

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de:

DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

Option : Chimie Analytique physique et Environnement

**COMPORTEMENTS THERMIQUE ET PHOTOCHEMIE
DU PARACETAMOL ET DE L'ASPIRINE PAR LA GOETHITE
EN SOLUTION AQUEUSE EN PHASE HETEROGENE**

Par

M^r MAMERI Yazid

Devant le jury :

Président	: M^r. T. SEHILI	Prof. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	: M^{me}. N. DEBBACHE	Prof. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	: M^r. M. BOUHLASSA	Prof. Université Salah Boubnider Constantine 3
Examineur	: M^{me}. A. KACEM CHAOUCH	MC. Université Salah Boubnider Constantine 3

Soutenance prévue :
02 juillet 2018

Dédicace

À la mémoire de mon père.

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,,,

À cet source de tendresse, de patience et de

générosité,,,

À ma mère !.

À ma femme qui a toujours était à mes cotés

À mon grand frère et père Naçer

À tous mes frères et sœurs, ainsi que leurs enfants

À tous mes amis et collègues

À tous ceux qui me sont chers en témoignage de

ma profonde affection

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université des frères Mentouri Constantine 1, sous la direction du Professeur N. DEBBACHE. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide scientifique qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi pour la bienveillance et la confiance qu'elle a toujours bien voulu me témoigner.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance respectueuse à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1 et directeur du laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE), d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, de m'avoir permis d'acquérir des compétences scientifiques et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à :

Madame A .KACEM CHAOUICHE, maitre de conférences à l'université Salah Boubnider Constantine 3, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse.

Monsieur M. BOUHELASSA, professeur à l'université Salah Boubnider Constantine 3 qui a accepté d'examiner et d'être rapporteur ce travail.

Je ne saurai oublier toutes personnes qui a contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.

Liste des acronymes

POA	procédés d'oxydation avancée
AOX	acide oxalique
PP	produits pharmaceutiques
OMS	l'organisation mondiale de la santé
ISO	Organisation internationale de normalisation
DBO	La demande biochimique en oxygène
DCO	La demande chimique en oxygène
STEP	STation d'ÉPuration des eaux usées
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
LC-MS	Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse
ANR-AMPERES	Agence nationale de la recherche- Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles
TTC	seuil de préoccupation toxicologique
Afssa	l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
B à M	bioréacteur à membrane
BA	boues activées
CAP	charbons actifs en poudre
CAG	charbons actifs en grain
pKa	Constante de dissociation acide-base
E⁰	Potentiel standard
ENH	Electrode normale à hydrogène
UV-V	Ultraviolet-Visible
Tyl	tylosine est un bactériostatique macrolide à large spectre
SMT	Sulfamethazine est un bactériostatique
AMX	amoxicilline
GAP	bande interdite
PZC	point de charge zéro
GLU	glufosinate (herbicide)
3,5-DMP	3,5-diméthylphenol
OBS	Octylbenzene sulfonate de sodium
CLHP	chromatographie liquide à haute performance
BM	Bleu de Méthylène

MO Méthyl Orange,
BPA Bisphenol A,
2 CP 2-chlorophenol,
EDDS : acide éthylènediamine-N, N'-disuccinique
BPA Bis Phénol A
PCP pentachlorophénol
PC Paracétamol
ASP Aspirine
tn Tonne
N Normale
M molaire
COT Carbone Organique Totale
NIR Infrarouge proche
FT-IR infrarouge à transformée de Fourier
MEB Microscopie Electronique à Balayage
EDX Energie Dispersive de rayons X
XRF La spectrométrie à fluorescence X
BET Brunauer-Emmet-Teller
SRD spectrométrie de réflexion et de diffusion
LSTE Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement
C.A.S Chemical Abstract Service
D.O densité optique

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments

Tableau I.2 : Composés pharmaceutiques les plus souvent retrouvés dans l'environnement

Tableau I.3 : Concentrations en médicaments en entrée et sortie dans différentes STEP

Tableau I.4 : Pourcentages moyens d'élimination pour certains composés pharmaceutiques par bioréacteur à membrane et par boues activées

Tableau I.5 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques

Tableau I.6 : Différents procédés d'oxydation

Tableau I.7 : PZC des échantillons Goethite de différente origine

Tableau I.8 : Utilisation de la Goethite pour la dégradation des polluants organiques

Tableau I.9 : Contribution de quelques procédés pour l'élimination du PC

Tableau I.10 : Contribution de quelques procédés à l'élimination de l'ASP

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Réactifs utilisés

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : Spectre électromagnétique

Tableau III.2 : Vibration IR possible de la Goethite

Tableau III.3 : Pourcentage massique et atomique de la Goethite

Tableau III.4 : Eléments constitutifs les plus présents

Tableau III.5 : Résultats des paramètres BET

Tableau III.6 : Propriétés physico-chimiques du paracétamol et de l'aspirine

Tableau III.7 : Puissances lumineuses émises par R1 et R2

Tableau III.8 : Constantes de vitesse et pourcentage d'élimination du PC par R1 et R2

Tableau III.9 : Vitesses initiales, K_{app} de disparition des substrats étudiés et taux d'élimination après (48) heures d'irradiation

Tableau III.10 : Constantes de vitesse et temps de demi-vie de l'ASP dans le système ASP-Goethite lors de l'irradiation par les dispositifs (R1) et R(2)

Tableau III.11 : Constantes de vitesses calculées pour les deux réacteurs

Tableau III.12 : Constantes de vitesse apparentes, valeurs du pH initial et taux de disparition de l'ASP pour différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène

Tableau III.13 : Paramètres cinétiques de la dégradation de l'ASP : ordre de réaction (n), coefficient de détermination (r^2), temps de demi-vie ($t_{1/2}$), constante cinétique (k_{app})

Tableau III.14 : Structures, acidités et constantes de formation des complexes de Fe

Tableau III.15 : Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques]

Tableau III.16 : Vitesses initiales et taux d'élimination à $t = 3$ h dans les systèmes (PC-Goethite-AOX), $[\text{PC}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Tableau III.17 : Vitesses initiales et taux d'élimination à $t = 3$ h du système (ASP-Goethite-AOX), $[\text{ASP}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Liste des Figures

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Figure I.1** : médicament - composition, origine et formes
- Figure I.2** : Recherche et production dans le médicament
- Figure I.3** : Métabolisme et réactions de phase I et II
- Figure I.4** : Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques
- Figure I.5** : Sources et voies d'entrée des résidus pharmaceutiques dans l'environnement
- Figure I.6** : Constantes cinétiques de dégradation de 35 produits pharmaceutiques
- Figure I.7** : Différentes étapes de dissolution d'un oxyde de Fe (III) par un ligand organique (a) adsorption du ligand, (b) détachement du fer, (c) adsorption du proton
- Figure I.8** : Structure cristalline de la Goethite. (a) Unité de cellule. (b) Disposition des unités octaédriques et des liaisons hydrogènes intra-structurelles (lignes pointillées)
- Figure I.9** : Structure de la bande GAP de la Goethite
- Figure I.10** : Structure chimique du PC (N-(4-hydroxyphenyl) ethanamide)
- Figure I.11** : Structure chimique de l'ASP (acide 2-(acétyloxy) benzoïque)

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- Figure II.1** : Enceinte d'irradiation à 365 nm
- Figure II.2** : Réacteur à lampe interne (a) et schéma (b)
- Figure II.3** : Spectre d'émission de la lampe TQ 150
- Figure II.4** : Montage expérimental du système d'irradiation à 254 nm
- Figure II.5** : Spectre d'émission de la lampe émettant à 254 nm
- Figure II.6** : Montage expérimental du système d'irradiation solaire
- Figure II.7** : Spectre d'émission de la lumière solaire en été
- Figure II.8** : Etalonnage du Fe(II) par complexométrie à 510 nm
- Figure II.9** : Droite d'étalonnage de l'H₂O₂ à 410 nm
- Figure II.10** : Etalonnage du phénol par CLHP à 270 nm
- Figure II.11** : Analyseur de carbone TOC-5000A Shimadzu
- Figure II.12** : Schéma de synthèse de la Goethite
- Figure II.13** : microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400
- Figure II.14** : Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- Figure III.1** : Spectre IR de la Goethite
- Figure III.2** : Spectre de diffraction des rayons X de la Goethite ($I = f(2\theta)$)
- Figure III.3** : Fiche ASTM de la Goethite
- Figure III.4** : L'image MEB de la Goethite synthétisée

- Figure III.5 :** (a) Courbe de la surface BET et (b) le tracé d'adsorption de l'azote
- Figure III.6 :** Spectre de la lumière absorbée par la magnétite, la Goethite et l'hématite
- Figure III.7 :** Spectre UV-Visible de réflexion et de diffusion "SRD" de la Goethite
- Figure III.8 :** Graphe de Tauc de la Goethite
- Figure III.9 :** Détermination du point de charge nulle de la Goethite Selon la méthode de **Sontheimer *et al***
- Figure III.10 :** Spectre UV-Visible d'une solution de Goethite 1g.L^{-1} à pH neutre et à température ambiante
- Figure III.11 :** Evolution spectrale d'une eau contenant de la Goethite (1g.L^{-1} , pH = 3, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$) en suspension à maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine
- Figure III.12 :** Formation du Fe(II) lors de l'évolution thermique d'une eau contenant de la Goethite en suspension 1g.L^{-1} à pH =3
- Figure III.13 :** Structure du paracétamol (PC) et de l'aspirine (ASP)
- Figure III.14 :** Spectre d'absorption UV-visible du PC en solution aqueuse (10^{-4} M , pH = 6.3)
- Figure III.15 :** Evolution spectrale d'une solution de [PC] ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$) pendant une semaine
- Figure III.16 :** Spectre UV-visible du [PC] = $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ à différents pH
- Figure III.17 :** Variation de l'absorbance à 248 nm et 256 nm en fonction du pH, [PC] = 10^{-4} M
- Figure III.18 :** Spectre UV-visible d'une solution d'ASP ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4.1)
- Figure III.19** Evolution spectrale d'une solution d'ASP ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, pH = 4.1) pendant une semaine
- Figure III.20 :** Spectre UV-visible des solutions d'ASP $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ à différent pH
- Figure III.21 :** Variation de l'absorbance à 218 nm et 230 nm en fonction du pH, [ASP] = 10^{-4} M
- Figure III. 22(a) :** Chromatogramme d'une solution de PC, $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ (à pH libre et à température ambiante, λ de détection = 243 nm, débit 1 mL.min^{-1}) Conditions d'élution : eau/méthanol (80/20)
- Figure III.22 (b) :** courbe d'étalonnage de PC à 243 nm
- Figure III.23 :** Spectre CL-SM du paracétamol
- Figure III. 24 (a) :** Chromatogramme d'une solution d'ASP, $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ (à pH libre et à température ambiante, λ de détection = 228 nm, débit $0,4\text{ mL.min}^{-1}$) Conditions d'élution : Eau/ Acétonitril (95/05)(v/v)
- Figure III.24 (b) :** courbe d'étalonnage de l'ASP à 228 nm
- Figure III.25 :** Spectre CL-SM de l'aspirine
- Figure III.26 :** Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange PC-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , pH = 6.8, $T= 20^\circ\text{C}$)
- Figure III.27 :** Cinétique de disparition du PC dans le mélange PC-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} pH libre = 6.8, $T=20^\circ\text{C}$) obtenues par CLHP et par spectrophotométrie lors du vieillissement du mélange
- Figure III.28 :** Disparition de PC dans le mélange PC-Goethite (10^{-4} M , 1 g.L^{-1}) lors de la réaction thermique à pH = 3.0 et 6.3 à température ambiante ($T=20^\circ\text{C}$)
- Figure III.29 :** Disparition de PC lors de la réaction thermique du système PC-Goethite pour différentes concentration de PC à pH libre (proche de 6)

- Figure III.30** : Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH = 4.5, T= 20 °C)
- Figure III.31** : Spectre différence (spectre t – spectre initial) du mélange ASP-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L⁻¹) à différents temps, pH libre= 4,5
- Figure III.32** : Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH=4.5, T=20°C) obtenues par CLHP et par spectrophotométrie lors de la réaction thermique
- Figure III.33** : Formation de Fe (II) lors de l'évolution thermique du mélange ASP-Goethite (10^{-4} M, 1g/l) pH = 4,5
- Figure III.34** : Effet de la concentration de H₂O₂ sur l'évolution du spectre UV-Visible du mélange H₂O₂ – Goethite à l'obscurité et à pH libre
- Figure III.35** : Formation du Fe (II) dans le mélange Goethite-H₂O₂ à différentes concentrations de H₂O₂ pH = 3.0, T=20 ±1 °C
- Figure III.36** : Evolution spectrale des mélanges PC- H₂O₂ pH libre 5.4 (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹)
- Figure III.37** : Evolution spectrale des mélanges PC-Goethite – H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, pH libre 6,15)
- Figure III.38** : Evolution spectrale du mélange ASP- H₂O₂ (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 3.56)
- Figure III.39** : Evolution spectrale des mélanges ASP –Goethite –H₂O₂ (10^{-4} M, 1 g.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH libre 4,65)
- Figure III.40** : Cinétique de disparition de l'ASP dans les mélanges :
 ASP-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH 4,65)
 ASP-Goethite (10^{-4} M, 1g.L⁻¹, pH 4,5)
 ASP-H₂O₂ (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH 3.56)
- Figure III.41** : Evolution spectrale des mélanges PC- AOX (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH libre 2,5)
- Figure III.42** : Evolution spectrale des mélanges PC-Goethite-AOX(10^{-4} M, 1 g.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-3}$ M) à pH libre 2,53
- Figure III.43** : Evolution spectrale des mélanges ASP- AOX, (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH libre = 2.9)
- Figure III.44** : Cinétique de disparition de l'ASP dans les mélanges :
 ASP-Goethite (10^{-4} M, 1g/L, pH =4,5)
 ASP-AOX (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH =2.9)
 ASP-Goethite-AOX (10^{-4} M, 1g/L, $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 2.53)
- Figure III.45** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de PC (10^{-4} mol.L⁻¹) irradiée à 254 nm pendant 3 h, (pH libre 6.3, T = 20±1°C)
- Figure III.46** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de l'ASP (10^{-4} M, pH libre 4.1, T = 20±1°C) irradiée à 254 nm pendant 3 h
- Figure III.47** : Cinétiques de disparition du PC (10^{-4} mol.L⁻¹, pH = 6.3, T = 20±1°C) et ASP (10^{-4} mol.L⁻¹, pH = 4.1, T = 20±1°C) par photolyse directe à 254 et à 365 nm
- Figure III.48** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange PC-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L⁻¹, pH libre 6.8, T = 20±1°C) lors d'irradiation à 365 nm
- Figure III.49** Disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm du mélange : PC - Goethite (10^{-4} M - 1g.L⁻¹, pH libre 6.8, T= 20±1°C)
- Figure III.50** : Disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm du mélange : PC - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, $0.5 \leq [\text{Goethite}] \leq 1,5$ g.L⁻¹, pH libre, T = 20 ±1°C)

- Figure III.51** : Disparition du PC lors l'irradiation du mélange PC – Goethite (10^{-4} M - 1g.L^{-1}) à 365 nm à différents pH (3.3 et 6.8, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III. 52** : Constante apparente de disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm du mélange PC-Goethite (5.10^{-5} - 10^{-4} - 2.10^{-4} M, 1g.L^{-1} , pH ~ 7 , $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.53** : Cinétiques de disparition du PC lors de l'irradiation de suspensions PC –Goethite (10^{-4} M - 1g.L^{-1} , pH = 6.8, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) à 365 nm en présence et en absence de T-BuOH
- Figure III.54** : Schéma de la dégradation du PC à la surface de la Goethite
- Figure III.55** : L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible d'un mélange PC-Goethite (10^{-4} M - 1g.L^{-1}), pH libre de 6.8, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) lors d'irradiation par R2
- Figure III.56** : (a) Cinétique de disparition du PC dans le mélange PC-Goethite (10^{-4} M, 1g.L^{-1} , pH = 6.8, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) (b) le tracé $-\ln(C/C_0)$, $\lambda_{\text{irr}} = 365\text{ nm}$
- Figure III.57** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange ASP-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ - 1g.L^{-1} , pH = 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) lors d'irradiation à 365 nm
- Figure III.58** : Disparition de l'Aspirine lors de l'irradiation à 365 nm du mélange ASP – Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ - 1g.L^{-1} , pH libre 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.59** : Formation du Fe^{2+} lors de l'irradiation à 365 nm du mélange ASP-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$, 1g.L^{-1} , pH = 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.60** : Disparition de l'ASP lors l'irradiation du mélange ASP – Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ - 1g.L^{-1} , pH 3.3 et 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) à 365 nm à différents
- Figure III.61** : Structures possibles des complexes de surface des acides organiques adsorbés sur la Goethite
- Figure III.62** : Formation du Fe (II) dans le mélange ASP-Goethite (10^{-4} M, 1g.L^{-1} , pH = 4.5 et 3.3, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) sous irradiation à 365 nm
- Figure III.63** : Disparition de l'ASP dans le mélange ASP- Goethite (10^{-4} M- 1g.L^{-1} , pH = 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) en absence de lumière et lors d'irradiation à 365 nm avec et sans T.BuOH
- Figure III.64** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange ASP-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ - 1g.L^{-1} , pH = 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) sous irradiation (R2)
- Figure III.65** : (a) Comparaison des Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite ($10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ - 1g.L^{-1} , pH = 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) par R1 et R2 (b) le tracé $-\ln(C/C_0)$
- Figure III.66** : Evolution du spectre UV-Visible du mélange PC-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M ; 1g/L ; 5.10^{-3} M, pH libre 6.15, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) lors d'irradiation à 365 nm
- Figure III.67** : Disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm des systèmes : (■) PC – Goethite (10^{-4} M - 1g.L^{-1} , pH libre 6.8, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) (♦) PC – H_2O_2 (10^{-4} M, 5.10^{-3} M, pH libre 5,4, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) (▲) PC – Goethite – H_2O_2 (10^{-4} M, 1g L^{-1} , 5.10^{-3} M, pH libre 6,15, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.68** : Evolution du chromatogramme CLHP lors de l'irradiation à 365 nm du système PC – Goethite– H_2O_2 (10^{-4} M- 1g L^{-1} - 5.10^{-3} M, pH libre 6.15, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.69** : Disparition du PC lors de l'irradiation à 365nm du système PC-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M - 1g.L^{-1} – 5.10^{-3} M, pH = 3.00 et 6.15, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.70** : Formation de Fe(II) dans le mélange PC-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M - 1g.L^{-1} – 5.10^{-3} M, pH = 3.00 et 6.15, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

- Figure III.71** : Disparition du PC dans le système PC– Goethite– H₂O₂
(10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹ - 0 < [H₂O₂] ≤ 5x10⁻² mol.L⁻¹, pH ~7, T = 20±1°C)
- Figure III.72** : Cinétique de photodégradation du PC dans les mélanges :
PC – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M – 1 g.L⁻¹– 5.10⁻³ M, pH = 6.15)
PC – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M – 1 g.L⁻¹– 5.10⁻³ M, pH = 6.15) en présence du T-BuOH ;PC – Goethite (10⁻⁴ M – 1 g.L⁻¹, pH =6.8)
- Figure III.73** : Taux de disparition de PC (●) et photoproduction des radicaux hydroxyle (■) en fonction de la concentration de H₂O₂ après 1,5 h d'irradiation
- Figure III.74** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange PC – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M–1 g.L⁻¹–5.10⁻³ M, pH libre 6.15, T = 20 ±1°C) sous irradiation (R2)
- Figure III.75** : (a) Cinétique de disparition du PC dans le mélange PC-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M–1 g.L⁻¹–5.10⁻³ mol.L⁻¹, pH libre 6.15, T = 20 ±1°C) (b) le tracé -ln (C/C₀)
- Figure III.76** : Evolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-H₂O₂ (10⁻⁴ M–5.10⁻³ M, pH libre 3.56, T = 20 ±1°C) lors d'irradiation à 365 nm
- Figure III.77** : Evolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M–1 g.L⁻¹–5.10⁻³ M, pH libre 4.65 T = 20 ±1°C) lors d'irradiation à 365 nm
- Figure III.78** : Disparition de ASP lors de l'irradiation à 365 nm des systèmes :
(■) ASP – H₂O₂ (10⁻⁴ M–5.10⁻³ M, pH libre 3.56, T = 20±1 °C)
(●) ASP – Goethite (10⁻⁴ M–1g L⁻¹, pH libre 4.50, T = 20±1 °C)
(▲) ASP – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M–1g L⁻¹–5.10⁻³ M, pH libre 4,65, T = 20±1 °C)
- Figure III.79** : Disparition de l'ASP lors de l'irradiation du système ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M–1g.L⁻¹ – 5.10⁻³ M, T = 20±1 °C) à 365 nm et à différents pH
- Figure III.80** : Disparition de l'ASP dans le système ASP – Goethite–H₂O₂ (10⁻⁴ M - 1g.L⁻¹ - 0 < [H₂O₂] ≤ 5x10⁻² M, T = 20±1 °C)
- Figure III.81** : Cinétiques de disparition de l'ASP dans les systèmes :
ASP – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M – 1 g.L⁻¹– 5.10⁻³ mol.L⁻¹, pH = 4.65, T° = 20±1°C)
ASP-Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹ – 1 g.L⁻¹, pH 4.5, T° = 20±1°C) avec et sans T-BuOH
- Figure III.82** : Formation des radicaux •OH dans le system Goethite-H₂O₂-UV à 365 nm (1g.L⁻¹, 0 ≤ [H₂O₂]₀ ≤ 5.10⁻² mol.L⁻¹, pH libre, T° = 20±1°C)
- Figure IV.83** : (a) Cinétique de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M–1 g.L⁻¹–5.10⁻³ M, pH = 4.65, T° = 20±1°C) (b) Linéarisation de la première phase
- Figure III.84** : Influence des acides carboxyliques (5.10⁻⁴ M) sur la cinétique de disparition du PC (10⁻⁴ M) en présence d'une suspension de Goethite (1 g.L⁻¹) à 365 nm (pH imposé par les acide, T° = 20±1°C)
- Figure III.85** : Influence des acides carboxyliques (5.10⁻⁴ M) sur la formation de Fe(II) en présence de la Goethite (1 g.L⁻¹), [PC]₀=10⁻⁴ M (pH imposé par les acide, T° = 20±1°C)
- Figure III.86** : Evolution spectrale du PC dans le mélange (PC- AOX) (10⁻⁴ M – 5.10⁻⁴ M, pH libre 2.5, T = 20±1°C) lors de la photolyse directe à 365 nm
- Figure III.87** : Cinétique de disparition du PC dans le système :
PC-Goethite (10⁻⁴ M, 1 g.L⁻¹, pH libre 3.30, T = 20±1°C)
PC-Goethite-AOX (10⁻⁴ M, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻⁴ M, pH libre 2.53, T = 20±1°C)

- Figure III.88 :** Influence de la concentration de l'AOX sur la cinétique de disparition du PC (10^{-4} M) en présence de la Goethite (1 g.L^{-1}) et à différentes concentrations en AOX (10^{-4} – 10^{-3} M, pH imposé par l'acide, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.89 :** Formation du Fe(II) lors de l'irradiation des mélanges PC-Goethite en présence de différentes concentrations en AOX (10^{-4} – 10^{-3} M, pH imposé par l'acide, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.90 :** Formation de l' H_2O_2 dans le mélange Goethite- AOX pour déférente concentration d'AOX (1 g.L^{-1} – 10^{-4} – 10^{-3} M, pH imposé par l'acide, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.91 :** Formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le system Goethite- AOX -UV (1 g.L^{-1} , 10^{-4} – 10^{-3} M, pH imposé par l'acide, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Figure III.92 :** Evolution spectrale de l'ASP dans le mélange (ASP - AOX) (10^{-4} M – $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 2.9, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) lors de la photolyse directe à 365 nm
- Figure III.93 :** Disparition de l'ASP lors de l'irradiation à 365 nm dans le système ASP – Goethite (10^{-4} M– 1 g.L^{-1} , pH = 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) et ASP – Goethite –AOX (10^{-4} M– 1 g.L^{-1} – $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 2.48)
- Figure III.94 :** Influence de la concentration de l'AOX (10^{-4} – 10^{-3} M) sur la cinétique de disparition de l'ASP (10^{-4} M) en présence de la Goethite (1 g.L^{-1}), pH imposé par l'acide
- Figure III.95 :** Formation du Fe(II) lors de l'irradiation du mélange ASP-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1}) en présence de différentes concentrations en AOX (10^{-4} – 10^{-3} M), pH imposé par l'acide, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$
- Figure III.96 :** Pourcentage de minéralisation du PC dans les mélanges PC-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1}) et PC-Goethite- H_2O_2 ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1} ; $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) lors d'irradiation à 365 nm
- Figure III.97 :** Pourcentage de minéralisation de l'ASP dans les mélanges ASP-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1}) et ASP-Goethite- H_2O_2 ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1} ; $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) lors d'irradiation à 365 nm
- Figure III. 98 :** Evolution spectrale du mélange PC – Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , pH libre =6,8) lors de l'irradiation solaire
- Figure III. 99 :** Cinétique de disparition du PC en présence d'une suspension de Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , pH = 6.8) sous irradiation naturelle et artificielle
- Figure III.100 :** Formation de Fe (II) dans le mélange PC– Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors d'irradiation artificiel à 365 nm et solaire
- Figure III.101 :** Evolution spectrale du mélange ASP – Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) lors de l'irradiation solaire à pH libre 4,3
- Figure III.102 :** Cinétique de disparition d'ASP en présence d'une suspension de Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , pH = 4,5) lors de l'exposition en lumière solaire
- Figure III.103 :** Evolution spectrale du mélange PC – Goethite – H_2O_2 (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH libre 6,15) lors de l'irradiation solaire
- Figure III.104 :** Disparition de PC dans le mélange PC-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , $5 \cdot 10^{-3}$ M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH = 6,15
- Figure III.105 :** Formation de Fe (II) dans le mélange PC-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH 6.15) lors d'irradiation artificiel à 365 nm et solaire

