction of  $\beta$ -Blockers in Aqueous Solution », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 4, p. 1256-1261, févr. 2008, doi: 10.1021/es702245n.
- [278] P. S. Rao et E. Hayon, « Redox potentials of free radicals. IV. Superoxide and hydroperoxy radicals .  $O_2^-$  and .  $HO_2$  », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100571a021>.
- [279] T. N. Das, R. E. Huie, et P. Neta, « Reduction Potentials of  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_5^{\bullet-}$ , and  $S_4O_6^{\bullet 3-}$  Radicals in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, n° 18, p. 3581-3588, mai 1999, doi: 10.1021/jp9900234.
- [280] W.-D. Oh, Z. Dong, Z.-T. Hu, et T.-T. Lim, « A novel quasi-cubic  $CuFe_2O_4-Fe_2O_3$  catalyst prepared at low temperature for enhanced oxidation of bisphenol A via peroxymonosulfate activation », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 44, p. 22208-22217, nov. 2015, doi: 10.1039/C5TA06563A.
- [281] R. E. Huie et C. L. Clifton, « Kinetics of the self-reaction of hydroxymethylperoxyl radicals », *Chemical Physics Letters*, vol. 205, n° 2, p. 163-167, avr. 1993, doi: 10.1016/0009-2614(93)89222-4.
- [282] U. K. Klaning, K. Sehested, et E. H. Appelman, « Laser flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous solutions of the fluoroxysulfate ion,  $SO_4F^-$  », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic00018a040> (consulté le 15 avril 2023).
- [283] Y. Zhou *et al.*, « Transformation of tetracycline antibiotics during water treatment with unactivated peroxymonosulfate », *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, p. 122378, janv. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122378.

- [284] Y. Wu, Y. Wang, T. Pan, et X. Yang, « Oxidation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) by peroxymonosulfate: The role of in-situ formed HOBr », *Water Research*, vol. 169, p. 115202, févr. 2020, doi: 10.1016/j.watres.2019.115202.
- [285] Y. Ji *et al.*, « Non-activated peroxymonosulfate oxidation of sulfonamide antibiotics in water: Kinetics, mechanisms, and implications for water treatment », *Water Research*, vol. 147, p. 82-90, déc. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.09.037.
- [286] D. Yang, T. Schaefer, L. Wen, et H. Herrmann, « Temperature- and pH- Dependent OH Radical Reaction Kinetics of Tartaric and Mucic Acids in the Aqueous Phase », *J. Phys. Chem. A*, vol. 126, n° 36, p. 6244-6252, sept. 2022, doi: 10.1021/acs.jpca.2c03044.
- [287] S. Shailaja et M. S. Ramachandran, « Kinetic studies on the metal(II) tartarate–peroxomonosulfate reaction », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 43, n° 11, p. 620-630, 2011, doi: 10.1002/kin.20586.
- [288] H.-J. Lee, H. Lee, et C. Lee, « Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems », *Chemical Engineering Journal*, vol. 245, p. 258-264, juin 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.02.037.
- [289] C.-J. Liang et S.-C. Huang, « Kinetic model for sulfate/hydroxyl radical oxidation of methylene blue in a thermally-activated persulfate system at various pH and temperatures », *Environ. Res*, vol. 22, n° 4, p. 199-208, 2012.
- [290] W. Qin, G. Fang, Y. Wang, et D. Zhou, « Mechanistic understanding of polychlorinated biphenyls degradation by peroxymonosulfate activated with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Key role of superoxide radicals », *Chemical Engineering Journal*, vol. 348, p. 526-534, sept. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.215.
- [291] T. Liu *et al.*, « The role of reactive oxygen species and carbonate radical in oxcarbazepine degradation via UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Kinetics, mechanisms and toxicity evaluation », *Water Research*, vol. 147, p. 204-213, déc. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.10.007.
- [292] M. Pérez-Moya, M. Graells, L. J. del Valle, E. Centelles, et H. D. Mansilla, « Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring », *Catalysis Today*, vol. 124, n° 3, p. 163-171, juin 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.034.

- [293] J.-H. Sun, S.-P. Sun, G.-L. Wang, et L.-P. Qiao, « Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process », *Dyes and Pigments*, vol. 74, n° 3, p. 647-652, janv. 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.04.006.
- [294] S.-P. Sun, C.-J. Li, J.-H. Sun, S.-H. Shi, M.-H. Fan, et Q. Zhou, « Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, n° 2, p. 1052-1057, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.080.
- [295] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, et Y. Yobiko, « Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction », *Chemical Engineering Journal*, vol. 108, n° 3, p. 269-276, avr. 2005, doi: 10.1016/j.cej.2005.02.029.
- [296] E. Rodríguez, G. Fernández, B. Ledesma, P. Álvarez, et F. J. Beltrán, « Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 92, n° 3, p. 240-249, nov. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.07.013.
- [297] A. Cai *et al.*, « Insight into UV-LED/PS/Fe(III) and UV-LED/PMS/Fe(III) for p-arsanilic acid degradation and simultaneous arsenate immobilization », *Water Research*, vol. 223, p. 118989, sept. 2022, doi: 10.1016/j.watres.2022.118989.
- [298] Y. Fang *et al.*, « Highly efficient in-situ purification of Fe(II)-rich high-arsenic groundwater under anoxic conditions: Promotion mechanisms of PMS on oxidation and adsorption », *Chemical Engineering Journal*, vol. 453, p. 139915, févr. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139915.
- [299] W. Chen *et al.*, « Fe-N co-doped coral-like hollow carbon shell toward boosting peroxymonosulfate activation for efficient degradation of tetracycline: Singlet oxygen-dominated non-radical pathway », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 126, p. 470-482, avr. 2023, doi: 10.1016/j.jes.2022.03.018.
- [300] J. Wang et S. Wang, « Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants », *Chemical Engineering Journal*, vol. 411, p. 128392, mai 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.128392.

- [301] C. Fang *et al.*, « Enhanced AOX accumulation and aquatic toxicity during 2,4,6-trichlorophenol degradation in a Co(II)/peroxymonosulfate/Cl<sup>-</sup> system », *Chemosphere*, vol. 144, p. 2415-2420, févr. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.030.
- [302] X. Duan, Z. Ao, L. Zhou, H. Sun, G. Wang, et S. Wang, « Occurrence of radical and nonradical pathways from carbocatalysts for aqueous and nonaqueous catalytic oxidation », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 188, p. 98-105, juill. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.059.
- [303] H. Zhang *et al.*, « Degradation of ibuprofen by the UV/chlorine/TiO<sub>2</sub> process: Kinetics, influencing factor simulation, energy consumption, toxicity and byproducts », *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 137849, déc. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137849.
- [304] J. R. Torres-Luna, R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera Utrilla, I. Velo-Gala, et L. A. Bernal-Jacome, « Role of HO and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radicals on the photodegradation of remazol red in aqueous solution », *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, p. 155-163, mai 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.127.
- [305] C. He, C. Tang, et W.-D. Oh, « Reinforced degradation of ibuprofen with MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/FCNTs nanocatalyst as peroxymonosulfate activator: Performance and mechanism », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, n° 3, p. 107874, juin 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107874.