- Figure III.106** : Disparition de l'ASP dans le mélange ASP–Goethite–H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻³ M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=3,65
- Figure III.107** : Disparition de PC dans le mélange PC–Goethite–acide oxalique (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=2,53
- Figure III.108** : Formation de Fe(II) lors de l'irradiation en lumière naturelle et artificielle de mélange PC–Goethite–acide oxalique (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M)
- Figure III.109** : Disparition de l'ASP dans le mélange ASP–Goethite–Acide oxalique (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=2,48
- Figure III.110** : Formation de Fe(II) lors de l'irradiation en lumière naturelle et artificielle de mélange ASP–Goethite–acide oxalique (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M)

Table des matières

Introduction générale :	1
Références bibliographiques.....	3

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Généralités sur les médicaments	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Composition du médicament.....	4
I.1.3. Classifications de médicaments	4
I.1.4. Synthèse industrielle des produits pharmaceutiques.....	5
I.1.5. Processus de suivi de la molécule au médicament.....	5
I.1.6. Mise au point d'un médicament.....	6
I.1.7. Consommation	8
I.1.8. Métabolisme (biotransformation).....	8
I.1.9. Excrétion	9
I.2. Présence des médicaments dans l'environnement	9
I.2.1. Du consommateur à la station d'épuration (STEP).....	10
I.2.2. De la station d'épuration au milieu naturel.....	13
I.3. Risques associés aux résidus de médicaments dans l'environnement aquatique.....	14
I.4. Contribution de quelques procédés de traitement à l'élimination de micropolluants	16
I.4.1. Dégradation liée aux phénomènes naturels.....	17
I.4.2. Efficacité des procédés biologiques	17
I.4.3. Efficacité des procédés physico-chimiques	20
I.4.4. Efficacité des procédés d'oxydation avancée	21
I.4.5. Les principaux POA photochimiques.....	23
I.4.6. Les oxydes de Fe(III)	31
I.5. Présentation des molécules étudiées	43
I.5.1. Le PC.....	43

I.5.2. l'ASP	44
Références bibliographiques.....	47

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Substrats et réactifs	57
II.2. Préparation des solutions	58
II.3. Dispositifs d'irradiation	59
II.3.1. Irradiation à 365 nm.....	59
II.3.2. Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm.....	61
II.3.3. Irradiation en lumière solaire	62
II.4. Méthodes d'analyses.....	63
II.4.1. Méthodes de dosage chimique	63
II.4.2. Méthodes spectroscopiques	65
II.4.3. Méthodes Chromatographiques	65
II.4.4. Carbone Organique Totale (COT)	67
II.5. Présentation du Photocatalyseur : α -FeOOH (Goethite).....	67
II.5.1. Synthèse de la Goethite.....	67
II.5.2. Caractérisation de la Goethite	68
II.6. Démarche expérimentale	71
Références bibliographiques.....	73

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Caractérisation	74
III.1 Caractérisation de la Goethite.....	74
III.1.1 Spectroscopie infrarouge :	75
III.1.2 Diffraction des rayons X : spectre de poudre	76
III.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX).....	78
III.1.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)	79

III.1.5 Mesure de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)	79
III.1.6 Spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"	80
III.1.7 Détermination du Point de charge nulle	82
III.1.8 Comportement de la Goethite en suspensions en solution aqueuse	82
III.1.2 Présentation des Produits pharmaceutiques étudiés	85
III.1.2.1 Caractéristiques physico-chimiques	85
III.1.2.2 Etude spectrale des Substrats en solution aqueuse	86
III.1.2.3 Caractérisation chromatographique	90
Conclusion	94
Références bibliographiques	95
III.2 Étude de l'interaction substrat -Goethite en absence de lumière :	96
III.2.1 Système simple :	96
III.2.1.1 étude du mélange PC- Goethite en solution aqueuse	96
III.2.1.2 étude du mélange ASP- Goethite en solution aqueuse	99
III.2.2 Systèmes combinés	102
III.2.2.1 Etude du système Substrat-Goethite – H ₂ O ₂ en absence de lumière	102
III.2.2.3 Etude du système Substrat-Goethite-acide oxalique en absence de lumière	107
Conclusion	110
Références bibliographiques	111
III.3 Etude des mélanges en présence de lumière	112
III.3.1 Photolyse directe	112
III.3.2 Photodégradation de Produits Pharmaceutiques induite par la Goethite	114
III.3.2.1 Etude du système Substrat – Goethite sous irradiation à 365 nm	114
III.3.3 Activation de la Goethite par H ₂ O ₂ et par l'acide oxalique	129
III.3.3.1 Photodégradation des PP dans le système Substrat-Goethite –H ₂ O ₂	130
III.3.3.2 Photodégradation des PP dans le système Substrat–Goethite–acide carboxyliques	144
Conclusion	157
Références bibliographiques	159
III.4 Exposition en lumière naturelle	160
III.4.1 Système simple	160

III.4.2 Système combiné.....	163
III.4.2.1 Etude du système Substrat-Goethite –H ₂ O ₂	163
III.4.2.2 Etude du système Substrat-Goethite –AOX.....	166
Conclusion.....	169
Références bibliographiques.....	170
Conclusion générale.....	171
Perspectives.....	174

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'eau de surface comme source de production d'eau potable est devenue une question importante pour la société. Le cycle complet de l'eau est une partie essentielle de la gestion à long terme des ressources en eau, exigeant de protéger les eaux de surface des composés polluants persistants, ces derniers étant difficiles à enlever et/ou toxiques.

Récemment, une attention croissante a été portée à la présence de micropolluants dans l'environnement aquatique et dans les stations d'épuration. Les micropolluants sont des polluants susceptibles d'avoir un effet toxique sur l'environnement même à très faibles concentrations. Ils sont souvent présents dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles ($\mu\text{g/L}$ voire même ng/L) par rapport à d'autres polluants (mg/L) [1, 2].

Parmi eux, les composés pharmaceutiques suscitent un intérêt préoccupant. Leur présence dans les effluents des stations d'épuration a été largement rapportée. Le caractère spécifique de ces composés, mis sur le marché au terme d'une sélection rigoureuse ne retenant que les molécules biologiquement les plus actives, impose une attention particulière. La dimension du problème est d'autant plus importante qu'au niveau européen, chaque année, des milliers de tonnes de médicaments pour l'homme, mais aussi des médicaments vétérinaires, sont excrétés sous forme inchangée ou sous forme de métabolites actifs [3, 4].

La plupart des traitements biologiques des eaux usées ne sont pas en mesure d'éliminer efficacement ces produits pharmacologiquement actifs. De plus, le fait que ces molécules soient déversées continuellement dans les milieux aquatiques leur confère une apparente persistance. À cela, s'ajoute le fait que l'élimination de ces composés à l'état de trace, particulièrement pendant le traitement de potabilisation de l'eau, reste difficile et coûteux [5, 6].

Des recherches récentes ont confirmé que les méthodes classiques utilisées dans les stations d'épurations conventionnelles et qui sont basées sur la biodégradation et l'adsorption demeurent inefficaces vis-à-vis de l'élimination complète des produits pharmaceutiques.

La recherche dans le domaine de traitement des eaux s'est fortement développée ces dernières décennies grâce aux procédés d'oxydation avancée (POA). Ils sont mis en œuvre aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène et sont basées sur l'oxydation des micropolluants par voie radicalaire (radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$ en particulier).

Les POA se distinguent selon le type d'oxydant éventuellement utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène par exemple), la présence ou non de catalyseur (homogène comme l'ion Fe(II) ou

hétérogène comme le TiO_2) et l'utilisation ou non d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique ...).

Actuellement les oxyhydroxydes de Fe (III) font aussi l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu de leurs caractéristiques présentant de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments. Les oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité non négligeable dans la dépollution des eaux.

Par ailleurs la combinaison d'oxyhydroxydes Fe (III) avec du peroxyde d'hydrogène ou avec l'acide oxalique (AOX) a révélé une nette amélioration de ce procédé d'élimination. Dans ce contexte, plusieurs études ont porté sur la dégradation et la minéralisation des produits pharmaceutiques (PP) dans l'eau en utilisant les systèmes Goethite- H_2O_2 et Goethite -AOX. Ces techniques sont intéressantes car elles ne nécessitent aucun ajout de produit au milieu naturel vu que l'oxyde en fer, l'eau oxygénée et l'AOX font partie des constituants de la nature et des eaux atmosphériques [7].

Depuis l'année 2000 Le laboratoire des sciences et technologie de l'environnement de l'université de Constantine a travaillé sur la dégradation des polluants organiques tels que les pesticides, les dérivés phénoliques, les colorants, par différents types des procédés d'oxydation avancée. La dégradation des produits pharmaceutiques a été profondément étudiée par notre équipe de recherche dirigée par Pr Debbache Nadra. C'est dans cet objectif et perspective que s'inscrit notre travail de recherche et qui consiste de démontrer la capacité d'un oxyhydroxyde de Fe (III) (la Goethite) à induire la dégradation de l'aspirine et le paracétamol (médicaments de la famille des antalgiques) sous irradiation UV à 365 nm et solaire en présence du peroxyde d'hydrogène ou de l'acide oxalique.

Ce manuscrit débute par une étude bibliographique sur les problèmes de pollution aquatique par les produits pharmaceutiques et plus particulièrement les antalgiques, suivie d'une revue détaillée sur procédés d'oxydation avancée proposés pour réduire cette pollution. Les procédés Fenton et photo-Fenton en phase hétérogène sont longuement décrits.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des moyens expérimentaux, les procédés d'analyse des solutions, la méthode de synthèse de la Goethite ainsi que les différentes techniques utilisées pour sa la caractérisation.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus, dont la Première partie décrit tout d'abord les caractéristiques physicochimiques des produits pharmaceutiques et la caractérisation de la Goethite. Une étude de stabilité de ces éléments en solution aqueuse a été également envisagée.

Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'évolution thermique des différents mélanges (Substrat-Goethite, Substrat-Goethite-H₂O₂, et Substrat-Goethite-Acides carboxyliques) en absence d'irradiation.

La troisième partie est consacrée à l'étude de la photodégradation des PP par photolyse et par photocatalyse en présence de la Goethite. Après cela l'activation du système Substrat-Goethite avec l'H₂O₂ et l'acide oxalique a été étudiée. L'effet des différents paramètres opératoires a été aussi pris en compte.

La dernière partie de ce mémoire est dédiée à l'étude de dégradation des PP dans les trois systèmes en présence de lumière solaire. Et enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette thèse.

Références bibliographiques

1. Abdel daïem, M.M., et al., *Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies – A review*. Journal of Environmental Management, 2012. **109**(0): p. 164-178.
2. Aguayo, S., et al., *Identification of organic compounds and ecotoxicological assessment of sewage treatment plants (STP) effluents*. Science of The Total Environment, 2004. **328**(1–3): p. 69-81.
3. AGIUS, R., *Occupational exposure limits for therapeutic substances*. Annals of Occupational Hygiene, 1989. **33**(4): p. 555-562.
4. Aguirre-Martínez, G.V., T.A. Del Valls, and M.L. Martín-Díaz, *Identification of biomarkers responsive to chronic exposure to pharmaceuticals in target tissues of *Carcinus maenas**. Marine Environmental Research, 2013. **87–88**(0): p. 1-11.
5. Bernhard, M., J. Müller, and T.P. Knepper, *Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment*. Water Research, 2006. **40**(18): p. 3419-3428.
6. Joss, A., et al., *Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment*. Water Research, 2005. **39**(14): p. 3139-3152.
7. Benacherine, M.e.m., et al., *Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. **335**: p. 70-77.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les médicaments

I.1.1. Définition

Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS) ; un médicament est présenté comme une substance possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales.

I.1.2. Composition du médicament

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain ; le principe actif et le plus souvent, une partie inactive faite d'un ou plusieurs excipients (figure. I.1).

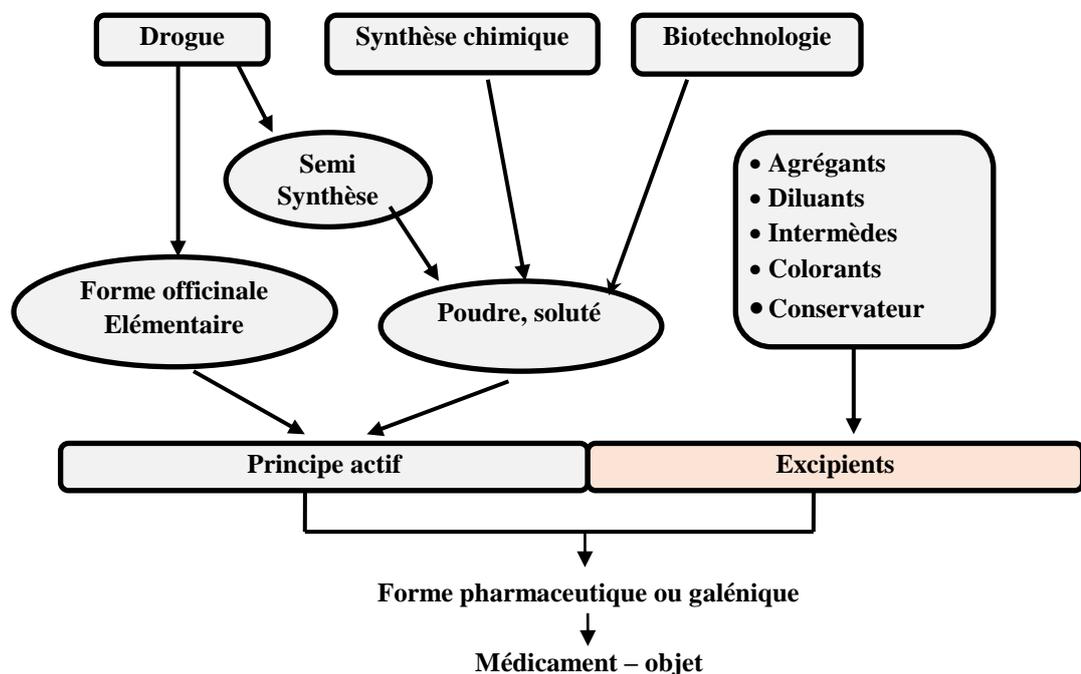


Figure I.1 : médicament - composition, origine et formes

Les médicaments existent sous plusieurs formes (comprimé, ampoule, suppositoire, pommade ou sirop). Ils peuvent être administrés par plusieurs voies (orale, injection, voie rectale ou cutanée). Certains médicaments nécessitent une prescription médicale pour être délivrés, notamment en raison de leurs effets secondaires, de leur toxicité ou de leurs propriétés additives.

I.1.3. Classifications de médicaments

On peut définir les classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme et classes thérapeutiques.

En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante l'ensemble des médicaments pour les professionnels de la santé. Dans le **tableau I.1**, on trouve quelques classes de médicaments selon leurs actions thérapeutiques avec quelques exemples de chaque classe.

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments.

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Analgésiques & Antalgiques	Paracétamol Aspirine Phenazone Tramadol	β-bloquants	Atenolol Bisoprolol Carazolol
Anti-inflammatoires non stéroïdiens	Ibuprofen Diclofenac	Anti-asthmatiques	Salbutamol
Antibiotiques	Amoxicilline Pénicillines Sulfonamides	Anticancéreux	Cyclophosphamide Ifosfamide
Antiarythmiques	Amiodarone	Anticoagulants	Warfarine
Anticonvulsivants	Carbamazépine	Anti-diabétiques	Metformine
Antifongiques	Amphotéricine B	Antigoutteux	Allopurinol
Antihistaminiques	Cimetidine	Anti-hypertenseurs	Propranolol
Antiseptiques	Triclosan	Bronchodilatateurs	Fenoterol
Régulateurs lipidiques	Fénofibrate et acide fénofibrique	-Stéroïdes & hormones	Progestérone Testostérone
Stimulants cardiaques	Digoxine	-Stimulants système nerveux centrale	Caféine

I.1.4. Synthèse industrielle des produits pharmaceutiques

L'industrie pharmaceutique est, dans le monde entier, un élément important des systèmes de santé. Elle comprend de nombreux services et entreprises, publics ou privés, qui découvrent, mettent au point, fabriquent et commercialisent des médicaments au service de la santé humaine et animale [1]. Les progrès scientifiques et technologiques accélèrent la découverte et la mise au point de produits pharmaceutiques plus efficaces et aux effets secondaires réduits. Les spécialistes de biologie moléculaire, de chimie médicale et les pharmaciens améliorent les effets des préparations médicamenteuses en augmentant leur puissance et leur spécificité.

I.1.5. Processus de suivi de la molécule au médicament

Les étapes clés des phases de tests et de développement permettent de vérifier l'efficacité de la molécule et d'en connaître les éventuels effets secondaires. De nombreux candidats médicaments sont ainsi écartés car ils ne présentent pas un rapport bénéfice/risque positif. Les

études précliniques et les essais cliniques sur l'homme sont les deux phases scientifiques conduites par l'entreprise pour développer le médicament (**figure I.2**).

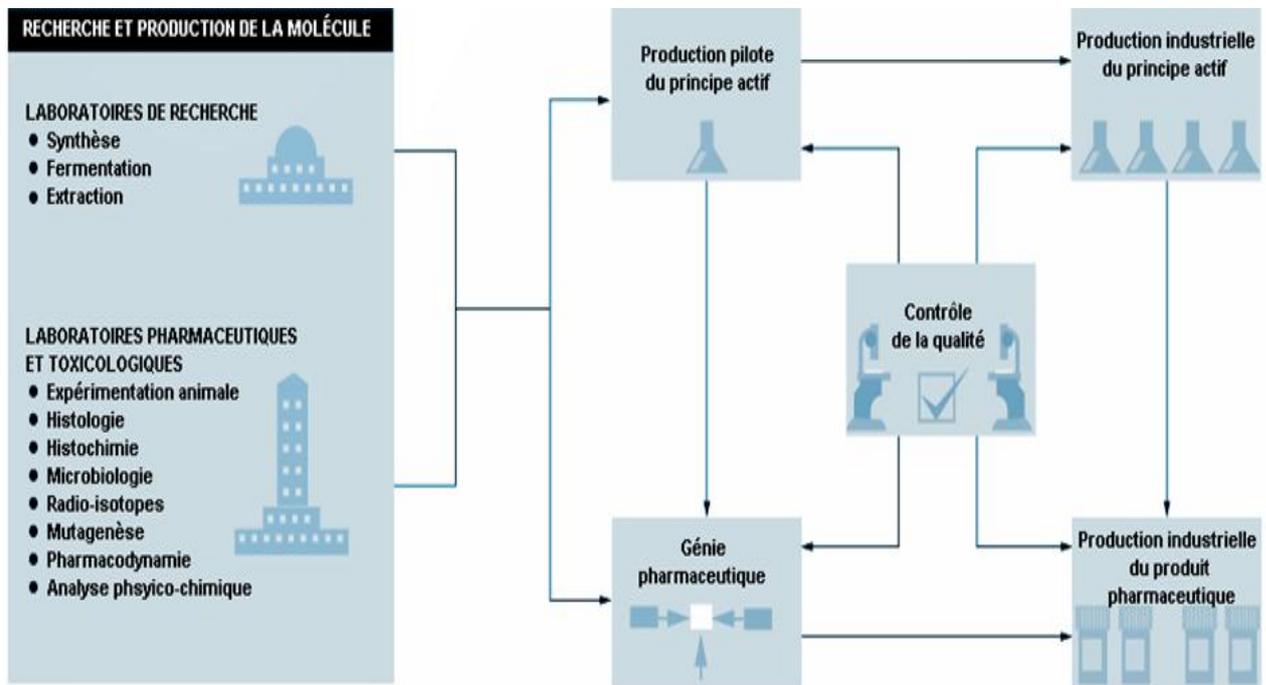


Figure I.2 : Recherche et production dans le médicament

I.1.6. Mise au point d'un médicament

- La pesée et la répartition

La pesée et la répartition des solides et des liquides sont des opérations très courantes dans l'ensemble de l'industrie pharmaceutique. Généralement, les solides sont répartis par prélèvement à la main et les liquides par versement (gravité) ou pompage (pompe à vide) [2].

- Le chargement et le transvasement de solides et de liquides

Au cours des opérations de fabrication pharmaceutique, des solides et des liquides sont fréquemment chargés et transvasés dans des récipients et des installations. Ces opérations s'effectuent souvent manuellement, mais d'autres méthodes sont aussi employées (gravité, systèmes de transfert mécanique ou pneumatique).

- La séparation des liquides

Les liquides sont séparés en fonction de leurs propriétés physiques (densité, solubilité et miscibilité). Les séparations de liquides sont fréquentes aussi bien lors de la fabrication de produits chimiques de base que pendant les opérations de mise en forme pharmaceutique

- **La filtration**

Les solides et les liquides sont séparés par filtration. Il existe différents types de filtres dont les caractéristiques diffèrent selon les substances à séparer et les liquides ou les vapeurs à traiter.

- **Les opérations de mélangeage**

Certaines opérations sont destinées à mélanger des solides et des liquides pour préparer des solutions, des suspensions, des sirops, des pommades ou des pâtes.

- **La granulation**

La granulation des solides secs ou humides a pour but d'en modifier les propriétés physiques. Les granulateurs peuvent avoir des caractéristiques différentes et assurent un confinement et une maîtrise variables des risques mécaniques et des particules en suspension.

- **Le séchage**

De nombreuses opérations de fabrication pharmaceutique nécessitent le séchage de solides mouillés. Les séchoirs sont de différents types, chacun d'eux assurant un confinement et une maîtrise variables des vapeurs et des particules.

- **Le broyage**

Le broyage permet de modifier les caractéristiques particulières des solides secs et d'obtenir des poudres à écoulement fluide. Il existe de nombreux types de broyeurs, chacun d'eux assurant un confinement et une maîtrise variables des particules en suspension dans l'air.

- **L'homogénéisation**

Cette opération permet d'obtenir des mélanges homogènes. Les appareils utilisés sont de divers types, chacun d'eux assurant un confinement et une maîtrise variables des risques mécaniques et des poussières en suspension dans l'air.

- **La compression**

Les solides secs sont comprimés dans des machines très puissantes qui fabriquent des «briquettes». Ces machines sont de divers types, chacun d'eux assurant un confinement et une maîtrise variables des risques mécaniques et des particules en suspension dans l'air.

- **Le conditionnement**

Les opérations de conditionnement sont exécutées en général par des machines automatiques à très haute cadence, plus rarement à la main. Les produits finis sous forme pharmaceutique peuvent être conditionnés dans de nombreux emballages (flacons de verre ou de matière plastique, boîtes, pots, etc.). Pour les comprimés, la tendance est au conditionnement unitaire sous bande de papier ou autre matière. Des machines procèdent au remplissage, à la fermeture, à l'étiquetage et à la mise en cartons en vue de l'expédition.

I.1.7. Consommation

D'un point de vue de leur consommation, de grandes inégalités entre pays sont rapportées : pour certains médicaments, les niveaux d'utilisation par pays ne dépassent pas quelques centaines de kilogrammes, pour d'autres en revanche, ils se chiffrent en centaines, voire en milliers de tonnes [3]. En Angleterre, en Allemagne et en Autriche, certains produits pharmaceutiques sont utilisés en quantités de plus de 100 tonnes par année [4-6]. Des anti-inflammatoires, y compris l'aspirine (836 t en Allemagne en 2001), le paracétamol (622 t en Allemagne en 2001), l'ibuprofène (345 t en Allemagne en 2001), le naproxène (35 t en Angleterre en 2000) et le diclofénac (86 t en Allemagne en 2001), ainsi que la metformine (517 t en Allemagne en 2001) et la carbamazépine (88 t en Allemagne en 2001) sont quelques exemples des produits pharmaceutiques les plus communément utilisés [7].

I.1.8. Métabolisme (biotransformation)

Le métabolisme ou la biotransformation est le processus par lequel le médicament subit des transformations chimiques, qui le rendent le plus souvent moins actif et plus hydrosoluble [8].

Le métabolisme d'un médicament correspond à une transformation enzymatique en un ou plusieurs composés, dits métabolites qui peuvent être aussi actifs que la molécule originale, inactifs jusqu'à ce qu'ils soient métabolisés en médicament actif dans l'organisme, ou parfois toxiques.

On distingue deux grandes phases dans le métabolisme des médicaments : – les réactions de phases I et II sont résumées dans le schéma de la **figure I.3** :

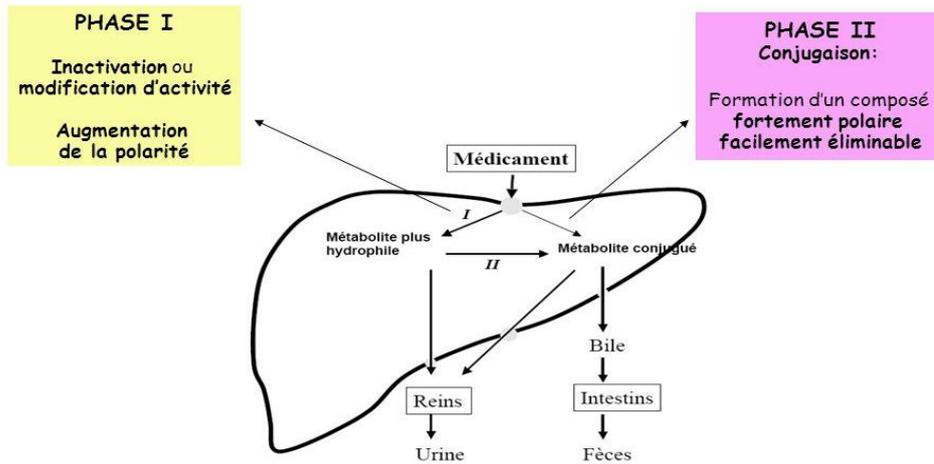


Figure I.3 : Métabolisme et réactions de phase I et II

- Les réactions de la phases I

La phase I est une étape d'oxydation des médicaments qui conduit à la formation de métabolites, qui peuvent soit être éliminés directement s'ils ont atteint un degré d'hydrosolubilité suffisant, soit poursuivre les processus de métabolisation par la phase II. La phase I n'est pas obligatoire : certains médicaments peuvent subir immédiatement la phase II.

- Les réactions de la phase II

La phase II est une phase de conjugaison qui aboutit à la formation de substances conjuguées, hydrosolubles et donc facilement éliminées par le rein.

I.1.9. Excrétion

L'excrétion est le processus par lequel un médicament, sous forme chimiquement inchangée, et/ou ses métabolites quittent irréversiblement l'organisme. Les voies d'excrétion mettent le plus souvent en jeu les reins et le système urinaire, moins souvent le foie et les voies biliaires.

I.2. Présence des médicaments dans l'environnement

Les causes de la présence de produits pharmaceutiques à l'état de traces dans l'environnement sont multiples. On distingue deux types de sources. Les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions plus concentrées. Elles sont liées aux rejets de l'industrie chimique fine, des établissements de soins et à l'industrie pharmaceutique. Même si ces industries respectent les normes ISO 14000, nous n'avons aucune information qualitative ou quantitative sur les rejets aqueux éventuels qui sont contrôlés par les autorités mais sur des critères généraux (DBO, DCO,

métaux lourds...) qui n'ont rien à voir avec la spécificité de ces molécules biologiquement actives.

I.2.1. Du consommateur à la station d'épuration (STEP)

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux États-Unis dans les années 1970. Dans un premier temps, la prise en compte de l'effet contaminant de l'environnement des produits pharmaceutiques n'a pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à ce que le lien ait été fait entre le principe actif éthinyloestradiol, et ses effets de féminisation du poisson [9].

Ces dernières années, la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement a fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique qui se reflète dans la littérature avec une augmentation exponentielle du nombre d'études associées (**figure I.4**).

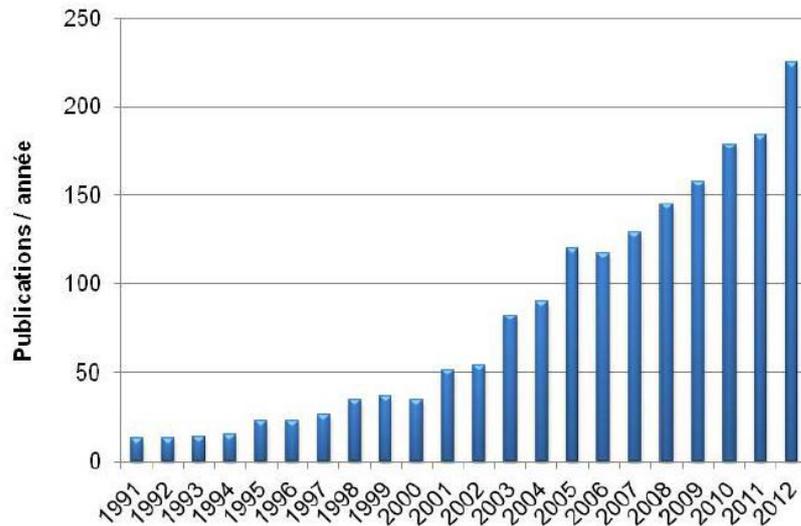


Figure I.4 : Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques (source : www.scopus.com).

Cette constatation a conduit à la publication d'un nombre croissant de rapports sur la détection de produits pharmaceutiques dans des échantillons de l'environnement aussi variés que les effluents des STEP, les eaux de surface, les eaux souterraines [10-20], l'eau potable [21] et aussi l'eau de mer. Des taux de carbamazépine (2 ng/L), de propylphénazone (6 ng/L) et d'acide clofibrique (7 à 8 ng/L) ont été mesurés en mer du Nord [22, 23]. Des projets de recherche se sont attachés, dès l'année 2005, à évaluer les effets liés à la présence de ces molécules dans l'environnement, avec une étape prioritaire de mise au point de méthodes de détection (projet Knappe, étude ONEMA INERIS AQUAREF (octobre 2009) [24]).

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'à des teneurs avoisinant le $\mu\text{g/L}$ dans diverses matrices environnementales, incluant une grande variété de composés : hormones, antibiotiques, anticancéreux et autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc [12, 25].

Le **tableau I.2** regroupe quelques principes actifs médicamenteux utilisés en médecine humaine ou animale parmi ceux les plus fréquemment retrouvés dans l'environnement [12, 26-28].

Tableau I.2 : Composés pharmaceutiques les plus souvent retrouvés dans l'environnement

Groupe	Produit pharmaceutique
Antibiotiques	Ofloxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycine, Fluméquine, Ciprofloxacine, Triméthoprime, Lincomycine, Pénicilline, Amoxicilline, Spiramycine, Azithromycine, Clarithromycine, N-AcétyleSulfaméthoxazole, Sulfaméthoxazole, Roxithromycine, Sulfaméthazine
Antidépresseurs	Miansérine
Tranquillisants	Diazépam
Antiépileptique	Carbamazépine
Anti-inflammatoires/Analgésiques	Acide acétylsalicylique (aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène (paracétamol), Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxène, Phénazone.
Agents de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine
Estrogènes et hormones	17- β -estradiol, 17- α -éthinyloestradiol, Diéthylstilbestrol, Diéthylstilbestrol acétate
Bêta-bloquants	Métoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Bétaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosémide
Hypolipémiants	Bézafibrate, Acide clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

Des efforts considérables ont été accomplis dans la mise au point de techniques d'analyses dédiées à la détermination des produits pharmaceutiques dans des matrices complexes (y compris les eaux usées et les boues) et à l'évaluation de leur devenir dans l'environnement (sorption, biodégradabilité). Actuellement, les techniques chromatographiques GC-MS et LC-MS ou LC-MS/MS sont parmi les plus couramment utilisées pour la détermination des produits pharmaceutiques dans l'environnement [29].

Malgré ces efforts, la quantification reste difficile et constitue un facteur limitant lors des études sur le devenir des micropolluants dans l'environnement. La difficulté réside dans la complexité de la matrice (par exemple, eaux résiduaires), la grande diversité des molécules, ainsi que les faibles concentrations auxquelles ces molécules sont retrouvées, nécessitant des précautions dans la préparation des échantillons. On soulignera en particulier les résultats du projet ANR-AMPERES et les articles associés où l'ensemble de ces points sont abordés [25, 30-34].

La **figure I.5** montre les sources et les voies permettant d'expliquer la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

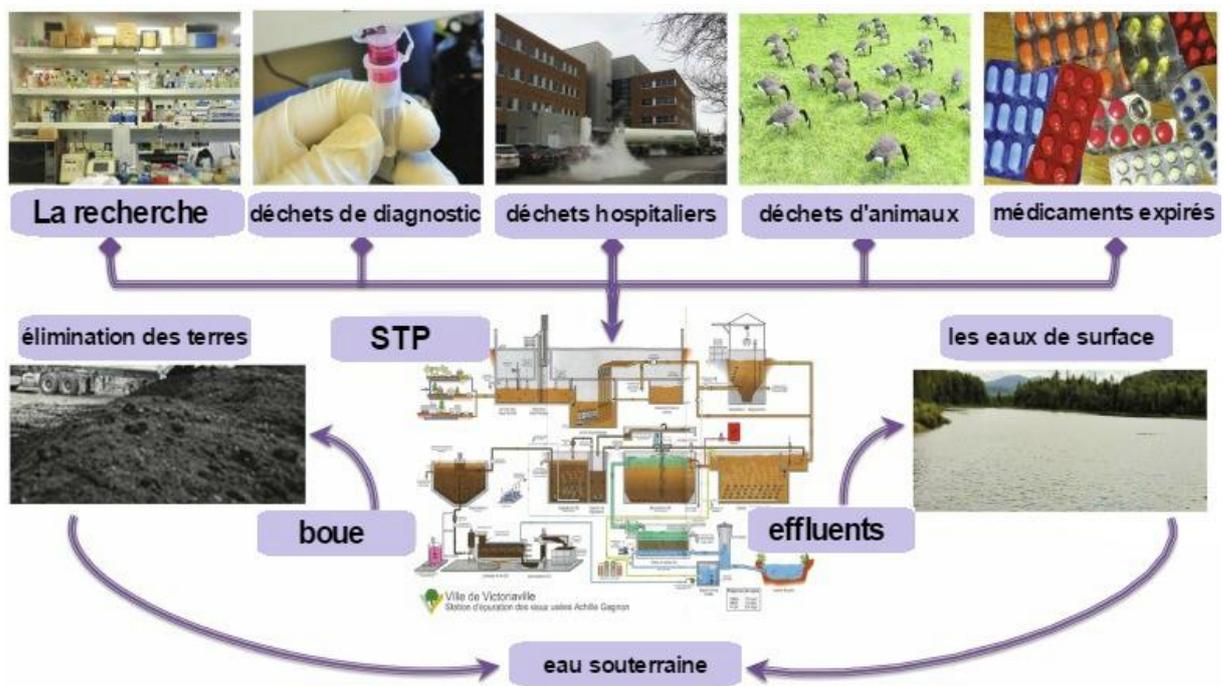


Figure I.5 : Sources et voies d'entrée des résidus pharmaceutiques dans l'environnement [35].

Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau destinée à la consommation humaine. Le taux d'excrétion de médicaments partiellement métabolisés varie avec l'état physiologique des patients, la posologie et le mode d'administration [36]. De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : 60 % de la dose administrée en 24 h se retrouvent dans les urines sous forme de métabolites et 10 % sous forme inchangée. Au total, 70 % de la dose injectée ou ingérée sont éliminés par les urines et les selles et se retrouvent ainsi dans les effluents hospitaliers, ou majoritairement domestiques [15].

Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par les processus biotiques et/ou les processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse [20, 29, 37]. Un exemple ; l'hydroxy- et le carboxybuprofène, métabolites de l'ibuprofène, ont été détectés dans l'environnement [23].

La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire voire supérieure à celle des composé-parents [38, 39]. Certaines études de dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composés parents [40].

I.2.2. De la station d'épuration au milieu naturel

La majeure partie des produits pharmaceutiques arrivant jusqu'aux STEP proviennent des eaux résiduaires domestiques, voire hospitalières, ainsi que des rejets industriels (laboratoires pharmaceutiques) [41].

La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les STEP et dans l'environnement [17]. Effectivement, des études montrent que plusieurs d'entre eux provoquent la contamination des eaux réceptrices [42]. Ainsi, plusieurs études récentes ont conclu à la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans des eaux de surface, à des concentrations allant jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/L}$ [43-46]. Les composés les plus fréquemment détectés dans les STEP sont les antibiotiques, antiépileptiques, produits de contraste, bêta-bloquants et tranquillisants. Le **tableau I.3** montre les concentrations en médicaments en entrée et en sortie dans différentes STEP.

Tableau I.3 : Concentrations en médicaments en entrée et sortie dans différentes STEP [7].

Composés ($\mu\text{g/l}$)	Entrée (g/jour)	Sortie	Références
Aspirine ^(a)	34 ± 17	0,62 ± 0,30 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Trners <i>et al.</i> (2004) [47]
Propanolol ^(b)	48	304 (ng/L)	Roberts <i>et al.</i> (2005) [48]
Paracétamol ^(b)	0,0	0,0	Roberts <i>et al.</i> (2005) [48]
Dextropropoxyphène ^(b)	9	56 (ng/L)	Roberts <i>et al.</i> (2005) [48]

(a) Calculé en utilisant débit moyen : 55 320 m³ / jour
(b) Calculé en utilisant un débit moyen de 1829 L.s⁻¹

Il faut remarquer que les concentrations détectées dans les effluents, voire dans les milieux naturels, dépendent non seulement des caractéristiques et des performances de traitement des STEP, mais également des habitudes de consommation variables selon le pays. Par exemple, l'acide clofibrigue n'est pas détecté en France ; il s'agit du principal métabolite du clofibrate qui a été remplacé par le fénofibrate, le bézafibrate ou le gemfibrozil [31].

Halling-Sørensen [26] suggère trois voies potentielles de transformation des produits pharmaceutiques et leurs métabolites dans les STEP :

- **Minéralisation** complète avec production de CO₂ et d'eau comme produits finaux de transformation.
- **Rétention** des médicaments par la phase solide (boues/biosolides) pour les composés ou le produit de transformation lipophiles.
- **Dilution** de ces composés dans les eaux réceptrices sous forme inchangée ou comme produit de dégradation.

I.3. Risques associés aux résidus de médicaments dans l'environnement aquatique

La présence de molécules médicamenteuses dans l'environnement renvoie assez directement à la question des risques écologiques et/ou sanitaires encourus. Cette question est au centre de la majorité des publications actuelles, qu'il s'agisse de mieux comprendre les dangers, les déterminants de l'exposition, ou les relations dose-réponse ; chacun concourant finalement à l'évaluation de ces risques.

L'évaluation quantitative des risques peut être réalisée par une démarche, commune à l'écotoxicologie et à la toxicologie, non spécifique des médicaments et conventionnellement structurée en quatre étapes complémentaires depuis sa formalisation en 1983 par la National Academy of Science des Etats-Unis [49] :

- L'identification des dangers qui consiste à répertorier les substances présentes dans l'environnement et leurs dangers associés;
- L'étude de la relation dose-réponse permettant de préciser le lien entre la dose de la substance et l'occurrence d'un effet néfaste dans la population étudiée;
- L'estimation de l'exposition des populations qui conduit à déterminer la dose de polluant qui arrive au contact ou qui pénètre dans un organisme.

➤ **Risques pour la santé humaine**

Les risques pour la santé humaine associés à la présence de médicaments dans l'environnement sont actuellement considérés comme négligeables [50-56]. L'absence de valeurs guides indiquant, pour des personnes exposées via l'environnement, la « dose maximale tolérable » de molécules médicamenteuses, explique que les doses-repères permettant d'aboutir à cette conclusion sont habituellement fixées par chaque auteur en retenant l'une des six approches suivantes [56] :

- La transposition d'un effet toxique observé chez l'homme ou chez l'animal, pour des doses inférieures aux doses thérapeutiques. Les études toxicologiques produites lors du développement d'un médicament s'intéressent aux doses thérapeutiques, très éloignées des doses d'exposition via l'environnement [50, 57];
- La transposition d'un effet sur l'écologie microbienne comme par exemple une inhibition de la viabilité ou de l'activité de la flore bactérienne digestive par les antibiotiques [58, 59];
- La transposition d'un effet allergique observé pour certains médicaments chez des sujets sensibles comme par exemple l'allergie aux molécules de la famille des pénicillines [57];
- La transposition d'un effet pharmacologique, à l'origine de l'utilisation thérapeutique du médicament mais qui peut correspondre à un effet néfaste s'il s'applique à un sujet non traité. Comme une diminution de la tension artérielle induite par un médicament anti-hypertenseur [60]. Cette approche est largement utilisée par les auteurs exerçant dans l'industrie pharmaceutique, probablement en raison de leur facilité d'accès aux données [52, 60, 61];
- L'utilisation du concept de « seuil de préoccupation toxicologique », traduction francophone du concept anglo-saxon de TTC pour Threshold of Toxicological Concern [61, 62]. Selon l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (Afssa), le TTC correspond à une dose journalière d'exposition à certaines catégories de substances en deçà de laquelle un ensemble d'investigations toxicologiques ne serait pas obligatoirement demandé dans un cadre réglementaire. En Allemagne les études ont démontré, que l'ingestion quotidienne de deux litres d'eau contaminée en résidus de médicaments pendant la vie entière équivalait, pour la molécule la plus critique, au maximum à l'ingestion de 25,5 doses quotidiennes de ce médicament (broncho-dilatateur). Pour plus de 90 % des 58 molécules étudiées, le ratio de concentration entre la dose thérapeutique quotidienne et la possible ingestion par l'eau de boisson est supérieur à 150 000 [56].

Cunningham et al [61] mesurent des quotients de danger pour 44 composés pharmaceutiques systématiquement inférieurs à un, allant de $5,6 \cdot 10^{-11}$ à $6,7 \cdot 10^{-2}$. Toutefois, cette

convergence de conclusions en faveur d'une absence de risque toxique, pour l'homme n'est que provisoire et imparfaite [63].

Enfin, une inquiétude assez fréquemment relayée dans le grand public, concerne la possible émergence de souches résistantes de bactéries dans les environnements les plus contaminés par des résidus d'antibiotiques (Effluents) et la transmission de ces bactéries à l'Homme via la consommation d'eau. À ce jour, assez peu de travaux ont objectivé le lien entre la présence de bactéries possédant un profil de résistance particulier dans les effluents et la concentration en résidus de médicaments [64].

➤ **Risques écotoxicologiques**

À l'inverse des incertitudes sur l'évaluation des risques pour l'homme et en l'état actuel des connaissances scientifiques, il ne semble pas possible d'exclure l'existence d'effets écotoxicologiques car les concentrations rapportées en résidus de médicaments dans l'environnement dépassent parfois le seuil considéré comme néfaste chez une espèce animale, végétale ou un microorganisme [55, 65-67]. Ces observations sont compatibles avec l'idée générale selon laquelle les médicaments, conçus pour agir spécifiquement sur les organismes vivants, représentent un risque potentiel pour les écosystèmes (Jean. 2008 [68]).

D'un côté, plusieurs revues des données d'écotoxicité confirment que les substances pharmaceutiques ont en général une faible toxicité aiguë sur les organismes aquatiques [69]

Ce constat est toutefois plus nuancé pour le cas des antibiotiques destinés à perturber la survie des microorganismes et susceptibles d'engendrer des effets sur les microorganismes retenus dans des tests écotoxicologiques [70].

Les effets mis en évidence peuvent correspondre au mécanisme d'action des médicaments mais peuvent également se manifester sur d'autres cibles : par exemple, une concentration en propranolol 140 fois plus forte que celle perturbant la reproduction de l'espèce de poisson *Oryzias latipes* ne provoque pas de modification du rythme cardiaque chez la *Truite arc-en-ciel* alors qu'il s'agit d'un médicament à tropisme cardiaque chez l'homme [71].

I.4. Contribution de quelques procédés de traitement à l'élimination de micropolluants

Il est aujourd'hui reconnu que les STEP conventionnelles, mettant en œuvre des traitements biologiques des eaux usées ne sont pas en mesure d'éliminer efficacement ces produits pharmacologiquement actifs [72, 73]. Cela, ajouté à une mauvaise élimination des médicaments périmés, contribue à la contamination des environnements aquatiques d'eau douce par des

produits pharmaceutiques [74, 75], même ceux possédant une demi-vie courte [6, 12, 76, 77]. Par conséquent, il est nécessaire d'envisager un traitement plus efficace par les STEP afin d'éliminer ces composés [78, 79].

I.4.1. Dégradation liée aux phénomènes naturels

Les résidus de médicaments non retenus dans les STEP sont rejetés dans les eaux de surface via les effluents de STEP. La dilution, variable en fonction du site de rejet et des saisons, conduit à des concentrations en résidus inférieures à celles qui sont retrouvées dans les effluents. La dégradation de ces résidus, va se poursuivre dans les eaux de surface. La photodégradation est très variable en fonction des molécules. **Andreozzi et al** ont évalué les demi-vies par photodégradation en hiver de la carbamazépine et du diclofénac : elles sont de 100 jours et de 5 jours respectivement [38].

I.4.2. Efficacité des procédés biologiques

Certains procédés de traitement s'avèrent plus efficaces que d'autres pour réduire la concentration de micropolluants. Ainsi, le programme POSEIDON (Projet Européen, 2005) a permis de confirmer que les boues activées sont généralement peu aptes à traiter de manière significative un certain nombre de résidus particulièrement polaires ou peu biodégradables. Cependant, pour des composés biodégradables et/ou pour des composés facilement retenus par la biomasse, les procédés biologiques, tels que les boues activées (BA) ou la biofiltration, ont montré de fortes réductions de la concentration [78, 79]. La **figure I.6** rapporte les constantes cinétiques de biodégradation de 35 composés pharmaceutiques, hormones et produits cosmétiques observés pour les boues d'une STEP publique avec des âges de boues de plus de 8 jours.

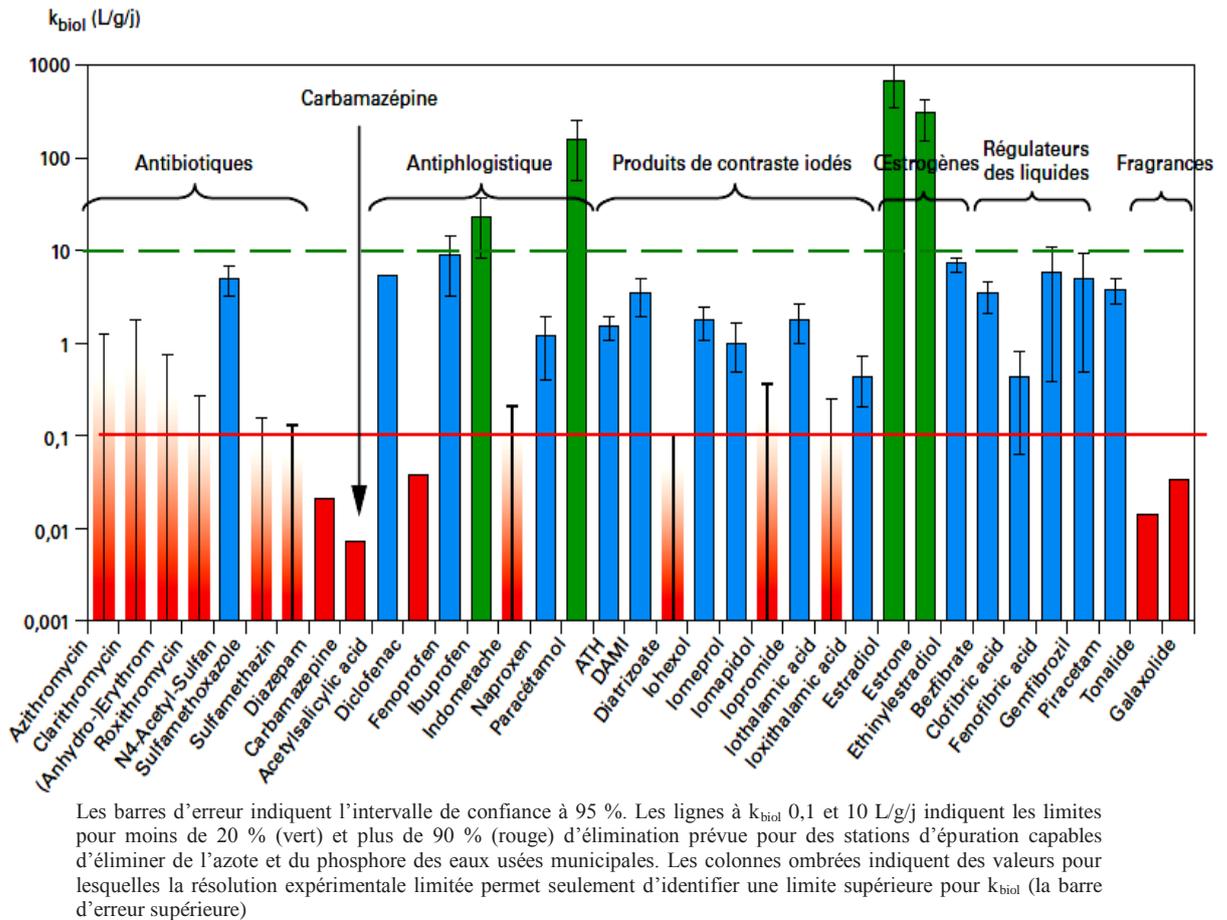


Figure I.6 : Constantes cinétiques de dégradation de 35 produits pharmaceutiques [80]

La plupart des éliminations de produits pharmaceutiques réalisées avec un bioréacteur à membranes (BàM) ou l’ultrafiltration) sont comparables à un traitement classique par boues activées fonctionnant à un âge de boues comparable.

Pour les composés exigeant une augmentation de l’âge de boues pour être éliminés, les bioréacteurs à membrane donnent généralement de meilleurs résultats car ils sont souvent à des âges de boues de 20 à 50 jours, alors que les traitements par boues activées classiques sont pour la plupart de 10 à 15 jours [81-83].

Récemment, plusieurs études se sont intéressées à la compétition entre la biodégradation et les phénomènes d’adsorption sur des boues activées, où il a été recherché des paramètres permettant de prédire le mécanisme d’élimination prédominant : adsorption ou biodégradation.

Les travaux parus en 2013 de **Pomies et al.** [83], ainsi que **Seira et al.** [84], portant respectivement sur différents micropolluants et sur quelques molécules anticancéreuses. Les principales conclusions montrent que les moyens d’investigation manquent aujourd’hui de standardisation pour être correctement prédictifs. De plus les phénomènes en jeu d’interaction

entre boues activées et micropolluants ne sont pas triviaux, empêchant un accès facile à des règles ou des lois prédictives.

Le **tableau I.4** rapporte une comparaison des % moyens d'élimination pour quelques composés pharmaceutiques [78, 85].

Tableau I.4 : Pourcentages moyens d'élimination pour certains composés pharmaceutiques par bioréacteur à membrane et par boues activées

Groupe	Composé	B à M (% élimination)	BA (% élimination)
Analgésiques et Anti-inflammatoires	Naproxène	99,3 (1)	85,1 (3)
	Kétoprofène	91,9 (1)	51,5 (3)
	Ibuprofène (4)	99,0 (2)	97,0 (2)
	Diclofénac (5)	58,0 (2)	24,0 (2)
		87,4 (1)	50,1 (3)
	Indometacine	46,6 (1)	23,4 (3)
	Acétaminophène	99,6 (1)	98,4 (3)
	Acétaminophène)	99,6 (1)	98,4 (3)
Agents anti – ulcèreux	Ranitidine	95,0 (1)	42,2 (3)
Antidépresseurs	Paroxétine	89,7 (1)	90,6 (3)
Antiépileptique	Carbamazépine (6)	< 10 % (1)	< 10 % (3)
		13 (2)	7 (2)
Antibiotiques	Ofloxacine	94,0 (1)	23,8 (3)
	Sulfaméthoxazole	60,5 (1)	55,6 (3)
	Érythromycine	67,3 (1)	23,8 (3)
Bêta bloquants	Aténolol	65,5 (1)	< 10 % (3)
	Metoprolol	58,7 (1)	< 10 % (3)
Hypoglycémiant	Glibenclamide	47,3 (1)	44,5 (3)
Hypolipémiants	Gemfibrozil	89,6 (1)	38,8 (3)
	Bézafibrate	95,8 (1)	48,4 (3)

(1) Valeurs moyennes pour n = 10 échantillons, âge de boues de Bàm > 230 j [75].

(2) Valeurs moyennes pour n = 9 échantillons, âge de boues de BA 12-14 j, de Bàm > 230 j [68].

(3) Valeurs moyennes pour n = 8 échantillons, âge de boues de BA 3 j [75].

(4) Composé classé comme facilement biodégradable dans Bàm et BA selon [68].

(5) Composé classé comme difficilement biodégradable dans BA mais facilement biodégradable par Bàm [68].

(6) Composé classé comme difficilement biodégradable dans BA et Bàm selon [68].

I.4.3. Efficacité des procédés physico-chimiques

Concernant les procédés physico-chimiques classiques tels que la coagulation, la floculation, les processus de précipitations sont largement inefficaces pour éliminer ce type de contaminants organiques en phase dissoute [86, 87]. Les procédés conventionnels de traitement d'eau potable (par exemple, la coagulation et la filtration sur sable) ont été évalués [77]. Ces auteurs affirment que ces procédés se sont montrés inefficaces pour l'élimination de micropolluants dans l'eau de source.

Le charbon actif peut retenir la quasi-totalité des contaminants organiques; toutefois, la capacité d'élimination est limitée par le temps de contact, les phénomènes de compétition avec des matières organiques naturelles et le type de charbon actif [86-89]. Les charbons actifs en poudre (CAP), comme en grain (CAG), ont démontré un grand potentiel pour éliminer ces composés organiques à l'état de trace, bien que la dose de CAP et la régénération/remplacement du CAG, soient deux paramètres essentiels à prendre en considération pour une élimination efficace [88]. Parallèlement, la capacité d'adsorption est fortement influencée par les propriétés physico-chimiques des solutés. Par exemple, dans une étude menée par **Westerhoff et al** [87], l'efficacité d'élimination des composés avec des groupes carboxyle (par exemple l'acide clofibrigue, l'ibuprofène et le diclofénac) a été beaucoup plus faible par rapport à celles des autres composés étudiés (62 micropolluants incluant des composés pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens). Au pH de l'étude (proche de 7), la fonction carboxylique (pKa entre 4 et 5) de ces composés est pratiquement totalement ionisée et, par conséquent, ils portent une charge nette négative. De ce fait, des effets de répulsion électrostatique entre la surface du charbon et le soluté peuvent avoir lieu.

Les procédés d'oxydation tels que la chloration et l'ozonation sont efficaces pour réduire les concentrations de plusieurs types de micropolluants, mais l'efficacité d'élimination est fonction de la structure du contaminant et de la dose de l'oxydant [90-95]. Cependant, lors de ces études, la toxicité des produits dérivés susceptibles de se former par oxydation n'a pas été évaluée. L'un des premiers résultats essentiels du projet POSEIDON dans la prévention de la contamination par produits pharmaceutiques des eaux réceptrices est la préconisation de l'ozonation pour traiter les eaux usées. Les auteurs affirment que l'ozonation de l'effluent peut être une mesure possible comme étape d'affinement de l'effluent après un traitement biologique des eaux usées avec la possibilité d'éliminer une grande variété de produits pharmaceutiques.

I.4.4. Efficacité des procédés d'oxydation avancée

Durant les dernières décennies, de très nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés à l'échelle laboratoire (mécanismes réactionnels, étude cinétique...) ou à l'échelle pilote (étude de faisabilité, évaluation technico-économique...).

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) ont été définis par **Glaze et al** comme « des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau » [96]. Ces techniques, ont quelques chances d'améliorer les rendements d'élimination. Certains auteurs ont ainsi montré que l'élimination de l'ibuprofène est de l'ordre de 30 % dans une filière classique et passe à près de 80 % lors d'oxydation avancée [95]. D'autres semblent obtenir des résultats satisfaisants sur la carbamazépine et le diclofénac [85].

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques (**tableau I.5**). Les radicaux hydroxyles peuvent réagir sur les composés organiques avec des constantes cinétiques variant entre 10^7 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [97, 98]. Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxy peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique.

D'autres oxydants tels que XeF et OF_2 ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur attitude à former des trihalométhane cancérogènes [99]. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques ($HO\cdot$, O_3 , H_2O_2), sont attractifs pour les traitements de l'eau.

Tableau I.5 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques

Oxydant	E ⁰ (V/ENH)
F₂	3.03
·OH	2.80
O₃	2.07
H₂O₂ en milieu acide	1.78
HO₂·	1.7
Cl₂	1.36
O₂	1.23

Il n'existe pas beaucoup d'études sur la détermination des constantes cinétiques de l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyles. Cette réaction a lieu, dans le cas des composés aromatiques, à des vitesses proches de la vitesse de diffusion en milieu aqueux. L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires **R·** (réaction I.1),



- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires **R·** qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution (réactions I.2 et I.3)



- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux (réactions I.4 - I.6).



I.4.4.1. Génération des radicaux hydroxyles ·OH

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles. L'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le **tableau I.6** présente une classification des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I.6 : Différents procédés d'oxydation.

Procédés non photochimique	Procédés photochimique
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/
Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	UV/ H ₂ O ₂ /O ₃
Sonochime	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/H ₂ O)

I.4.5. Les principaux POA photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H₂O) et/ou d'un additif (H₂O₂, O₃) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

I.4.5.1. Procédé photochimique homogène UV

- **La photolyse**

L'utilisation de la lumière UV pour la photodégradation des polluants procède à l'excitation directe du polluant par la lumière UV.

Dans un mécanisme d'oxydation on distingue trois voies initiales, la première voie passe par un cation radicalaire, alors que les autres font intervenir soit l'oxygène soit un radical hydroxyle. Pour chacune de ces voies, la première étape consiste en l'absorption d'un photon par la molécule pour donner l'état excité :

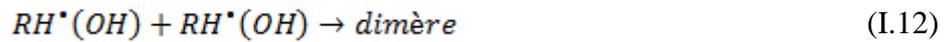
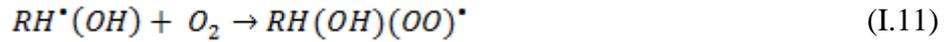


Ce dernier (l'état excité) peut retourner à son état initial lorsqu'il réagit avec l'oxygène, ou générer un radical cation par un mécanisme de transfert d'électrons selon les équations :



Le radical cation formé peut réagir avec l'eau ou l'ion OH^- pour donner un radical alcool qui par la suite peut, soit réagir avec une molécule d'oxygène pour générer une quinone comme produit majoritairement stable, soit se polymériser en l'absence d'oxygène [100].





• **La photolyse combinée**

La photolyse combinée, qui comporte l'utilisation de la lumière UV et d'un oxydant, principalement le peroxyde d'hydrogène UV/H₂O₂, l'ozone, UV/O₃, pour lancer l'oxydation, par la production des radicaux qui attaquent les polluants organiques [100-102]

- *la photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂) :*

L'absorption de photons à $\lambda < 330$ nm induit la photolyse de H₂O₂ pour former des radicaux hydroxyles (Eq. I.13). L'avantage du procédé est que H₂O₂ est soluble dans l'eau en toute proportion.



Les composés peroxygénés présentent généralement deux types de réactivité : une directe ou moléculaire et une autre indirecte ou radicalaire.

Réactivité moléculaire

Le peroxyde d'hydrogène peut se comporter comme un acide faible ou un composé amphotère d'oxydoréduction.

1) H₂O₂ : acide faible.

Le peroxyde d'hydrogène réagit en milieu aqueux comme un acide faible en produisant des ions H₃O⁺



$$K_a = \frac{[HO_2^-] \times [H_3O^+]}{[H_2O_2]} = 2,4 \times 10^{-12} \text{ à } 25^\circ C; pK_a = 11,6 \quad (I.15)$$

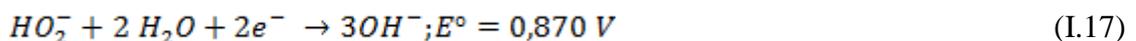
2) H₂O₂ : amphotère d'oxydoréduction.

Le H₂O₂ se comporte comme **un oxydant** :

Equilibre en milieu acide :



Equilibre en milieu basique :



Le H₂O₂ se comporte comme **un réducteur** :

Equilibre en milieu acide :



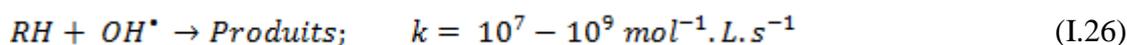
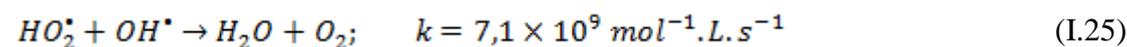
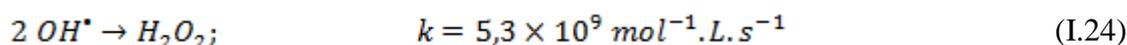
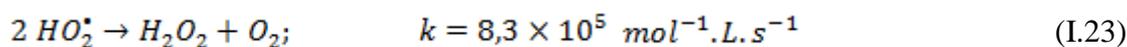
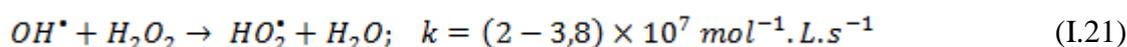
Equilibre en milieu basique :



Réactivité radicalaire

L'excitation du peroxyde d'hydrogène par un photon d'une longueur d'onde UV < 330 nm, génère des radicaux hydroxyles avec un rendement de deux OH•.

La production efficace et rapide de radicaux OH• permet de créer les réactions radicalaires suivantes [100, 103]:



Les avantages pratiques de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène pour le traitement de l'eau contaminée sont [100, 104] :

- Le H₂O₂ est disponible car sa solution facilement manipulable peut être diluée dans l'eau pour donner un éventail de concentrations.
- Il n'a aucune émission dans l'air.
- Un rendement en grande quantité de radicaux d'hydroxyle produit.
- Le procédé UV/H₂O₂ permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse.
- L'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ accélère la vitesse de dégradation, par la production des radicaux hydroxyles.

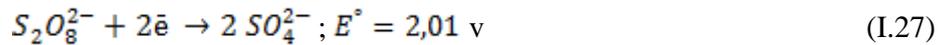
Les principaux inconvénients du H₂O₂ sont :

- Son bas coefficient d'extinction molaire proche de la région UV.
- Les photoprocessus de H₂O₂ /UV nécessitent des lampes de mercure basse pression émettant une radiation UV courte (254 nm), qui n'est pas disponible dans le rayonnement solaire.
- Les coûts élevés d'opération des lampes UV-C réduisent la praticabilité de l'application de ce système sur une grande échelle

- La présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant ainsi la vitesse de décomposition de H₂O₂
- Pour des concentrations très élevés, le H₂O₂ devient un piègeur des radicaux hydroxyles et donc diminue la vitesse de dégradation.

- *La photolyse du persulfate (S₂O₈²⁻/UV)*

Comme le H₂O₂, le persulfate appartient à la famille des peroxydes. Il peut capter deux électrons pour se transformer en ions sulfates (SO₄²⁻). Avec un potentiel standard de 2,01 V, S₂O₈²⁻ est considéré comme un oxydant plus fort que H₂O₂ (E₀ = 1,77 V) :



A 254 nm, son coefficient d'absorption molaire est de 19 M⁻¹.cm⁻¹. Il est très proche de celui de H₂O₂ à la même longueur d'onde. A l'instar du peroxyde d'hydrogène, l'absorption d'un photon par ce composé provoque la rupture de la liaison peroxyde pour donner naissance à deux radicaux-anions sulfate :



Le radical-anion est un oxydant puissant. Son potentiel d'oxydation, de 2,6 V, est comparable à celui des radicaux hydroxyles (2,7 V). Il est donc capable d'oxyder la plupart des composés organiques. Il peut également arracher un électron à une molécule de H₂O pour donner un radical hydroxyle :



Ce composé a été associé à la lumière UV dans le but de dépolluer les eaux usées, de manière similaire au H₂O₂ et à l'ozone.

- *la photolyse de l'ozone (O₃/UV) :*

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm [105] ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et bactériens [Eq. I.30-34].



Le procédé UV/O₃ a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides [106], les herbicides [107] et les colorants [108].

De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la faible efficacité de l'irradiation UV mais il reste coûteux.

Ce procédé semble être de nos jours le plus fréquemment utilisé pour dégrader une large gamme de composés dans les eaux, notamment pour éliminer les composés organiques réfractaires et toxiques, les bactéries et les virus. Cependant, la littérature contient de nombreux rapports contradictoires sur l'efficacité de cette méthode d'oxydation liée aux problèmes mécanistiques, ainsi qu'aux difficultés de dissoudre et de photolyser l'ozone avec une grande efficacité. De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate.

- *la photo-peroxonation (O₃/ H₂O₂ / UV)*

L'addition du H₂O₂ au procédé UV/O₃ accélère la décomposition de l'ozone résultant d'une augmentation de radicaux hydroxyle. Ce procédé UV/H₂O₂/O₃ permet une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués.

Mandavgane *et al* ont étudié la dégradation de l'aspirine par différents procédés : photoperoxone (UV/H₂O₂/O₃), photofenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) photoperoxydation (UV/H₂O₂) et photolyse (UV). Les auteurs ont trouvé une dégradation plus rapide avec le procédé UV/H₂O₂/O₃ [109]. Ce procédé est en fait la combinaison des deux systèmes UV/H₂O₂ et UV/O₃. L'équation globale de ce procédé est alors obtenue (Eq. I.35) :



Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé et son application reste aussi limitée à des cas bien spécifiques.

- *la photolyse UV-V de l'eau (H₂O /UV) :*

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture de la liaison O-H et la génération du radical hydroxyl (Eq. I.36).



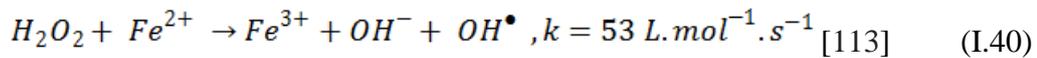
En absence d'autres réactifs, les radicaux primaires peuvent former du peroxyde d'hydrogène (Eq. I.37), et les radicaux hydrogène peuvent réagir avec le dioxygène pour former le radical hydroperoxide (Eq. I.38).



En photochimie, les photons sont également absorbés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre UV-Visible, se prête donc à une large gamme de substances chimiques [110-112].

- ***Le procédé photo-fenton***

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H₂O₂ et Fe(II) (Eq. I. 40) couplé à l'irradiation UV/ visible pour le traitement des eaux usées. L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO[•] par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique (Eq. I. 41) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq. I. 13) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H₂O₂ absorbe peu ces radiations.



- ***Photolyse des complexes de Fe(III) en solution aqueuse***

* **Cas des complexes aqueux de Fe(III)**

Le comportement photochimique des différents complexes aqueux du Fe(III) a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs auteurs se sont attachés à déterminer l'efficacité de cette réaction en évaluant les rendements quantiques de formation du Fe(II) et des radicaux hydroxyle. Lors de cette étape, les transitions de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) sont impliquées. Parmi les différents aquacomplexes, l'espèce monomère Fe(H₂O)₅(OH)²⁺, abrégée Fe(OH)²⁺, apparaît comme étant la plus photo active en terme de formation de radicaux hydroxyle selon la réaction :



*** Cas des complexes organiques de Fe(III)**

Jusqu'à présent, la photolyse de Fe(III)-polycarboxylates a reçu beaucoup d'attention comme l'un des processus d'oxydation avancée [114-116]. Ces études concernent principalement les complexes entre le Fe(III) et des acides carboxyliques de faible masse moléculaire tel que les acides oxalique, tartrique, ... qui sont stables à l'obscurité mais facilement photolysables [116, 117]. Ces propriétés ont été utilisées seules [114, 118] ou couplées à d'autres procédés d'oxydation avancés comme la photocatalyse [119, 120], les procédés photo-électrochimiques [121] et la réaction de photo-Fenton [122, 123]. Par ailleurs ce processus est observé en phase homogène et hétérogène. Comme notre travail est concentré en phase hétérogène il sera détaillé ultérieurement.

I.4.5.2. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO₂, ZnO...), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC).

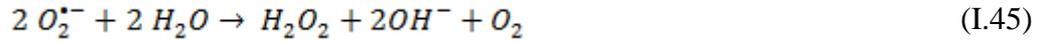
- **Le dioxyde de titane (TiO₂)** est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle [98, 99], en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{act}=3,2$ eV). De plus ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO, CdS ou ZnS. Sa forme anatase apparaît comme la plus photoactive. Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé [100- 102]. Toutefois, il n'absorbe pas la lumière dans le spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV, typiquement $\lambda < 387$ nm. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou :



Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\bullet-}$ [103] :



L'ion superoxyde peut réagir avec H_2O pour donner OH^\bullet, OH^- et O_2 , comme il est montré sur les réactions suivantes :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical OH^\bullet [104, 105] selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H_2O et OH^- adsorbés sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface de TiO_2 , selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique. Cependant, beaucoup de travaux sont consacrés à l'obtention d'un TiO_2 dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [99].

- **L'oxyde de zinc (ZnO)** a fait l'objet d'intérêt dès les années 1970. Ce matériau a des propriétés fondamentales attractives, une large bande de gap soit 3,2 eV, une grande énergie de liaison d'excitation [124]. L'oxyde de zinc soumis à une excitation d'énergie supérieure à sa largeur de bande interdite, provoque l'éjection d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Ainsi, l'électron libre est capté par l'oxygène et conduit d'abord à la formation d'ions superoxyde puis après protonation et dismutation à du peroxyde d'hydrogène :

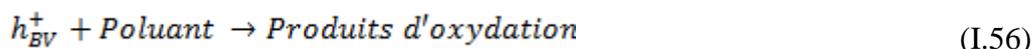




Il a également été suggéré que l'oxydation des ions superoxyde par les trous positifs pouvait conduire à la formation d'oxygène singulet [126]



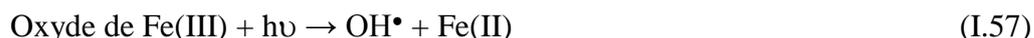
Par ailleurs, les données bibliographiques indiquent que le ZnO peut oxyder certains composés via leurs trous positifs. Cependant le mode d'action n'est pas majoritaire comparativement à celui obtenu par les radicaux OH^{*} [126]



I.4.6 Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

Actuellement les oxyhydroxydes de Fe(III) font aussi l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu de leurs caractéristiques présentant de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments. Les oxyhydroxydes de Fe (III) en solution aqueuse ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité non négligeable dans la dépollution des eaux.

Les oxydes de fer ont les propriétés des semi-conducteurs et peuvent être utilisés comme photocatalyseurs :



Comme les oxydes de fer ont été utilisés dans la dégradation des substrats dans cette thèse, nous allons les présenter de façon détaillée.

➤ Présence des oxydes de Fe(III)

A la surface de la terre, dans les sols et les sédiments, ces minéraux se forment à basse température et ont alors souvent des tailles nanocristallines. Ils sont caractérisés par une grande surface spécifique qui leur confère de fortes capacités de sorption des polluants et des nutriments. Ils influencent donc les cycles biogéochimiques de certains nutriments (e.g., C, N et P) et la mobilité d'un grand nombre de polluants organiques et inorganiques [127-131].

Les oxyhydroxydes mixtes de Fe(II) et Fe(III), existent surtout dans les zones anoxiques et suboxiques des écosystèmes naturels (sols, sédiments et aquifères). En absence d'oxygène, sous

l'action des microorganismes hétérotrophes aéro-anaérobies facultatifs ou anaérobies stricts, les oxyhydroxydes ferriques, comme la Ferrihydrite, la Goethite, l'Hématite, la Lépidocrocite, etc., peuvent être réduits via un processus de respiration couplé avec l'oxydation de matières organiques [132]. Suivant les conditions du milieu, le Fe(II) formé peut précipiter dans les sols et les sédiments sous forme de sulfures de fer tels que (FeS_{1-x}) , (FeS_2) et (Fe_3S_4) dans les milieux riches en soufre, de phosphates ferreux comme la vivianite $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ dans les milieux riches en phosphate [133], de carbonates ferreux tels que la sidérite (FeCO_3) [134, 135], mais aussi sous forme d'oxydes et hydroxydes ferreux ou/et ferriques tels que la magnétite (Fe_3O_4) [136] et les rouilles vertes [137-139]. Des processus abiotiques de dissolution réductive puis de re-précipitation peuvent aussi avoir lieu, notamment dans les milieux où les composés porteurs de groupements sulfhydryles sont fortement concentrés, mais leur contribution dans le cycle biogéochimique du fer serait a priori limitée par la nécessité de renouvellement des sources d'électrons.

La présence de Fe(II) structural confère aux minéraux une réactivité de surface particulière qui favorise l'oxydation ou la réduction des composés adsorbés [140, 141].

➤ ***Caractérisation***

Cette partie porte sur les différentes méthodes utilisées pour identifier et caractériser les oxydes de fer. La plupart d'entre eux sont non-destructive ; l'oxyde reste inchangé tout en étant examiné. Ces méthodes impliquent la spectroscopie, la diffractométrie, la magnétométrie et la microscopie. D'autres méthodes, telles que la dissolution et l'analyse thermique détruit l'échantillon au cours de l'analyse. L'objectif principal est basé sur les informations des oxydes de Fe qui peuvent être extraits à partir des résultats d'analyse obtenus par les différentes techniques.

➤ ***Propriétés***

Dans cette partie on s'intéresse à quelques propriétés physiques des oxydes de Fe, à savoir l'adsorption (composés organiques), la formation des complexes et les propriétés photochimiques.

L'adsorption : Dans la littérature de nombreuses études de l'adsorption des composés organiques par les oxydes de Fe ont été réalisés, nous présenterons ici quelques travaux :

(*Guo et al, 2013*) ont étudié les propriétés cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption de la Tylosin (Tyl) et la Sulfaméthazine (SMT) sur la Goethite [142]. Les résultats montrent que les

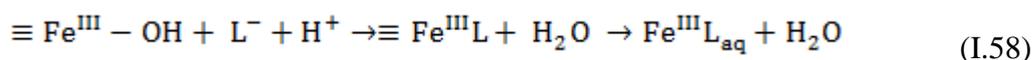
cinétiques d'adsorption sont non-linéaires et les capacités d'adsorption dépendent de la valeur du pH. Le processus d'adsorption pourrait être constitué par la diffusion vers la surface extérieure, puis la diffusion vers les pores et finalement l'équilibre ou l'adsorption sur la surface interne de la Goethite.

Xiaopeng *et al* ont étudié la compétition de l'adsorption de Levofloxacin (antibiotique) et les phosphate sur la surface de la Goethite. Ils ont pu montrer une diminution importante de l'adsorption de l'antibiotique en présence des phosphates quelque soit le pH [143].

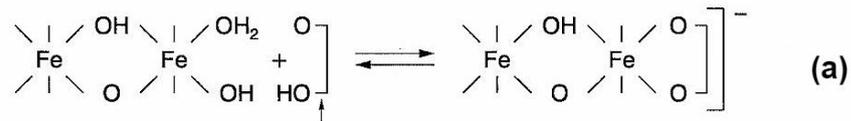
Lan *et al*, ont montré que la quantité d'acide oxalique adsorbé sur la maghemite augmente avec le pH (de 208 mmol kg⁻¹ à pH = 3,5 à 293 mmol kg⁻¹ à pH = 9,0). Cependant, la présence du pentachlorophénol (PCP) (0,0375 mM) inhibe l'adsorption de l'acide oxalique en milieu acide (à pH = 3,5 et pH = 5,0), mais elle est favorisée à pH = 7,0 et pH = 9,0 [144].

Benacherine *et al*, ont montré que l'amoxicilline à 10⁻⁴ M en présence d'une suspension de Goethite (1g.L⁻¹) disparaît avec un taux de (60% en 90 heures) et ce phénomène est lié au pH [145] .

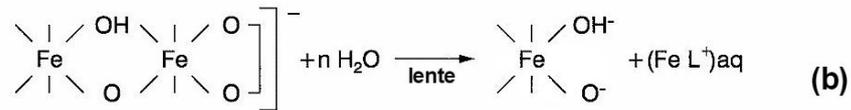
Complexation : Les complexes formés avec les groupes fonctionnels de surface dont les ligands sont organiques ou inorganiques peuvent augmenter substantiellement le taux de dissolution des oxydes de fer. Le premier mécanisme consiste en une adsorption du ligand à la surface de l'oxyde de Fe. Cela affaiblit les liaisons Fe-O des atomes voisins et conduit au détachement du complexe Fe(III). La réaction générale de dissolution du ligand peut être consignée comme suit :



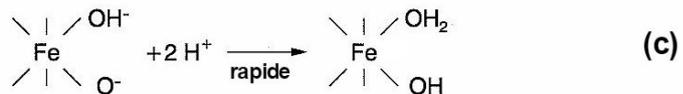
Cette réaction se fait selon 3 étapes successives qui sont l'adsorption du ligand suivie d'une étape conduisant à un détachement du fer et enfin une reconstitution du site déficient **figure I.7**.



L'adsorption du ligand



Détachement du fer



L'adsorption du proton et restauration du site

Figure I.7 Différentes étapes de dissolution d'un oxyde de Fe (III) par un ligand organique (a) adsorption du ligand, (b) détachement du fer, (c) adsorption du proton

Propriétés photochimiques : La majorité des oxyhydroxydes de fer ont des propriétés de semi-conducteurs avec une bande de gap de 2 -2,3 ev. Ils absorbent la lumière jusqu'à 600 nm et pourraient être utilisés comme photocatalyseurs [146]. La dégradation photocatalytique de polluants organiques à la surface des oxydes de fer est efficace et peut être utilisée pour éliminer les polluants organiques persistants se trouvant dans l'environnement [147].

Les oxy(hydroxy)des de Fe(III) peuvent présenter différentes réactivités thermiques ou photochimiques. Lors de l'irradiation de suspensions d'oxyhydroxydes de Fe(III) en présence de molécules organiques, la dégradation de ces dernières a été observée [142, 147-149].

➤ Classification

Il existe au moins 16 minéraux de type oxydes de fer au sens large, répartis entre oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes [150]. En général, On peut les répartir en trois classes selon l'état d'oxydation du fer :

- Les oxydes de Fe(II) tels que la Wüstite (FeO).
- Les oxydes mixtes constitués d'un mélange de Fe(II) et Fe(III) tels que la magnétite (Fe^{II}Fe^{III}O₄), et les hydroxydes à valence mixte de Fe(II) et Fe(III) comme les rouilles vertes, dont la teneur en Fe(II) est variable et dépend de l'anion interfoliaire Fe^{II}_(1-x)Fe^{III}_x(OH)₂ (Cl, 1/2CO₃, 1/2SO₄)_x.

- Les oxydes ferriques tels que la Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), l'Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et les oxyhydroxydes ferriques tels que la Ferrihydrite ($5\text{FeOOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la Lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), et la **Goethite** ($\alpha\text{-FeOOH}$).

➤ **Présentation de la Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$:**

Il est connu que la Goethite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. La Goethite (nommé d'après J.W. von Goethe) a une littérature particulièrement riche pour ses applications dans la science des sols, la géochimie, la minéralogie, la métallurgie, et dans la protection de l'environnement.

La Goethite caractérisée par une dureté de 5,5 et une densité de 4,3 cristallise en fines aiguilles et en agrégats de stalactites dans le système orthorhombique dont les paramètres $a = 0.9956$ nm, $b = 0.30215$ nm, $c = 0.4608$ nm [151]. Elle contient en général plus de 63% de fer.

Structure : sa structure a été étudiée en 1968 par **Szytula** [152]. C'est un oxyde de fer hydraté de formule $\alpha\text{-FeOOH}$. L'ion Fe(III) est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions O^{2-} et 3 ions OH^- appelés ligands.

La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction [010] et où sont placés les atomes d'hydrogène (**figure I.8**). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvant dans un environnement tétraédrique OFe_3H ou $\text{OFe}_3\text{-H}$ (liaison H forte). Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact HC (ABA).

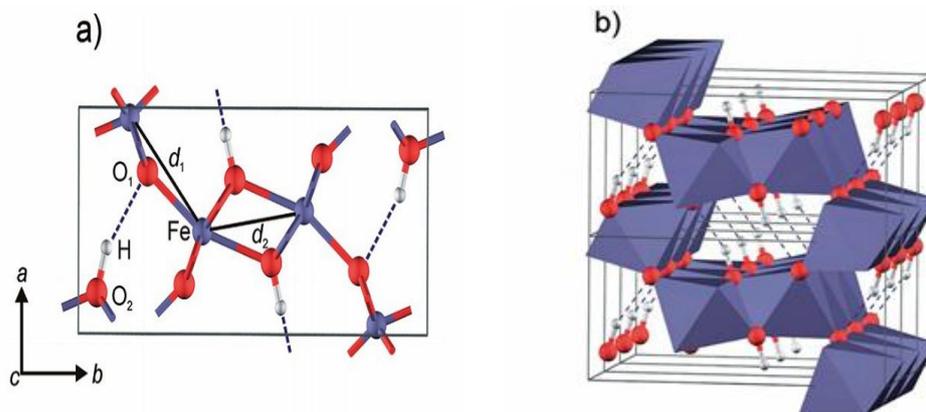


Figure I.8 : Structure cristalline de la Goethite. (a) Unité de cellule. (b) Disposition des unités octaédriques et des liaisons hydrogènes intra-structurelles (lignes pointillées)

Propriétés Semi-conductrices de la Goethite :

Dans le cas des oxydes de fer avec la plupart des propriétés des semi-conducteurs, l'excitation d'électrons est obtenue par irradiation avec une lumière visible de longueur d'onde appropriée.

La photo absorption conduit à la formation du couple électron/trou (e⁻ / h⁺) à l'interface du solide et, en présence d'un champ électrique (le solide est tenu dans un électrolyte), les électrons migrent à l'intérieur vers la plus grande partie du solide, le mouvement du trou vers la surface et réagissent avec les groupements FeOH, donc une séparation de charges a lieu.

La réaction superficielle est :



Où s = la surface et h⁺ le trou.

Une étude caractéristique des oxydes de fer est la recombinaison rapide de paire (électron/trou) pour reconduire à la neutralité qui diminue la photo-activité du solide. La mesure de recombinaison dépend dans une certaine mesure du pH de la solution et son effet sur la proportion de groupes FeOH à la surface [153].

L'activité photocatalytique d'oxydes de fer via des propriétés de semi-conducteur a lieu de deux manières. Les trous à la surface solide peuvent oxyder les espèces de solution ou adsorbés ou bien ces trous se combinent avec les électrons pour inciter la dissolution de la phase solide.

La Goethite est un semi-conducteur de type n. La bande de conduction est composée d'orbitales d (Fe(III)) vide et la bande de valence pleine (**figure I.9**).

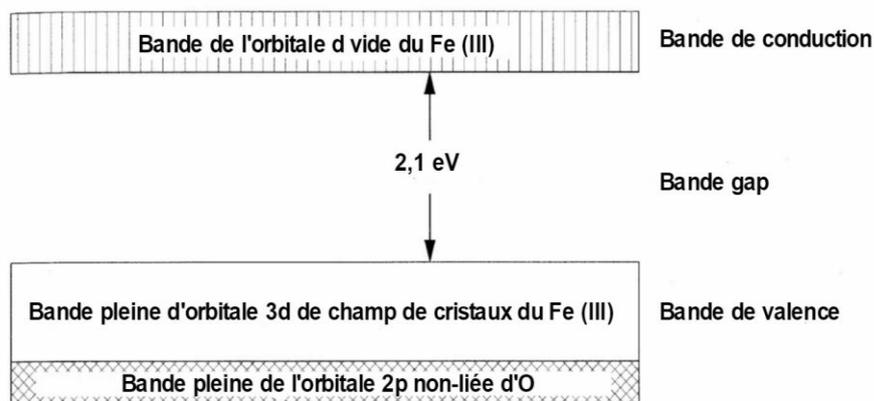


Figure I.9 : Structure de la bande GAP de la Goethite

Cette structure lui confère trois réactions générales en présence des substrats organiques lorsqu'elle est soumise à une irradiation UV-Visible :



Acido-basité de la surface de la Goethite : Une propriété importante caractérisant les oxydes est leur comportement vis-à-vis de l'eau.

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basité [154]. Par définition, le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique s'annule [155, 156].

$$\text{pH} = \text{PZC} \gggg \text{QH} = 0$$

En d'autre terme, il s'agit du pH pour lequel les espèces H^{+} et OH^{-} sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface).

La charge QH peut être positive ($\text{pH} < \text{PZC}$), négative ($\text{pH} > \text{PZC}$) ou nulle lorsque $\text{pH} = \text{PZC}$. Toutefois, si le PZC est très élevé ou très faible (le matériau très basique ou très acide), la charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

D'après le **tableau I.7**, une grande diversité des valeurs de point de charge zéro de la Goethite selon son origine est observée.

Tableau I.7 : PZC des échantillons Goethite de différente origine [157].

Origine	PZC
Goethite commerciale	$8,4 \pm 0,6$
Goethite synthétique (méthode d'Atkinson) [158]	$8,6 \pm 0,8$
Goethite synthétique (autres méthodes)	$8,1 \pm 1$
Goethite naturelle	$6,6 \pm 2,6$
Goethite, origine inconnue	7.1 ± 0.4

Réactivité de la Goethite en présence de composés organiques :

- Réaction en absence de lumière :

Dans la littérature de nombreuses études sur le comportement de la Goethite en absence de la lumière ont été rapportées. **Xu, Jian et al (2016)** ont étudié l'adsorption du glufosinate (GLU), un herbicide largement utilisé, sur la Goethite en fonction du pH, de la force ionique en présence des ions de métaux lourds et des acides fulviques. Les analyses macroscopiques indiquent que l'augmentation du pH exerce un effet défavorable sur l'adsorption en raison de la répulsion électrostatique et que l'adsorption n'est pas affectée par la force ionique ni aux types de cations, ce qui indique qu'un complexe de surface est impliqué. Les cations métalliques divalents examinés (Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+}) n'ont pratiquement aucun effet sur l'adsorption des GLU, indiquant une faible interaction [159].

Sarra, B et al (2012) [160] ont étudié le comportement thermique du système 3,5-DMP-Goethite en solution aqueuse. Dans les conditions expérimentales, $[\text{3,5-DMP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Goethite}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, aucune interaction n'a été détectée ce qui est en accord avec l'étude précédente de **Patrick Mazellier** [161].

Yazid, M et al (2012) ont montré une légère diminution de l'Octylbenzene sulfonate de sodium (OBS : tension actif anionique) à l'obscurité et à température ambiante en présence de la Goethite dans les conditions OBS-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}). L'analyse par CLHP indique une disparition purement physique du substrat.

Huang et al (2001) ont examiné la décomposition catalysée du peroxyde d'hydrogène et du 2-chlorophénol (2-CP) en présence d'oxydes de fer. L'activité catalytique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et de 2-CP suit la séquence : ferrihydrite granulaire > Goethite > hématite [162].

- Réaction en présence de lumière

La photocatalyse hétérogène utilisant la Goethite seule, ou combiné avec d'autres réactifs a reçu beaucoup d'attention comme l'un des processus d'oxydation avancée.

Systeme simple :

La majorité des oxydes de fer, comme l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), **la Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)** et la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) présentent des propriétés semi-conductrices avec une bande de gap de 2,0-2,3 eV et pourraient être photoactifs sous irradiation [163, 164].

Plusieurs études récentes ont utilisé la Goethite comme photocatalyseur pour la dégradation d'hydrocarbure aromatique polycyclique [165](2015), bêta-estradiol [166](2010), l'acide 2,4-Dichlorophenoxyacétique et l'Atrazine [167] (2009) en solution aqueuse.

Le mécanisme photocatalytique des semi-conducteurs illustré dans la littérature pour l'Hématite implique les réactions (Eq : I.63-65).

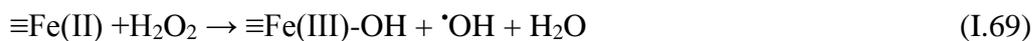


Systeme combiné :

○ Systeme combiné Goethite-H₂O₂

La réaction entre les espèces Fe (II) (ou Fe (III)) et H₂O₂ joue un rôle important dans le processus biogéochimique dans l'environnement, les oxydes de fer peuvent également avoir une interaction avec des produits chimiques adsorbés sur leur surface et donc affecter le mouvement et la transformation des produits chimiques dans la nature.

Selon le mécanisme radicalaire proposé par **Liou et al** [168] entre les oxydes de fer et H₂O₂, la réaction est initiée par la formation d'un complexe sphérique interne entre les groupes peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et ≡Fe (III) –OH (Eq I.66-69).



D'après les mécanismes ci-dessus, on sait que le cycle d'oxydoréduction de Fe (III) / Fe (II) pourrait améliorer l'efficacité de production des radicaux réactifs comprenant les radicaux OH[•] et HO₂[•].

Le Fe (II) généré par dissolution réductrice de l'oxyde de fer comme indiqué ci-dessus Eq (I.66) conduit au processus Fenton hétérogène [169].

La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec la Goethite sous irradiation ont été utilisés comme un oxydant efficace pour les substances organiques, en raison de la photocatalyse sur la surface de la Goethite [168].

La régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle : Ce procédé est appelé le Photo-Fenton hétérogène Eq (I.70-73):



$\equiv\text{Fe(III)}$ représente le fer de la Goethite.

Une série de polluants a été traitée par ce processus. Le **tableau I.8** récapitule les travaux les plus importants.

Tableau I.8 : Utilisation de la Goethite pour la dégradation des polluants organiques

Polluant	Paramètres étudiés	Conclusion	Réf
BM	Traitement de la Goethite par l'acide borique (Gt-B) afin d'améliorer les propriétés catalytiques du matériau par la génération des groupes plus actifs sur la surface de la Goethite.	La nouvelle classe de catalyseur d'oxyde de fer Gt-B a présenté une activité catalytique accrue dans la dégradation du BM par rapport à la Goethite pure, en particulier pour Gt-B1x4 ou 80% de BM sont éliminés après 240 min de réaction.	[170] 2016
	<ul style="list-style-type: none"> • pH (2-7) [Goethite]₀ = 0.3 g L⁻¹ [H₂O₂]₀ = 3.88 mmol L⁻¹ • [Goethite]₀ (0,2-0,4 g.L⁻¹) pH = 3 [H₂O₂]₀ = 3.88 mmol L⁻¹ 	<ul style="list-style-type: none"> • L'efficacité de décoloration augmente lorsque le pH initial diminue de 7 à 3. • L'efficacité de décoloration de MO augmente significativement de 40,8 à 96,4% après une réaction de 20 minutes lorsque la dose en Goethite augmente de 0,2 à 0,4 g L⁻¹. 	
MO	<ul style="list-style-type: none"> • [H₂O₂]₀ (0,39-7,77 mmol.L⁻¹) [Goethite]₀ = 0.3 g L⁻¹ pH = 3 	<ul style="list-style-type: none"> • L'efficacité d'élimination du MO augmente avec un l'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 0,39 à 3,88 mmol.L⁻¹. 	[171] (2015)
	<ul style="list-style-type: none"> • [MO]₀ (37,5 ;75 ;150 mg.L⁻¹) [Goethite]₀ = 0.3 g L⁻¹ [H₂O₂]₀ = 3.88 mmol L⁻¹ pH = 3 	<ul style="list-style-type: none"> • L'efficacité d'élimination du MO diminue significativement en augmentant la concentration initiale du colorant. 	

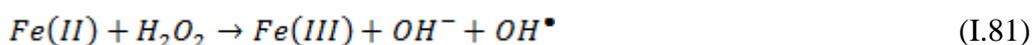
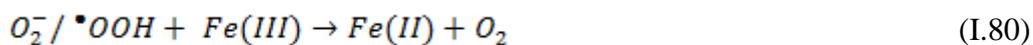
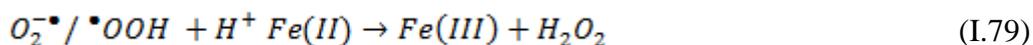
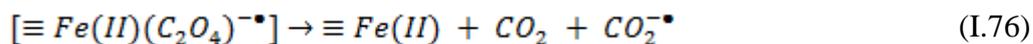
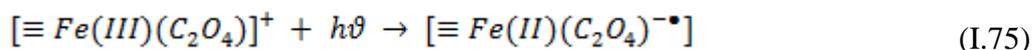
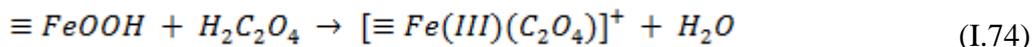
BPA	- L'effet de l' EDDS dans le système photo-Fenton hétérogène pour la dégradation du BPA utilisant la Goethite comme source de fer.	L'addition de l'EDDS à un pH autour de 6 peut améliorer la dégradation hétérogène du BPA à une faible concentration de H ₂ O ₂ . L'impact du complexe Fe-EDDS sur le cycle du fer en solution et à la surface de la Goethite par la génération de différents types de radicaux joue un rôle clé dans la détermination de l'efficacité de l'oxydation hétérogène.	2012 [172]
2 CP	Comparaison de l'efficacité des systèmes Fenton et le photo-Fenton hétérogène dans la dégradation du 2-CP.	Le mécanisme est basé sur 19 étapes pour la réaction de Fenton thermique. Pour le photo-Fenton, deux étapes supplémentaires sont nécessaires.	(2010) [173]

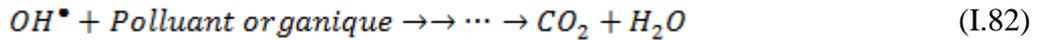
BM : Bleu de Méthylène, **MO** : Méthyl Orange, **BPA** : Bisphenol A, **2 CP** : 2-chlorophenol, **EDDS** : acide éthylènediamine-N, N'-disuccinique

○ **Réactivité de la Goethite en présence de l'acide oxalique**

La combinaison des oxydes de fer avec les acides carboxyliques forment un système photochimique donnant lieu à la réaction de like photo-Fenton homogène où hétérogène sans l'addition de H₂O₂.

L'acide oxalique s'est révélé être le plus prometteur en raison de sa force d'acidité, de son pouvoir réducteur élevé et de ses bonnes caractéristiques de complexation, par rapport aux autres acides organiques. Il est important de noter qu'en présence d'acide oxalique, un complexe Fe (III)-oxalate se forme (Eq. I.74). Sous la lumière UV, ces complexes peuvent être excités et transformés en complexes Fe(II) -oxalate (Eq. I.75) et des radicaux libres, ces derniers sont les initiateurs de l'oxydation organique, générant des radicaux très actifs (Eq. I.76-82).





L'efficacité des oxydes de fer en présence d'acide oxalique dans la catalyse de la décomposition des polluants organiques par la réaction de photo-like-Fenton est influencée par plusieurs paramètres, tels que la concentration d'oxalate, le type et la surface spécifique de l'oxyde de fer, le pH de la solution, les différentes sources de lumière et les caractéristiques du polluant. Par exemple, **Benacherine *et al*** (2017) [145] ont étudié la photodégradation de l'Amoxicilline (AMX) en présence de la Goethite sous irradiation solaire et par UV. Les résultats montrent que le taux d'élimination de AMX est de 81% sous irradiation solaire alors qu'il n'est que de 57,5% par la réaction photo-Fenton utilisant le système Goethite / oxalate (1 g.L⁻¹ / 5.10⁻⁴ M) sous UV durant 1 h de réaction. Cependant en l'absence d'acide oxalique elle était beaucoup plus faible (9% et 4%). L'efficacité de la dégradation AMX par le système Goethite-oxalate pourrait être principalement attribuée à la forte génération de radicaux OH[•] formé. **Zhang *et al*** (2016) ont trouvé que l'addition de différents acides organiques affectent la formation des complexes Fe(III)-carboxylates et des radicaux libres, ce qui influence l'efficacité de la photodégradation. Comparé aux autres acides, l'acide oxalique (AOX) se révèle le plus efficace pour améliorer la photodégradation du Bis Phénol A (BPA) [174]. Par ailleurs, l'addition d'AOX pourrait étendre de manière significative la gamme du pH dans le procédé photocatalytique ou une photodégradation importante du BPA s'est produite à pH 6,0, en raison de la formation du complexes Fe(III)-oxalate qui génère des radicaux [•]OH sous irradiation UV. Ce résultat pourrait être appliqué dans le traitement des eaux usées sans ajustement du pH. **Lan *et al*** (2011) ont comparé la photodégradation du pentachlorophénol (PCP) avec deux types d'oxydes de fer (l'hématite (α-Fe₂O₃) et la Goethite (α-FeOOH)) en présence d'oxalate en fonction du pH. Les expériences réalisées à différents pH (3.5, 5.0 et 7.0) ont montré que la photodégradation du PCP est importante à pH = 3.5 et elle diminue en augmentant le pH [175]. Par rapport à la Goethite, l'hématite a une capacité beaucoup plus forte à adsorber l'acide oxalique et présente une meilleure activité photocatalytique. En outre, les résultats de dosages de H₂O₂ formé au cours du processus de photodégradation ont montré que la production de H₂O₂ est favorisée à faible pH. La photodégradation du PCP à pH 3.5 montre que le processus se produit principalement par l'attaque des [•]OH et pour les valeurs de pH initiales 5.0 et 7.0, un mécanisme de photolyse directe prédomine.

I.5. Présentation des molécules étudiées

Le paracétamol (PC) et l'aspirine (ASP) ont été choisies vu leurs utilisations courantes dans différentes spécialités médicamenteuses pour le soulagement de la fièvre, des maux de tête et de certaines douleurs mineures, leurs tonnages avoisine 3300 et 1500 tn pour le PC et ASP en 2004 [176]. Leur présence dans l'environnement aquatique est devenue un problème qui inquiète les environmentalistes puisqu'ils arrivent à l'eau de robinet.

I.5.1. Le PC

La molécule (PC) présente une formule brute $C_8H_9NO_2$, comprend les groupes alcool et amide, sa structure est présentée dans la **figure I.10**.

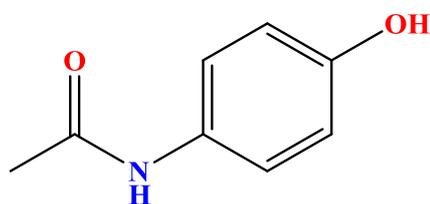


Figure I.10 : Structure chimique du PC (N-(4-hydroxyphényl) éthanamide)

➤ *Historique :*

Le PC est un métabolite de la phénacétine, découvert dès 1877 et utilisé pour la première fois en 1893. C'est un agent analgésique et antipyrétique mais sans effet anti-inflammatoire. Il est indiqué dans le traitement symptomatique des affections douloureuses et/ou fébriles en première intention. Il présente moins de risques d'effets secondaires aux doses thérapeutiques que les salicylés. En contrepartie, le nombre d'intoxications par surdosage dépasse de loin celui des salicylés.

Plusieurs facteurs sont à l'origine de la présence de PC dans l'environnement et notamment dans les eaux qui sont contaminés et par la suite consommés.

- Il est avant tout rejeté via les selles et l'urine des consommateurs.
- Le PC est également beaucoup rejeté par les hôpitaux et les firmes qui le produisent.
- De plus des études ont montré que 2,6 à 5 tonnes par an sont jetées dans les ordures ménagères et les eaux usées.

➤ *Contribution de quelques POA pour l'élimination du PC :*

Le **tableau I.9** indique les performances de différents POA pour l'élimination du PC.

Tableau I.9 : Contribution de quelques procédés pour l'élimination du PC

POA (Référence)	Observations
<p>Oxydes de fer/H₂O₂ et Oxydes de fer/H₂O₂/UV (Velichkova, 2014)</p> <p>[177]</p>	<p>5 oxydes de fer différents, magnétite et hématite nano- et submicro-structurées, ainsi que maghémite nanostructurée, ont été testés pour la dégradation du PC à 100 mg.L⁻¹ en milieu hétérogène.</p> <p>La magnétite donne les conditions optimales de la réaction Fenton (H₂O₂ 28 mM, T= 60°C et [magnétite]= 6 g.L⁻¹), le PC est complètement dégradé au bout de 5 heures, mais la minéralisation n'est pas totale : COT atteint environ 50%.</p> <p>L'irradiation UV/vis améliore encore ces performances, avec un taux de minéralisation atteignant jusqu'à 70% en 5 heures</p>
<p>Sonolyse/H₂O₂ (Quesada <i>et al</i>, 2009)</p> <p>[178]</p>	<p>Le taux d'élimination le plus élevé est obtenu à haute fréquence (574 kHz) ; une amélioration est observée lors de l'ajout de H₂O₂ ; élimination quasi-totale du paracétamol (C₀ = 25 mg.L⁻¹) par sonolyse à 574 kHz à 32 W : 95% en 4 h, mais pas du COT (formation d'intermédiaires récalcitrants aux ultrasons)</p>
<p>TiO₂/UV (Jallouli <i>et al</i>, 2017)</p> <p>[179]</p>	<p>une photodégradation très rapide est observée lors de l'utilisation des nanoparticules de TiO₂ P25 (1g.L⁻¹). En effet plus de 90% du paracétamol à 2,65.10⁻⁴ M ont été dégradés sous irradiation UV.</p> <p>Le pH affecte l'adsorption et la photodégradation du PC sur TiO₂, et le pH optimal pour la photodégradation du PC est de 9,0.</p>

I.5.2. l'ASP

L'ASP (formule brute : C₉H₈O₄), présente une fonction carboxylique et une terminaison acétyl comme il est présenté dans la **figure I.11**.

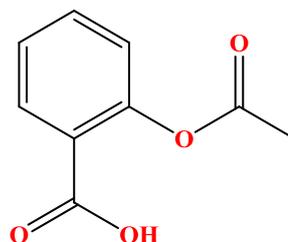


Figure I.11 : Structure chimique de l'ASP (acide 2-(acétyloxy) benzoïque)

➤ **Historique :**

À l'aube du troisième millénaire, l'aspirine ne cesse de nous étonner. Si l'histoire pharmaceutique de l'acide acétylsalicylique est relativement récente, l'utilisation de plantes qui s'avéraient contenir des salicylates remonte à l'Antiquité. Initialement utilisée sous forme de feuilles ou d'écorce de saule par les Égyptiens et les Sumériens puis par Hippocrate, pour prévenir les douleurs, et plus tard par le révérend *Edward Stone* (premier auteur à montrer scientifiquement son efficacité) pour traiter les fièvres. Il fallut attendre le XIX^e siècle pour découvrir le principe actif, et les caractéristiques de la salicine.

Aujourd'hui l'ASP est parmi les médicaments les plus retrouvés dans les matrices aquatiques, son caractère acide lui confère une faible tendance à s'adsorber sur les phases solides. Donc leur élimination lors des traitements se fait généralement en milieu aqueux.

➤ **Contribution de quelques POA pour l'élimination de l'aspirine :**

Le **tableau I.10** résume l'ensemble des travaux retrouvés dans la biblio indiquant la contribution des différents POA pour l'élimination de l'ASP.

Tableau I.10 Contribution de quelques procédés à l'élimination de l'ASP

POA (Référence)	Observations
TiO ₂ /UV-visible Fe-TiO ₂ /Uv-visible (Bhatia et al, 2016) [180]	La photodégradation de l'ASP (25 mg.L ⁻¹) a été réalisée par TiO ₂ Degussa (D) et TiO ₂ dopé au Fe(III) (Fe-TiO ₂) à 1g.L ⁻¹ sous irradiation UV à 365 nm et par la lumière solaire. Sous irradiation UV, le TiO ₂ (D) est plus efficace que le Fe-TiO ₂ car les niveaux d'énergie de dopage des ions Fe dans la bande interdite du TiO ₂ agit comme centre de recombinaison des électrons, conduisant à une efficacité inférieure. Par ailleurs le taux de dégradation de l'ASP était de 72% avec TiO ₂ (D) en 6 h alors que 96% de dégradation est obtenue avec Fe-TiO ₂ sous irradiation solaire pour la même durée.
TiO ₂ /UV (Bianchi et al, 2017) [181]	La comparaison de l'efficacité du TiO ₂ déposé sur le verre par pulvérisation ou imprimé numériquement montrent que : - la dégradation de l'ASP, et PC (25 ppm) est totale pour les deux substrats après 24 h d'irradiation. -En revanche les taux de minéralisation pour les deux supports (pulvérisé ou imprimé par TiO ₂) conduit à des valeurs de 7 et 62% pour l'ASP et 0 et 35% pour PC, respectivement.

<p>Electro-oxydation (Xia <i>et al</i>, 2015) [182]</p>	<p>L'électro-oxydation de l'ASP de $C_0 = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ dans 250 ml de solution de $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$ comme électrolyte a été réalisé par deux électrodes de PbO_2 et PbO_2 dopé à 1% de Ni (Ni-PbO_2).</p> <p>L'électrode à Ni-PbO_2 présente des K_{app} cinétiques, la DCO et le COT respectivement supérieurs de 1.41, 1.22 et 1.20 fois, que celles de l'électrode PbO_2 non dopée.</p> <p>En conséquence, l'électrode Ni-PbO_2 est une anode prometteuse pour le traitement des polluants organiques.</p>
---	--

Références bibliographiques

1. Martin, E.W., A. Osol, and A.R. Gennaro, *Remington's pharmaceutical sciences* 1990: Mack Publishing Company.
2. Lorenc, J., et al., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 1992, Wiley, New York, NY.
3. Michel, J., *Résidus médicamenteux et risques sanitaires d'origine hydrique*. Environnement, Risques & Santé, 2006. **5**(4): p. 301-306.
4. Huschek, G., et al., *Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations*. Environmental Toxicology, 2004. **19**(3): p. 226-240.
5. Jones, O.A.H., N. Voulvoulis, and J.N. Lester, *Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals*. Water Research, 2002. **36**(20): p. 5013-5022.
6. Moldovan, Z., *Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania*. Chemosphere, 2006. **64**(11): p. 1808-1817.
7. Fent, K., A.A. Weston, and D. Caminada, *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. Aquatic Toxicology, 2006. **76**(2): p. 122-159.
8. Albrecht, E., et al., *Manuel pratique d'anesthésie* 2015: Elsevier Masson.
9. Purdom, C.E., et al., *Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works*. Chemistry and Ecology, 1994. **8**(4): p. 275-285.
10. Calamari, D., et al., *Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(7): p. 1241-1248.
11. Carlsson, C., et al., *Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients*. Science of The Total Environment, 2006. **364**(1-3): p. 67-87.
12. Daughton, C.G. and T.A. Ternes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?* Environmental Health Perspectives, 1999. **107**(Suppl 6): p. 907-938.
13. Ferrari, B.t., et al., *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003. **55**(3): p. 359-370.
14. Gros, M., M. Petrović, and D. Barceló, *Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **386**(4): p. 941-952.
15. Heberer, T., *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. Toxicology Letters, 2002. **131**(1-2): p. 5-17.
16. Jones, O.A.H., N. Voulvoulis, and J.N. Lester, *Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review*. Environmental Technology, 2001. **22**(12): p. 1383-1394.
17. Kümmerer, K., *Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review*. Chemosphere, 2001. **45**(6-7): p. 957-969.
18. Paxéus, N., *Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, b-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment*. Water Science and Technology, 2004. **50**(5): p. 253-260.
19. Ternes, T.A., *Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2001. **20**(8): p. 419-434.

20. Tixier, C., et al., *Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(6): p. 1061-1068.
21. Reddersen, K., T. Heberer, and U. Dünnebier, *Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water*. Chemosphere, 2002. **49**(6): p. 539-544.
22. Buser, H.-R., M.D. Müller, and N. Theobald, *Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(1): p. 188-192.
23. Weigel, S., et al., *Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites*. Chemosphere, 2004. **56**(6): p. 583-592.
24. Staub, P., V. Dulio, and A. Morin, *LES SUBSTANCES EMERGENTES DANS L'ENVIRONNEMENT. Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle 2008*, INERIS.
25. Coquery, M., et al., *Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées*. TSM, 2011(1/2): p. 25-43.
26. Halling-Sørensen, B., et al., *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review*. Chemosphere, 1998. **36**(2): p. 357-393.
27. Hirsch, R., et al., *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. Science of The Total Environment, 1999. **225**(1-2): p. 109-118.
28. Huber, M.M., T.A. Ternes, and U. von Gunten, *Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17 α -Ethinylestradiol*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(19): p. 5177-5186.
29. Lishman, L., et al., *Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada*. Science of The Total Environment, 2006. **367**(2-3): p. 544-558.
30. Choubert, J.-M., et al., *Évaluer les rendements des stations d'épuration*. TSM, 2011(1/2): p. 44-62.
31. Miège, C., et al., *L'échantillonnage intégratif par Pocis*. TSM, 2011(1/2): p. 80-94.
32. Nikolaou, A., S. Meric, and D. Fatta, *Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **387**(4): p. 1225-1234.
33. Ruel, S.M., et al., *Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations*. Water Science & Technology, 2012. **65**(7): p. 1179-1189.
34. Soulier, C., et al., *Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration*. TSM, 2011(1/2): p. 63-77.
35. Tiwari, B., et al., *Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach*. Bioresource Technology, 2016.
36. Kümmerer, K. and A. Al-Ahmad, *Biodegradability of the Anti-tumour Agents 5-Fluorouracil, Cytarabine, and Gemcitabine: Impact of the Chemical Structure and Synergistic Toxicity with Hospital Effluent*. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 1997. **25**(4): p. 166-172.
37. Boreen, A.L., W.A. Arnold, and K. McNeill, *Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review*. Aquatic Sciences. **65**(4): p. 320-341.
38. Andreozzi, R., M. Raffaele, and P. Nicklas, *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*. Chemosphere, 2003. **50**(10): p. 1319-1330.

39. Doll, T.E. and F.H. Frimmel, *Fate of pharmaceuticals—photodegradation by simulated solar UV-light*. Chemosphere, 2003. **52**(10): p. 1757-1769.
40. DellaGreca, M., et al., *Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms*. Chemosphere, 2004. **54**(5): p. 629-637.
41. Jean, U.M., *Modélisation des flux de médicaments dans les effluents hospitaliers*, in *L'unité de formation et de recherche faculté de pharmacie de Chatenay-Malabry*2009, UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11. p. 171.
42. Xu, N., et al., *Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: A Chinese perspective*. Environmental Pollution, 2012. **165**: p. 215-224.
43. Jiang, J.-Q., et al., *Pharmaceutical removal from wastewater by ferrate(VI) and preliminary effluent toxicity assessments by the zebrafish embryo model*. Microchemical Journal, 2013. **110**: p. 239-245.
44. Miralles-Cuevas, S., et al., *Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)–EDDS complex and ozonation)*. Separation and Purification Technology, 2014. **122**: p. 515-522.
45. Zhang, D., et al., *Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review*. Environmental Pollution, 2014. **184**: p. 620-639.
46. Lakshmi Prasanna, B., et al., *Analysis of drugs in aquatic environment* Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015. **4**(7): p. 71-79.
47. Ternes, T.A., A. Joss, and H. Siegrist, *Peer reviewed: scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(20): p. 392A-399A.
48. Roberts, P.H. and K.V. Thomas, *The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment*. Science of The Total Environment, 2006. **356**(1): p. 143-153.
49. *Risk Assessment in the Federal Government*, in *Washington. D.C., National Research Council*1983. p. 191.
50. Bercu, J.P., et al., *Human health risk assessments for three neuropharmaceutical compounds in surface waters*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2008. **50**(3): p. 420-427.
51. Christensen, F.M., *Pharmaceuticals in the Environment—A Human Risk?* Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1998. **28**(3): p. 212-221.
52. Dorne, J.L.C.M., et al., *Human and environmental risk assessment of pharmaceuticals: differences, similarities, lessons from toxicology*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **387**(4): p. 1259-1268.
53. Jones, O.A., J.N. Lester, and N. Voulvoulis, *Pharmaceuticals: a threat to drinking water?* Trends in Biotechnology, 2005. **23**(4): p. 163-167.
54. Jones, O.A.H., N. Voulvoulis, and J.N. Lester, *Potential Ecological and Human Health Risks Associated With the Presence of Pharmaceutically Active Compounds in the Aquatic Environment*. Critical Reviews in Toxicology, 2004. **34**(4): p. 335-350.
55. Stuer-Lauridsen, F., et al., *Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use*. Chemosphere, 2000. **40**(7): p. 783-793.
56. Webb, S., et al., *Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water*. Toxicology Letters, 2003. **142**(3): p. 157-167.
57. Daniel, R.D., W. Simon, and P. Thomas, *Hot spot pollutants : pharmaceuticals in the environment*, 2005. p. 352.

58. Carman, R.J., et al., *Antibiotics in the human food chain: Establishing no effect levels of tetracycline, neomycin, and erythromycin using a chemostat model of the human colonic microflora*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005. **43**(2): p. 168-180.
59. Perrin-Guyomard, A., et al., *Impact of residual and therapeutic doses of ciprofloxacin in the human-flora-associated mice model*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005. **42**(2): p. 151-160.
60. Schwab, B.W., et al., *Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005. **42**(3): p. 296-312.
61. Cunningham, V.L., S.P. Binks, and M.J. Olson, *Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009. **53**(1): p. 39-45.
62. Dolan, D.G., et al., *Application of the threshold of toxicological concern concept to pharmaceutical manufacturing operations*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005. **43**(1): p. 1-9.
63. Petrović, M., S. Gonzalez, and D. Barceló, *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003. **22**(10): p. 685-696.
64. Algros, E. and M. Jourdain. *Contamination potentielle des échantillons de stations d'épuration (eaux brutes, eaux traitées, boues) et effluents d'élevage par des molécules pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire [Potential contamination of sample from wastewater treatment plants (raw and treated water, sludge) and effluents from breeding by human and veterinary pharmaceutical drugs*. in *IRH Environnement, Gennevilliers, France, Convention*. 2007.
65. Gagné, F., C. Blaise, and C. André, *Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006. **64**(3): p. 329-336.
66. Isidori, M., et al., *Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms*. Science of The Total Environment, 2005. **346**(1-3): p. 87-98.
67. Lindberg, R.H., et al., *Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants*. Water Research, 2007. **41**(3): p. 613-619.
68. Jean, J., *Identification et priorisation des substances médicamenteuses bioaccumulables rejetées dans les effluents hospitaliers.*, in *Lyon (ENTPE)2008*.
69. Kümmerer, K., *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*2008: Springer Science & Business Media.
70. Jones, O., N. Voulvoulis, and J. Lester, *Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals*. Water Research, 2002. **36**(20): p. 5013-5022.
71. Larsson, D.J., et al., *Is heart rate in fish a sensitive indicator to evaluate acute effects of β -blockers in surface water?* Environmental Toxicology and Pharmacology, 2006. **22**(3): p. 338-340.
72. De Wever, H., et al., *Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment*. Water Research, 2007. **41**(4): p. 935-945.
73. Steger-Hartmann, T., K. Kümmerer, and A. Hartmann, *Biological degradation of cyclophosphamide and its occurrence in sewage water*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1997. **36**(2): p. 174-179.
74. Castiglioni, S., et al., *A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and HPLC-MS-MS to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban waste waters*. J. Chromatogr. A, 2005. **1092**: p. 206-215.

75. Zuccato, E., et al., *Presence of therapeutic drugs in the environment*. The lancet, 2000. **355**(9217): p. 1789-1790.
76. Joyeux, M., *Résidus médicamenteux et risques sanitaires d'origine hydrique*. Environnement, Risques & Santé, 2006. **5**(4): p. 301-306.
77. Kim, S.D., et al., *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*, in *Water Research* 2007. p. 1013-1021.
78. Bernhard, M., J. Müller, and T.P. Knepper, *Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment*. Water Research, 2006. **40**(18): p. 3419-3428.
79. Joss, A., et al., *Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment*. Water Research, 2005. **39**(14): p. 3139-3152.
80. Joss, A., et al., *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme*. Water Research, 2006. **40**(8): p. 1686-1696.
81. Delgado, L.F., et al., *Cytotoxicity micropollutant removal in a crossflow membrane bioreactor*. Bioresource Technology, 2011. **102**(6): p. 4395-4401.
82. Delgado, L.F., et al., *Effect of cytostatic drugs on the sludge and on the mixed liquor characteristics of a cross-flow membrane bioreactor: Consequence on the process*. Journal of Membrane Science, 2010. **347**(1): p. 165-173.
83. Pomiès, M., et al., *Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: a review*. Science of The Total Environment, 2013. **443**: p. 733-748.
84. Seira, J., *Rôle de la sorption et de la biodégradation dans l'élimination de micropolluants par des procédés d'épuration biologique: application aux molécules anticancéreuses traitées par bioréacteur à membrane*, 2013.
85. Radjenovic, J., M. Petrovic, and D. Barceló, *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **387**(4): p. 1365-1377.
86. Ternes, T.A., et al., *Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(17): p. 3855-3863.
87. Westerhoff, P., et al., *Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(17): p. 6649-6663.
88. Snyder, S.A., et al., *Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals*. Desalination, 2007. **202**(1): p. 156-181.
89. Yoon, Y., et al., *HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon*. Water Research, 2003. **37**(14): p. 3530-3537.
90. Adams, C., et al., *Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes*. Journal of environmental engineering, 2002. **128**(3): p. 253-260.
91. Huber, M.M., et al., *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(5): p. 1016-1024.
92. Pinkston, K.E. and D.L. Sedlak, *Transformation of aromatic ether-and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(14): p. 4019-4025.
93. Snyder, S.A., et al., *Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry*. Environmental Engineering Science, 2003. **20**(5): p. 449-469.

94. Ternes, T.A., et al., *Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?* Water Research, 2003. **37**(8): p. 1976-1982.
95. Zwiener, C. and F. Frimmel, *Oxidative treatment of pharmaceuticals in water*. Water Research, 2000. **34**(6): p. 1881-1885.
96. Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. 1987.
97. Buxton, G.V., et al., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$ in aqueous solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 513-886.
98. Karam, L.R., D.S. Bergtold, and M.G. Simic, *Biomarkers of OH radical damage in vivo*. Free radical research communications, 1991. **12**(1): p. 11-16.
99. Rook, J.J., *Formation of haloforms during chlorination of natural waters*. Water Treat. Exam., 1974. **23**: p. 234-243.
100. Flotron, V., *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires*, 2004, INAPG (AgroParisTech).
101. Lapertot, M., *A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process*, 2006, Citeseer.
102. Parra Cardona, S.P., *Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water*. 2001.
103. Kenfack, S., *Helio-Photo-Fenton enhancement of the biodegradability of biorecalcitrant wastewaters: Physicochemical and technical aspects*, these de doctorat.
104. Rodríguez, M., *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement* 2003: Universitat de Barcelona.
105. Van Craeynest, K. and H. Van Langenhove, and RM Stuetz. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, 2004: p. 275.
106. De Laat, J., M. Doré, and H. Suty, *Oxydation de s-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 1995. **8**(1): p. 23-42.
107. Benitez, F.J., J. Beltrán-Heredia, and T. Gonzalez, *Degradation By Ozone and UV Radiation of the Herbicide Cyanazine*. Ozone: Science & Engineering, 1994. **16**(3): p. 213-234.
108. Shu, H.-Y. and M.-C. Chang, *Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes*. Dyes and Pigments, 2005. **65**(1): p. 25-31.
109. Mandavgane, S.A. and M. Yenkie, *Degradation of salicylic acid by UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, photofenton processes*. J Chem, 2011. **4**(3): p. 640-7.
110. Jarosiewicz, M., J. Szychliński, and L. Piszczek, *Rendement quantique de la photolyse du nitrométhane*. Journal of photochemistry, 1985. **29**(3-4): p. 343-351.
111. Leifer, A., *The kinetics of environmental aquatic photochemistry: Theory and practice* 1988: American Chemical Society.
112. Milano, J. and J. Vernet, *Degradation par photolyse du dibromo-1, 2 propane present a l'etat de traces dans l'eau—influence du peroxyde d'hydrogene*. Chemosphere, 1988. **17**(5): p. 963-971.
113. Kiwi, J., A. Lopez, and V. Nadtochenko, *Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻)*. Environmental Science & Technology, 2000. **34**(11): p. 2162-2168.
114. Chen, Y., et al., *Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **148**(1): p. 360-365.

115. Ou, X., et al., *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, 2008. **197**(2): p. 382-388.
116. Zhang, C., et al., *Degradation of atrazine photoinduced by Fe (III)–pyruvate complexes in the aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **169**(1): p. 772-779.
117. Huston, P.L. and J.J. Pignatello, *Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction*. Environmental Science & Technology, 1996. **30**(12): p. 3457-3463.
118. Wang, L., et al., *Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2009. **8**(7): p. 1059-1065.
119. Quici, N., et al., *Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe (III) and H₂O₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **71**(3): p. 117-124.
120. Rodríguez, E.M., et al., *Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **95**(3): p. 228-237.
121. Guinea, E., et al., *Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a boron-doped diamond electrode*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89**(3): p. 459-468.
122. Safarzadeh-Amiri, A., J.R. Bolton, and S.R. Cater, *Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water*. Solar Energy, 1996. **56**(5): p. 439-443.
123. Safarzadeh-Amiri, A., J.R. Bolton, and S.R. Cater, *Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water*. Water Research, 1997. **31**(4): p. 787-798.
124. Ozerov, I., et al. *Ablation de ZnO par laser UV (193 nm): nano-agrégats en phase gazeuse*. in *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 2003. EDP sciences.
125. Bielski, B.H., et al., *Reactivity of HO₂/O⁻ 2 radicals in aqueous solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985. **14**(4): p. 1041-1100.
126. Mayeda, E.A. and A.J. Bard, *Production of singlet oxygen in electrogenerated radical ion electron transfer reactions*. Journal of the American Chemical Society, 1973. **95**(19): p. 6223-6226.
127. Borch, T., et al., *Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics*. Environmental Science & Technology, 2009. **44**(1): p. 15-23.
128. Cooper, E.M. and D. Vasudevan, *Hydroxynaphthoic acid isomer sorption onto goethite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **333**(1): p. 85-96.
129. Figueroa, R.A. and A.A. MacKay, *Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(17): p. 6664-6671.
130. Filius, J.D., T. Hiemstra, and W.H. Van Riemsdijk, *Adsorption of small weak organic acids on goethite: Modeling of mechanisms*. Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **195**(2): p. 368-380.
131. Tofan-Lazar, J. and H.A. Al-Abadleh, *ATR-FTIR studies on the adsorption/desorption kinetics of dimethylarsinic acid on iron–(oxyhydr) oxides*. The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(6): p. 1596-1604.
132. Lovley, D.R., *Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction*. Microbiological reviews, 1991. **55**(2): p. 259-287.
133. Nembrini, G., et al., *A Mössbauer and chemical study of the formation of vivianite in sediments of Lago Maggiore (Italy)*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983. **47**(8): p. 1459-1464.

134. Brown, D.A., et al., *Minerals associated with biofilms occurring on exposed rock in a granitic underground research laboratory*. Applied and Environmental Microbiology, 1994. **60**(9): p. 3182-3191.
135. Ellwood, B.B., et al., *Siderite formation in anoxic deep-sea sediments: A synergetic bacteria controlled process with important implications in paleomagnetism*. Geology, 1988. **16**(11): p. 980-982.
136. Lovley, D.R., et al., *Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism*. Nature, 1987. **330**(6145): p. 252-254.
137. Kappler, A. and K.L. Straub, *Geomicrobiological cycling of iron*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2005. **59**(1): p. 85-108.
138. Ona-Nguema, G., et al., *Iron (II, III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidocrocite bioreduction*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(1): p. 16-20.
139. Trolard, F., et al., *Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(5): p. 1107-1111.
140. Ayala-Luis, K.B., et al., *Efficient dechlorination of carbon tetrachloride by hydrophobic green rust intercalated with dodecanoate anions*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(6): p. 3390-3397.
141. Liang, X. and E.C. Butler, *Effects of natural organic matter model compounds on the transformation of carbon tetrachloride by chloride green rust*. Water Research, 2010. **44**(7): p. 2125-2132.
142. Guo, X., et al., *Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite*. Chemical Engineering Journal, 2013. **223**: p. 59-67.
143. Qin, X., et al., *Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate*. Chemosphere, 2014. **111**: p. 283-290.
144. Lan, Q., et al., *Effect of oxalate and pH on photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous irradiated maghemite System*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **328**: p. 198-206.
145. Benacherine, M.e.m., et al., *Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. **335**: p. 70-77.
146. Guskos, N., et al., *Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**(6): p. 1051-1061.
147. Gupta, H. and B. Gupta, *Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene by iron oxides and identification of degradation products*. Chemosphere, 2015. **138**: p. 924-931.
148. Guo, X., et al., *Sorption and photodegradation of tylosin and sulfamethazine by humic acid-coated goethite*. RSC Advances, 2015. **5**(122): p. 100464-100471.
149. Kadirova, Z.C., et al., *Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution*. Applied Surface Science, 2013. **284**: p. 72-79.
150. Faivre, D., *Iron Oxides: From Nature to Applications* 2016: John Wiley & Sons.
151. Duc, M., *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes*, 2002, Ecole Centrale Paris.
152. Szytuła, A., et al., *Neutron Diffraction Studies of α -FeOOH*. physica status solidi (b), 1968. **26**(2): p. 429-434.

153. Cunningham, K.M., M.C. Goldberg, and E.R. Weiner, *Mechanisms for aqueous photolysis of adsorbed benzoate, oxalate, and succinate on iron oxyhydroxide (goethite) surfaces*. Environmental Science & Technology, 1988. **22**(9): p. 1090-1097.
154. Pechenyuk, S., *The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides*. Russian chemical bulletin, 1999. **48**(6): p. 1017-1023.
155. Morrison, S.R., *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. 1980.
156. Parks, G.A., *The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems*. Chemical Reviews, 1965. **65**(2): p. 177-198.
157. Kosmulski, M., *Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **152**(1–2): p. 14-25.
158. Atkinson, R., A. Posner, and J.P. Quirk, *Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface*. The Journal of Physical Chemistry, 1967. **71**(3): p. 550-558.
159. Xu, J., et al., *Adsorption behavior and mechanism of glufosinate onto goethite*. Science of The Total Environment, 2016. **560**: p. 123-130.
160. Sarra, B., et al., *Catalytic degradation of 3,5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide* Journal of Environmental Engineering and Technology, 2012. **1**: p. 8.
161. Mazellier, P. and M. Bolte, *Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000. **132**(1–2): p. 129-135.
162. Huang, H.-H., M.-C. Lu, and J.-N. Chen, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides*. Water Research, 2001. **35**(9): p. 2291-2299.
163. Gorski, C.A. and M.M. Scherer, *Fe²⁺ sorption at the Fe oxide-water interface: A revised conceptual framework*. Aquatic Redox Chemistry, 2011. **1071**: p. 315-343.
164. Masina, C.J., et al., *Structural and magnetic properties of ferrihydrite nanoparticles*. RSC Advances, 2015. **5**(50): p. 39643-39650.
165. Gupta, H. and B. Gupta, *Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo a pyrene by iron oxides and identification of degradation products*. Chemosphere, 2015. **138**: p. 924-931.
166. Li, J., *17 β -estradiol degradation photoinduced by iron complex, clay and iron oxide minerals: effect of the iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid*, 2010, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan.
167. Zhang, C., *Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions*, 2009, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II Université de Wuhan (Chine).
168. Liou, M.-J. and M.-C. Lu, *Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2): p. 540-546.
169. Soensen, M. and F. Frimmel, *Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4, 4'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonate*. Water Res., 1997. **31**: p. 2885-2891.
170. Mesquita, A.M., et al., *Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **192**: p. 286-295.
171. Wang, Y., et al., *Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange*. Catalysis Today, 2015. **252**: p. 107-112.

172. Huang, W., *Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes : impact of iron complexing agent ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS)*, 2012, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
173. Ortiz de la Plata, G.B., O.M. Alfano, and A.E. Cassano, *Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **95**(1–2): p. 14-25.
174. Zhang, G., et al., *Effects of organic acids and initial solution pH on photocatalytic degradation of bisphenol A (BPA) in a photo-Fenton-like process using goethite (α -FeOOH)*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2016. **15**(8): p. 1046-1053.
175. Lan, Q., et al., *Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(3): p. 1209-1216.
176. Garric, J. and B. Ferrari, *Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : que savons nous?* Revue des sciences de l'eau, 2005. **18**(3): p. 307-330.
177. Velichkova, F.A., *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques*, 2014.
178. Isariebel, Q.-P., et al., *Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions*. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. **16**(5): p. 610-616.
179. Jallouli, N., et al., *Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation*. Arabian Journal of Chemistry, 2017. **10**: p. S3640-S3645.
180. Bhatia, V., A. Dhir, and S.K. Kansal, *Solar Light Induced Photocatalytic Degradation of Aspirin Using Doped TiO₂ Nanoparticles*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. **16**(7): p. 7444-7450.
181. Bianchi, C.L., et al., *Micro-sized TiO₂ as photoactive catalyst coated on industrial porcelain grès tiles to photodegrade drugs in water*. Environmental Science and Pollution Research, 2017.
182. Xia, Y., Q. Dai, and J. Chen, *Electrochemical degradation of aspirin using a Ni doped PbO₂ electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **744**: p. 117-125.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

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

II.1. Substrats et réactifs

Les substrats utilisés comme composés modèles lors de la dégradation photocatalytique sont deux antalgiques : le paracétamol (PC) et l'aspirine (ASP). Ces substrats sont fournis par les laboratoires CHIMIE-PLUS et Fluka respectivement et ont été utilisées sans purification supplémentaire.

- Réactifs

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Réactifs utilisés

Nom	Formule	Provenance	pureté
Sel de Mohr	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Labosi	99 %
1,10-phenanthroline	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	Fluka	> 99%
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	Fluka	~ 90%
Peroxyde d'Hydrogène	H_2O_2	Scharlau	30%
2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Scharlau	> 99.8%
Acétate de Sodium	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	Prolabo	> 99%
Méthanol	CH_3OH	Prolabo	grade HPLC
Benzène	C_6H_6	Prolabo	99.5%
L'acide perchlorique	HClO_4	Merck	99.7%
Acide sulfurique	H_2SO_4	Biochem	96-98 %
Acide oxalique	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Prolabo	99.5 %
acide acétique	CH_3COOH	Prolabo	$\geq 99.99\%$
acide formique	CH_2O_2	Prolabo	85 %
acide maléique	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	Biochem	99 %
Tétrachlorure de titane	TiCl_4	Aldrich	99 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Prolabo	>97%
Nitrate de Fe(III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-aldrich	$\geq 99.95\%$

II.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (Millipore). Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisés 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 de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10.

Les échantillons contenant le catalyseur sont filtrés par des filtres Millipores 0,45 µm ou par centrifugation à 17746 t/min dans une microcentrifugeuse ALC 4214.

– Solution mère du PC et ASP

0,25 g des substrats ont été dissouts dans des fioles de 500 ml remplies à moitié à température ambiante, une agitation pendant une nuit a été maintenue pour assurer la dissolution totale des substrats. Nous avons ensuite ajusté au trait jauge avec de l'eau ultra pure. Une protection de la lumière était nécessaire.

– Solution mère d'acide oxalique (10^{-1} M)

1,26 g d'acide oxalique a été solubilisé dans 100 ml à température ambiante, une agitation a été maintenue jusqu'à une dissolution complète. Il faut noter également que la solution a été conservée à l'abri de la lumière.

– Solution mère de Fe(II) (10^{-2} M)

Dans une fiole de 25 ml, une masse de 0,098 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été introduite et maintenue sous une agitation jusqu'à une dissolution complète à température ambiante. A chaque analyse, la solution est fraîchement préparée.

– Tampon acétate de sodium (pH=4,5)

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

– Solution mère de peroxyde d'hydrogène (1 M)

0,097 ml du peroxyde d'hydrogène a été diluée dans 100 ml à température ambiante, à l'abri de la lumière. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur, une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

- **Solution mère de Benzène (2.10^{-2} M)**

0,89 mL de benzène a été dilué dans 500 mL à température ambiante et à l'abri de la lumière. L'agitation a été maintenue jusqu'à homogénéisation. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur. Des solutions filles de 7.10^{-3} mol.L⁻¹ ont été préparées à partir de la solution mère pour le dosage des radicaux hydroxyle dans les différents systèmes combinés.

- **Solution de Tétrachlorure de titane (9.10^{-2} M) dans l'acide sulfurique 2N**

54,8 mL d'acide sulfurique 36,5 N a été dilué dans une fiole de 1000 mL remplie à moitié à température ambiante, ensuite on ajoute 10 mL de tétrachlorure de titane. Une agitation pendant une nuit a été maintenue pour assurer la dissolution totale. Nous avons ensuite ajusté au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

II.3. Dispositifs d'irradiation

II.3.1. Irradiation à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. La lampe UV utilisée est une lampe Philips HPW 125 émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante), est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en Pyrex de diamètre égal à 3 cm est placé au centre, entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement des solutions. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation (**figure II.1**).

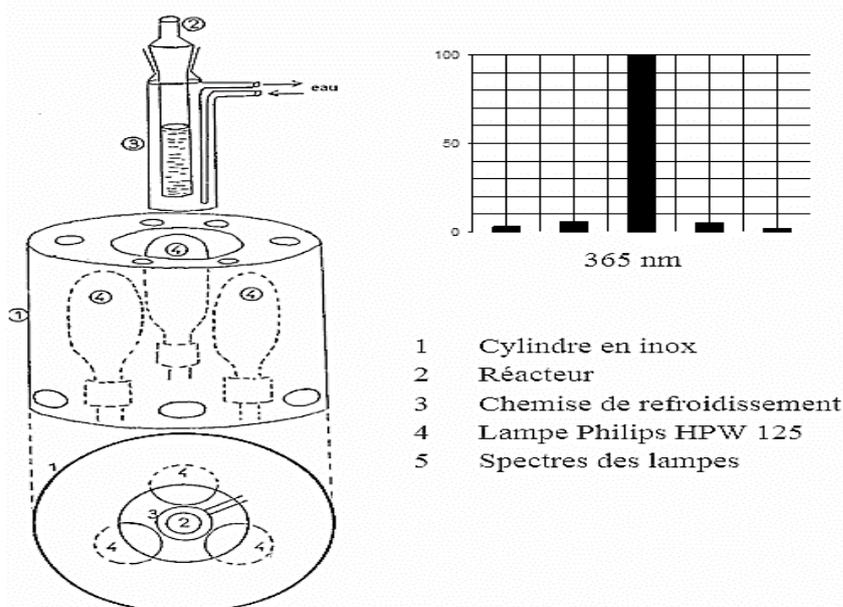


Figure II.1 : Enceinte d'irradiation à 365 nm

Un deuxième dispositif utilisant une lampe immergée a été employé afin de comparer le processus photochimique en matière de cinétique et de voie réactionnelle. Le réacteur a une capacité de 750 ml alors que la solution irradiée dispose d'un volume 500 mL. Le réacteur est équipé d'une lampe positionnée verticalement à l'intérieur d'un tube plongeur en quartz, entouré par une chemise de refroidissement (par l'écoulement d'eau), également en quartz. En outre, il est composé d'un agitateur magnétique et d'une alimentation en gaz (O_2 ou Ar). Le dispositif est représenté sur la **figure II.2** contenant le mélange à irradier. La lampe utilisée, de modèle Heraeus TQ 150 et située verticalement à l'intérieur d'un tube d'immersion en quartz, est à vapeur de mercure moyenne pression émettant dans l'UV/Visible (254, 313, 365, 405, 436, 546 et 578 nm (**figure II.3**). Le flux de photons est déterminé par actinométrie avec $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ [1]. Il vaut $2,38 \cdot 10^{-6}$ Einstein. s^{-1} à 365 nm.

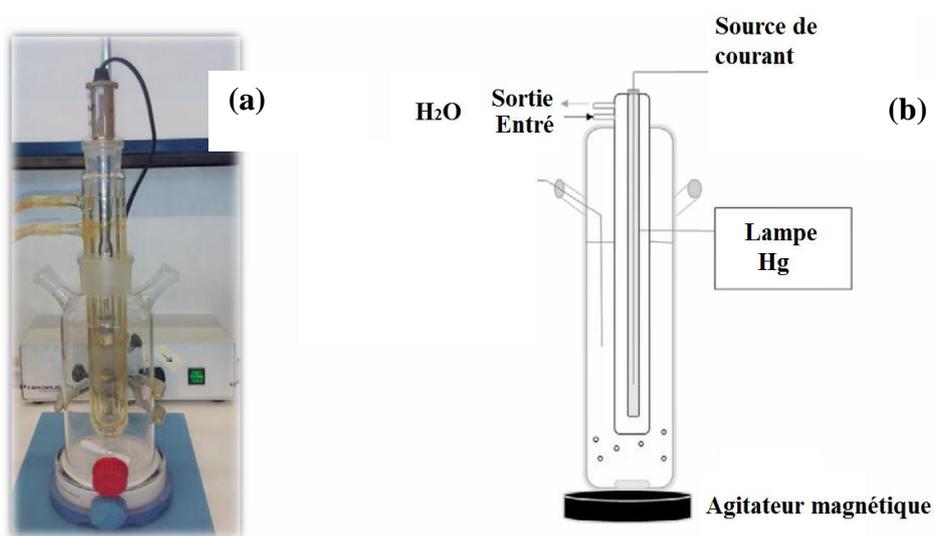


Figure II.2 : Réacteur à lampe interne (a) et schéma (b)

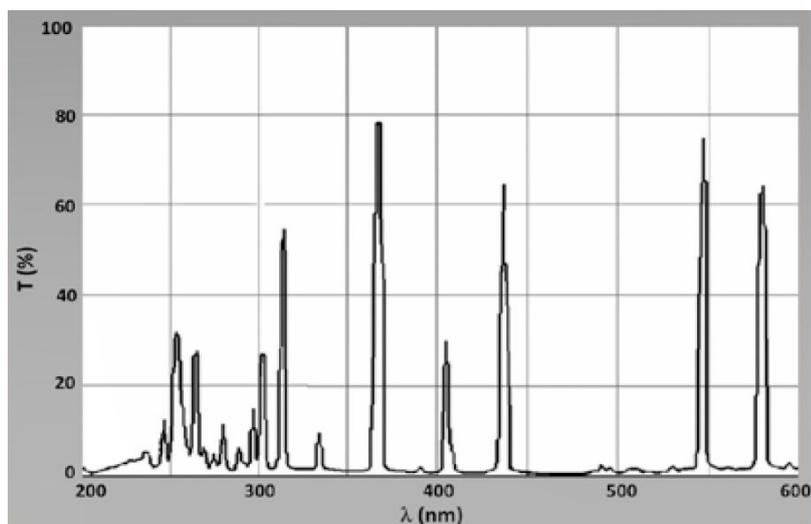


Figure II.3 : Spectre d'émission de la lampe TQ 150

II.3.2. Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm

Le dispositif utilisé pour les irradiations à 254 nm, consiste en une enceinte métallique à base cylindrique équipée de quatre lampes à vapeur de mercure basse pression d'une puissance de 30 W, chacune émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm. Les lampes, fixées le long de la paroi de l'enceinte, entourent un réacteur en quartz d'une longueur de 40 cm et d'un diamètre intérieur de 2,4 cm (**figure II.4**).

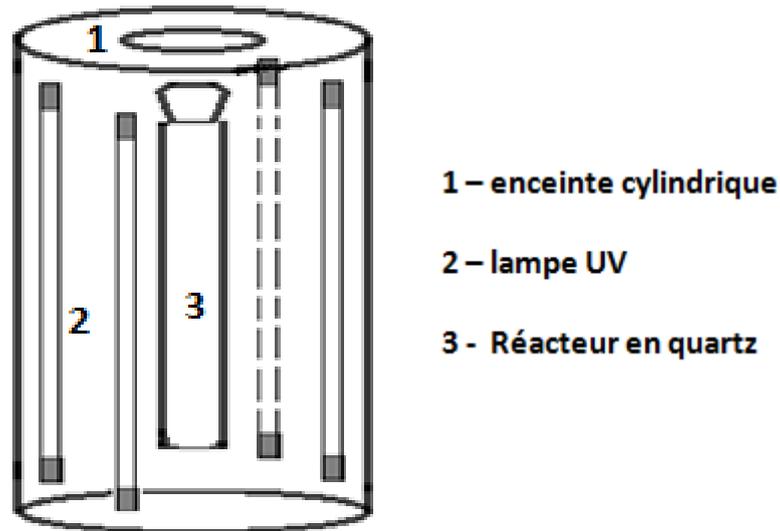


Figure II.4 : Montage expérimental du système d'irradiation à 254 nm

Le spectre d'émission de cette lampe est présenté sur la **figure II.5**.

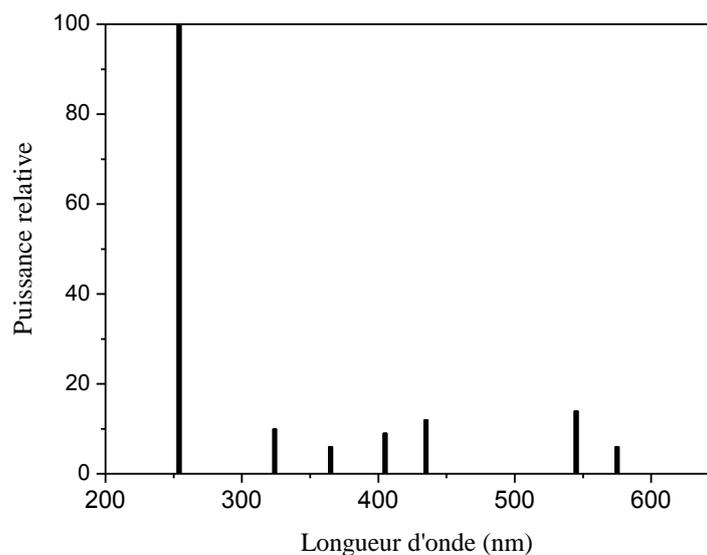


Figure II.5 : Spectre d'émission de la lampe émettant à 254 nm

II.3.3. Irradiation en lumière solaire

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans une station solaire du laboratoire LSTE (600 m au-dessus du niveau de la mer) comme le montre l'image (**figure II.6**) durant le mois de juillet 2016 et pendant des journées très ensoleillées.

Le réacteur utilisé est un tube cylindrique en pyrex posé verticalement comme le montre l'image (**figure II.6**).



Figure II.6 : Montage expérimental du système d'irradiation solaire

La lumière solaire peut être considérée comme une onde électromagnétique polychromatique contenant des longueurs d'onde variant de 295 nm en été et de 300 nm en hiver à plus de 800 nm [2]. Le spectre d'émission en été est donné ci-dessous :

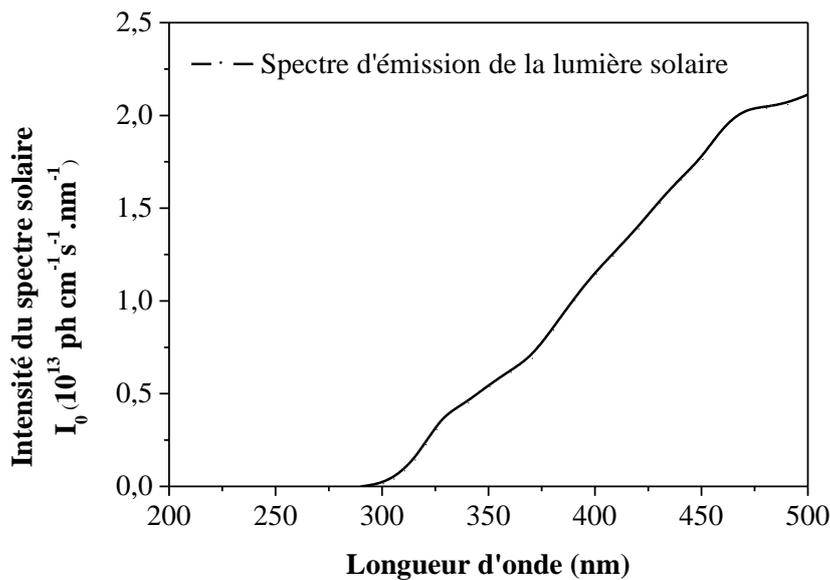


Figure II.7 : Spectre d'émission de la lumière solaire en été

II.4. Méthodes d'analyses

II.4.1. Méthodes de dosage chimique

➤ Dosage du Fe(II)

Nous avons suivi la formation du Fe(II) par le dosage complexométrique, où la méthode est basée sur la formation d'un complexe entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm, le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et est égale à $11180 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ [3].

La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en **figure II.8**.

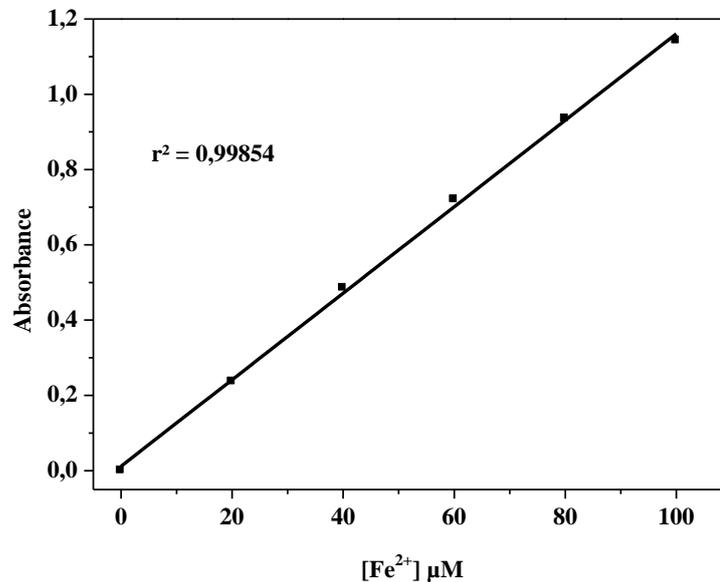


Figure II.8 : Etalonnage du Fe(II) par complexométrie à 510 nm

➤ Dosage du peroxyde d'hydrogène

Pour des concentrations variant entre 10^{-3} et $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le peroxyde d'hydrogène a été dosé par colorimétrie au titane [4]. Cette méthode repose sur la formation d'un complexe qui résulte de la réaction entre H₂O₂ et un sel de titane (TiCl₄) en présence d'un acide (H₂SO₄). Il se forme un acide pertitanique :



La formation du complexe est immédiate. Sa couleur jaune est stable durant quelques heures (au moins six heures). A température ambiante, le réactif réagit sélectivement avec H₂O₂ et la

valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ du complexe est de l'ordre de $720 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 410 nm [5].

Le dosage est effectué en introduisant précisément dans des fioles jaugées de 10 mL :

- 0.8 mL d'une solution acide de chlorure de titane (10 mL de TiCl_4 dans 1 litre d'une solution 2N d'acide sulfurique),
- 0.8 mL d'une solution d'acide sulfurique concentré (36 N),
- $2,5 \text{ mL}$ de l'échantillon à analyser,
- compléter la solution jusqu'au trait jauge avec de l'eau ultra-pure.

L'absorbance est mesurée à 410 nm après 10 à 15 minutes de réaction, en utilisant une cuve de 1 cm de trajet optique. Les concentrations en H_2O_2 dans les échantillons sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{\Delta Abs \times V_T}{\epsilon \times L \times V_E} \quad \text{II.2}$$

- ΔAbs : (Absorption de l'échantillon – Absorption du blanc de réactif) mesurées à 410 nm .
- V_E : volume de la prise d'essai (mL) $2,5 \text{ mL}$ dans notre cas.
- V_T : volume totale (10 mL)
- L : longueur du trajet optique (cm).
- ϵ : coefficient d'extinction molaire déterminé par étalonnage ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

La **figure II.9** présente la courbe d'étalonnage. Le coefficient d'extinction molaire du complexe calculé à partir de cet étalonnage est égal à : $739 \pm 50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 410 nm .

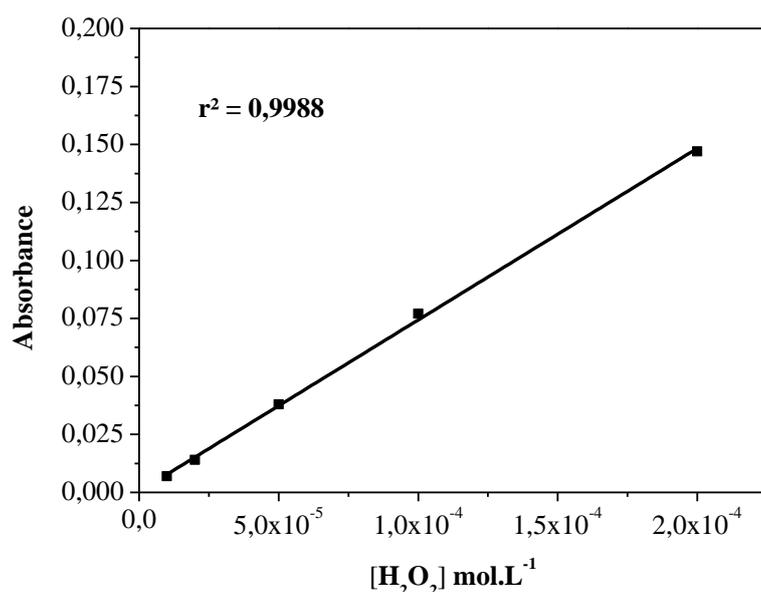


Figure II.9 : Droite d'étalonnage de l' H_2O_2 à 410 nm

➤ *Dosage des OH[•]*

Le benzène en forte concentration (7 mM) a été utilisé comme piège à radicaux hydroxyyles formés dans les différents systèmes [6]. La formation du phénol par hydroxylation du benzène est un processus sélectif. Compte tenu de la forte réactivité du benzène avec les radicaux OH[•] ($k = 8 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [7], théoriquement tous les OH[•] devraient être piégés par le benzène.

Dans la **figure II.10** est représentée la courbe d'étalonnage par CLHP du phénol réalisée à 270 nm.

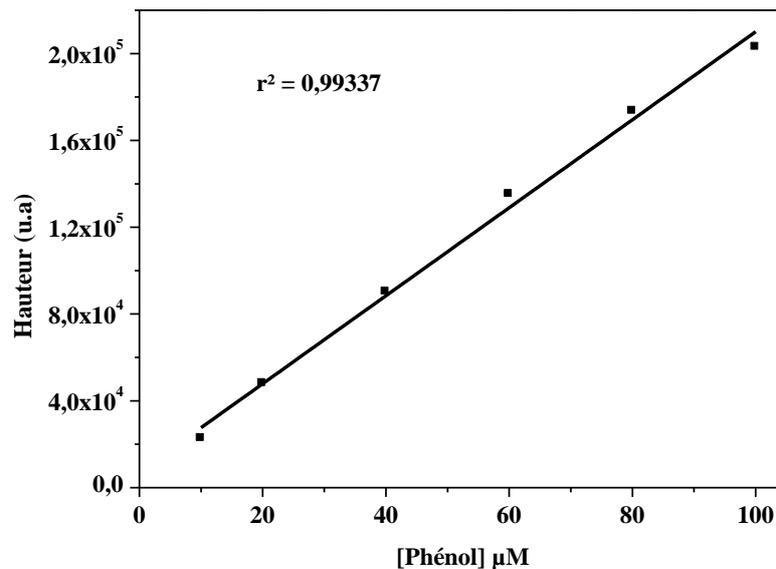


Figure II.10 : Etalonnage du phénol par CLHP à 270 nm

II.4.2. Méthodes spectroscopiques

➤ *Spectroscopie d'absorption UV-Visible*

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Unicam de type «Helios» informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres et par un spectrophotomètre UV / Visible Biochrom Balance S70 double faisceau. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.4.3. Méthodes Chromatographiques

➤ *Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)*

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile. La détection du produit séparé se fait par spectrophotométrie. Nous avons

travaillé en phase inverse où la phase mobile (ou l'éluant) est polaire et la phase stationnaire est apolaire.

Afin de suivre la cinétique de disparition des polluants et de ses produits de dégradation, nous avons utilisé deux appareils CLHP :

➤ *La première est de type Shimadzu à barrette diodes équipée de :*

- Deux pompes modèle LC 8A assurant la circulation de la phase mobile à travers la colonne.
- Injecteur : L'injection doit se faire en un temps très bref afin de perturber le moins possible le régime dynamique établi dans la colonne et le détecteur. L'échantillon, en solution, est introduit avec une seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle. Dans la position injection, l'échantillon, gardé dans la boucle à pression atmosphérique, est inséré dans le flux de phase mobile.
- D'un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable model SPD-M10A VP à barrettes diode.
- D'un contrôleur model SCL-10A VP.
- D'une colonne analytique de type Waters C18 μ BODAPAK de longueur 250 mm et de 4,6 mm de diamètre.

Le système est contrôlé par un logiciel « Class VP5 » pour la mémorisation et le traitement des chromatogrammes.

L'éluant utilisé pour l'analyse du PC est un mélange d'eau et d'acétonitrile dont les pourcentages étaient ajustés à 80/20 % (v/v) respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics. La longueur d'onde de détection est fixée à 243 nm, et débit de 1 mL.min⁻¹.

Pour l'analyse de l'ASP l'éluant utilisé est un mélange d'eau et méthanol dont les pourcentages étaient ajustés à 95/5 respectivement, la longueur d'onde de détection est fixée à 228 nm avec un débit de 0,4 mL.min⁻¹.

➤ *La deuxième est de type Spectra System, Thermo Fisher Science*

Elle est équipée d'un détecteur à barrette de diodes (PDA 'UV 6000 LP), un échantillonneur automatique (AS300) et une pompe d'alimentation solvant (P4000). Une colonne C18 ODS-2 (4,6 x 150 mm DI 5 μ m) a été utilisée, Les solvants sont le méthanol et l'acétonitrile (HPLC

Ultra Gradient Grade). Les conditions chromatographiques sont inchangées pour les deux substrats.

➤ *CLHP-Spectroscopie de masse*

L'identification des photoproduits a été réalisée par un système CLHP-SM en utilisant un détecteur spectromètre de masse à haute résolution LTQ-Orbitrap avec ionisation par électro nébuliseur (ESI) couplé à un système HPLC U Accela. Les deux équipements de type Thermo Fisher Sci.

II.4.4. Carbone Organique Totale (COT)

Le COT est le paramètre le plus important pour déterminer si l'échantillon est minéralisé. L'analyse des échantillons prélevés à différents moments après les processus photolytique et photocatalytique est réalisée par combustion et oxydation catalytique suivie de la détection par NIR avec un analyseur de carbone organique total Shimadzu TOC 5000A (**figure II.11**).



Figure II.11 : Analyseur de carbone TOC-5000A Shimadzu

II.5. Présentation du Photocatalyseur : α -FeOOH (Goethite)

II.5.1. Synthèse de la Goethite

La Goethite a été synthétisée au laboratoire utilisant la méthode de **Atkinson** [8], qui consiste en une précipitation en présence de NaOH d'une solution nitrate de Fe(III) **figure II.12**. En effet,

180 grammes de ce sel sont dissous dans 730 ml d'eau bi-distillée. 250 ml de NaOH (3 mol.L⁻¹) sont ajoutés et le mélange est agité lentement pendant deux jours à température ambiante. Ensuite, nous ajoutons de la soude en solution aqueuse saturée jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur est comprise entre 12 et 13. La suspension est alors chauffée pendant 4 jours à 60°C sans agitation. Le mélange est centrifugé à une vitesse de 8000 tour/min pendant 10 minutes. Enfin le précipité est lavé plusieurs fois jusqu'à ce que la valeur du pH de l'eau surnageante soit de l'ordre de 7,5. Le précipité est alors récupéré et séché à 45°C.

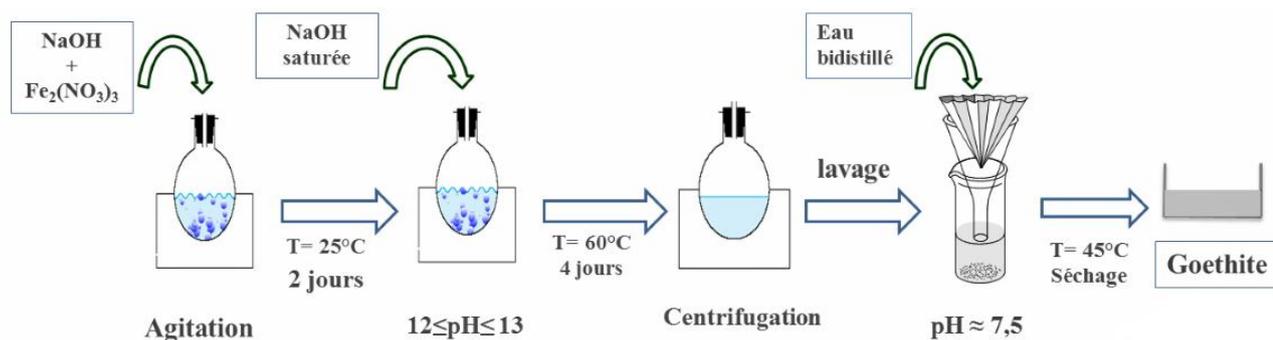


Figure II.12 : Schéma de synthèse de la Goethite

II.5.2. Caractérisation de la Goethite

➤ *Spectroscopie infrarouge* :

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré sur un Tenseur 27 FT-IR de Bruker (Karlsruhe, Germany) équipé d'un détecteur DLaTGS, contrôlé par logiciel OPUS (version 6.5) de Bruker.

➤ *Diffraction des rayons X : spectre de poudre*

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallins (mono- ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer la forme et la taille des cristallites.

Les spectres de diffraction des rayons X sur poudre d'oxyhydroxyde de Fe (III) ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens en utilisant un rayonnement Cu-K α de 5 à 80° 2 θ avec un pas de 0,02° 2 θ /s [9].

➤ *Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX)*

Un microscope électronique à balayage Jeol JSM 6400, disponible à l'unité de microscopie des services de soutien à la recherche de l'Université de La Corogne (Espagne) a été utilisé (figure II.13).



Figure II.13 : microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400

➤ *Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)*

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructive qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées.

➤ *Mesure de la surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)*

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques par rétention. C'est une donnée qui a un rôle très important dans l'efficacité photocatalytique. Plus la surface spécifique du photocatalyseur est grande plus l'adsorption des substrats accepteurs ou donneurs d'électrons à sa surface sera effective. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces faibles ou secondaires (forces de Vander-Waals) à la surface de la poudre ou du solide. Il rend possible une mesure de la texture géométrique sans modification de l'échantillon ainsi que la détermination de la totalité de la

surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessibles aux molécules de gaz extérieurs.

Avant l'analyse, les échantillons ont été séchés pendant une nuit dans une étuve à 80 - 90 °C et par la suite dégazé pendant au moins 1 h à 100 °C. Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'équipement d'analyse de surface 'Quantachrome NOVA'. En se basant sur les méthodes multipoint et monopoint de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [10], les surfaces totales de la Goethite ont été obtenues en utilisant les données d'isotherme d'adsorption / désorption de N₂.

➤ ***La spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"***

La SRD mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, ce qui représente le pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [11] selon l'Eq II.1:

$$K = (1-R)^2/2R = F(R) \quad (\text{II.1})$$

Où **K** est La réflectance transformée, **R** la réflectance en (%) et F(R) est la fonction Kubelka-Munk. Pour les mesures de la spectrométrie de réflectance et de diffusion ou la spectrophotométrie UV-visible des poudres, l'utilisation d'une sphère d'intégration est requise. La sphère d'intégration est un accessoire qui s'ajoute à un spectrophotomètre UV-visible.

Le spectrophotomètre UV-Vis de type « Thermo Scientific™ Evolution 201» qui est équipé d'un accessoire de type Harrick RD, a été utilisé pour obtenir les spectres SRD.

➤ ***Détermination du point de charge nulle (PZC)***

Le point de charge zéro (PZC) correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Pour déterminer le PZC de la Goethite nous avons utilisé la méthode décrite par Sontheimer *et al.* [12]. Cette méthode consiste à ajuster le pH une solution de NaCl (0,01M) de volume 50 ml avec de l'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g de la Goethite. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures et le pH final est alors noté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle obtenue sans l'ajout de la Goethite correspond au pH_(PZC).

➤ ***Mesure de l'éclairement :***

Le flux photonique de la lampe notée ϕ (mW/cm²) a été mesuré par un radiomètre VLX-3W (**figure II.14**) ; ce dernier permet une mesure rapide et ne nécessite pas une calibration à chaque mesure.

Le radiomètre VLX-3W est équipé de trois sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer l'intensité de l'irradiation (mW/cm^2) des différents types de rayonnements UV (UV-A ou UV-B ou UV-C) :

- Sonde CX-365 : pour la zone spectrale (UV-A)
- Sonde CX-312 : pour la zone spectrale (UV-B)
- Sonde CX-254 : pour la zone spectrale (UV-C)

Le radiomètre mesure à l'aide de la sonde CX-365 l'éclairement du pic centré à 365nm.

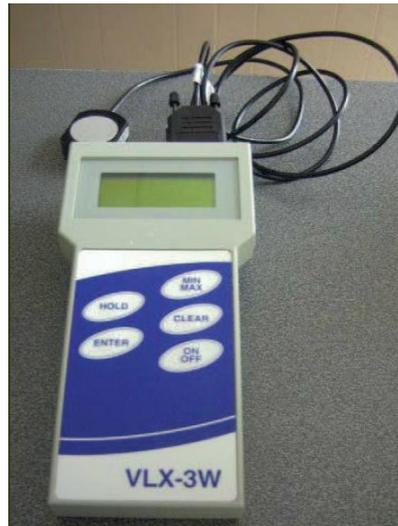


Figure II.14 : Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX

II.6. Démarche expérimentale

Nous avons entrepris ce travail par la synthèse de la Goethite qui représente un photocatalyseur naturel largement trouvé dans l'environnement. La seconde étape a été consacrée à sa caractérisation utilisant plusieurs techniques permettant de donner toutes les informations sur cet oxyhydroxyde. Après cela le contrôle de sa stabilité en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante est nécessaire pour décider de son utilisation dans le processus photocatalytique. Au cours de cette étude, l'aspirine et le paracétamol ont été choisis comme substrats représentant de la famille des antalgiques. Le comportement thermique et photochimique des différents substrats a été étudié.

L'évolution thermique signifie le suivi du vieillissement de la solution dans le noir et à température ambiante. Nous avons consacré un chapitre reportant les différentes interactions Substrat-Goethite en solution aqueuse en absence de lumière. Cette étude préliminaire servira dans la suite dans la compréhension du phénomène photocatalytique.

Lors de l'irradiation des systèmes Goethite-substrat, nous avons suivi systématiquement la disparition des composés de départ, la formation du Fe(II) au cours de ces processus. Les produits issus de la photodégradation (photoproduits) ont été identifiés principalement par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse (CL-SM).

De plus, nous avons évalué l'influence de différents facteurs sur les processus thermique et/ou photochimique afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- La concentration initiale de la Goethite
- La concentration des substrats
- Le pH

Dans le souci d'améliorer la réaction, l'apport extérieur de H₂O₂ et de l'acide oxalique constitue un système combiné qui aura une conséquence sur la cinétique de la réaction photochimique a été également examiné en tenant compte de l'effet de certains paramètres sur le cours de la réaction.

Les radicaux hydroxyles majoritairement impliqués dans les réactions photo catalytiques ont été mis en évidence par l'introduction de pièges à radicaux. Nous avons quantifié dans certains cas ces radicaux par le biais d'une réaction qui leur est spécifique. Outre cela le Fe(II) issus de la photoréduction du Fer(III) a été également suivi. Dans le système combiné, l'évolution de la concentration résiduelle de H₂O₂ au cours de ces processus a été aussi prise en compte.

Nous avons choisi de suivre au cours des irradiations artificielles (enceinte à 365 nm), le carbone organique total (TOC) dans les mélanges Substrat-Goethite en présence et en absence du H₂O₂.

Pour reproduire ces réactions en milieu naturel, les systèmes précédents ont été exposés au rayonnement solaire pendant des journées ensoleillées au niveau de la plateforme LSTE.

Références bibliographiques :

1. Kuhn, H.J., S.E. Braslavsky, and R. Schmidt, *Chemical actinometry (IUPAC Technical Report)*, in *Pure and Applied Chemistry* 2004. p. 2105.
2. Zepp, R.G. and D.M. Cline, *Rates of direct photolysis in aquatic environment*. *Environmental Science & Technology*, 1977. **11**(4): p. 359-366.
3. Gartiser, S., et al., *Contamination of Hospital Wastewater with Hazardous Compounds as Defined by § 7a WHG*. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 1996. **24**(2): p. 90-97.
4. Eisenberg, G., *Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide*. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1943. **15**(5): p. 327-328.
5. Frew, J.E., P. Jones, and G. Scholes, *Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution*. *Analytica Chimica Acta*, 1983. **155**(Supplement C): p. 139-150.
6. Liu, X., F. Wu, and N. Deng, *Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp*. *Environmental Science & Technology*, 2004. **38**(1): p. 296-299.
7. Kochany, J. and J.R. Bolton, *Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide*. *Environmental Science & Technology*, 1992. **26**(2): p. 262-265.
8. Atkinson, R., A. Posner, and J.P. Quirk, *Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1967. **71**(3): p. 550-558.
9. BELATTAR, S., *Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène*, in *Magister Thesis* 2009, Université des Frères Mentouri-Constantine 1.
10. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**(2): p. 309-319.
11. Kubelka, P. and F. Munk, *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. *Tech. Phys. (Leipzig)*, 1931. **12**: p. 593-601.
12. Sontheimer, H., J.C. Crittenden, and R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment* 1988, Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH).

Chapitre III

Résultats et discussions

Caractérisation

Dans cette première partie de notre travail, nous allons en premier lieu décrire la caractérisation de la Goethite par diverses techniques (la spectrophotométrie IR, diffraction des rayons X, et d'autres techniques analytiques) ainsi que l'étude de sa stabilité à différents pH par la mesure de l'absorbance (domaine de l'UV-Visible) de la solution vieillissante pendant 6 jours. Nous présentons ensuite les caractéristiques physicochimiques et spectrales des produits pharmaceutiques étudiés ainsi que l'étude de leurs stabilités thermique à différentes conditions.

III.1 Caractérisation de la Goethite

L'oxyhydroxyde de Fe(III) (α -FeOOH) utilisé pour induire la dégradation des polluants organiques a été synthétisée au niveau du laboratoire LSTE selon la méthode décrite par Atkinson (cf Techniques expérimentales Chapitre II). Le produit obtenu est une poudre brillante de couleur jaune-sombre.

La seconde étape a concerné son analyse et sa caractérisation par différentes techniques spectroscopiques afin d'avoir une perception de ses propriétés.

La *spectroscopie* produit des spectres résultant de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière. Le type d'interaction (transition électronique ou nucléaire, une vibration moléculaire ou perte d'électrons) dépend de la longueur d'onde du rayonnement (**tableau. III.1**).

Tableau III.1 Spectre électromagnétique

Région spectrale	La longueur d'onde approximative	Les transitions d'énergie induites
Fréquence radio	30 cm - 3 km	Rotations moléculaires
Micro-onde	0.1-30 cm	Rotations moléculaires
Infrarouge lointain	5-1000 μ m	La résonance paramagnétique électronique Rotations moléculaires
Infrarouge	2.5-5 μ m	Vibrations moléculaires
Infrarouge proche	0.8-2.5 μ m	L'excitation des électrons de valence
Visible	400-799 nm	L'excitation des électrons de valence
Ultra-violet	200-400 nm	L'excitation des électrons de valence
ultraviolet sous vide	10-200 nm	Ionisation par enlèvement d'électrons externe
Les rayons X	0.006-100 nm	Ionisation par enlèvement des électrons de noyau
Gamma	0.001-0.1 nm	Transitions nucléaires

Les techniques les plus couramment utilisées sont l'infrarouge (IR), ultraviolet-visible (UV-Vis), et ces dernières années la spectroscopie d'absorption des rayons X de structure fine (XAFS) qui explorent la structure locale des éléments. D'autres techniques moins utilisées sont la spectroscopie Raman, la spectroscopie photoélectronique (XPS) et la résonance de spin électronique (ESR). En plus de tous ces procédés, la microscopie optique et électronique (ME) est largement utilisée pour examiner les oxydes de fer. La ME comprend la transmission (TME) et la microscopie électronique à balayage (MEB) et les techniques de sondage de deux surfaces, à savoir le balayage à tunnel (STM) et la numérisation ou la microscopie à force atomique (SFM / AFM) (Hochella, 1990, 1995).

III.1.1 Spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouge surviennent à la suite d'interactions des oxydes de fer avec un rayonnement électromagnétique (photons) dans la gamme de longueurs d'onde 1-300 μm (ou le nombre d'onde 10.000-33 cm^{-1}). Ces interactions impliquent une excitation des niveaux vibrationnels et rotationnels d'une molécule, entraînant ainsi des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule même.

Les bandes d'absorption de la Goethite, comme tous polymorphes FeOOH présentent des vibrations Fe-OH et des vibrations Fe-O. Il y a 36 vibrations Fe-O possibles et 12 vibrations hydroxyles, bien que toutes ne sont observées expérimentalement (**tableau III.2**).

Tableau III.2 Vibration IR possible de la Goethite

Vibration	Symétrie spécifique	Nombres d'ondes (cm^{-1})
Surface OH	-	3660, 3484
v stretch	B _{2u}	3140
δ_{OH} dans le plan (bend)	B _{2u}	892
γ_{OH} dehors du plan (bend)	B _{1u}	795
τ_{O}	B _{3u}	630*
	B _{2u}	$\approx 495^{\text{sh}}$
τ_{OH}	B _{1u}	449
	B _{2u}	397**
	B _{3u}	263

* Fe-O Symm. Stretch parallel to a ; ** Fe-O antisym. Stretch parallel to c ; sh shoulder

La **figure III.1** représente le spectre infrarouge de la Goethite. Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été enregistré en réflectance dans une fenêtre spectrale de 400 à

4000 cm^{-1} . La bande de forte intensité située à $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée à une vibration de valence du groupe O-H, tandis que celle apparaissant à 980 cm^{-1} serait associée à une vibration de déformation de ce même groupe.

Outre cela, les vibrations apparaissant à environ 630 cm^{-1} pourraient être attribuées à deux types de vibration : déformation au-delà du plan du groupe O-H et à une vibration de valence de la liaison Fe-O.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Kustova et al** [1] qui ont étudié plusieurs oxydes de fer tels que de l'hématite, et la Goethite.

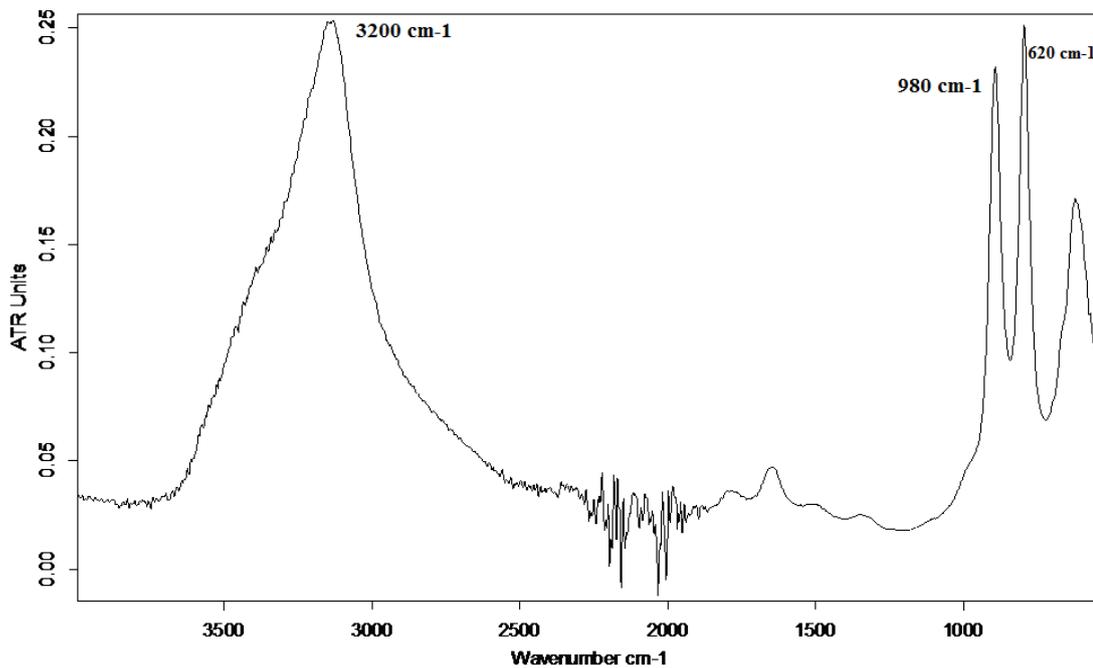


Figure III.1 Spectre IR de la Goethite

III.1.2 Diffraction des rayons X : spectre de poudre

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. Le spectre de diffraction des rayons X relevé d'un échantillon de Goethite synthétisée montre que cet hydroxyde a bien une structure cristalline (**figure III.2**).

Le diffractogramme DRX représenté sur la **figure III.2** montre des pics de réflexion caractéristiques de la Goethite FeOOH , qui apparaissent à 21° , 33° , 37° et 53° , les résultats sont similaires aux ceux obtenus par **Iurascu et al** [2]. et **Huang** [3] qui attribuent ces pics aux oxyhydroxyde de Fe(III). **Wu et al** [4] assument que les principales réflexions situées à $2\theta = 21.23^\circ$, 33.28° et 36.67° montrent que la Goethite obtenue est de haute purification.

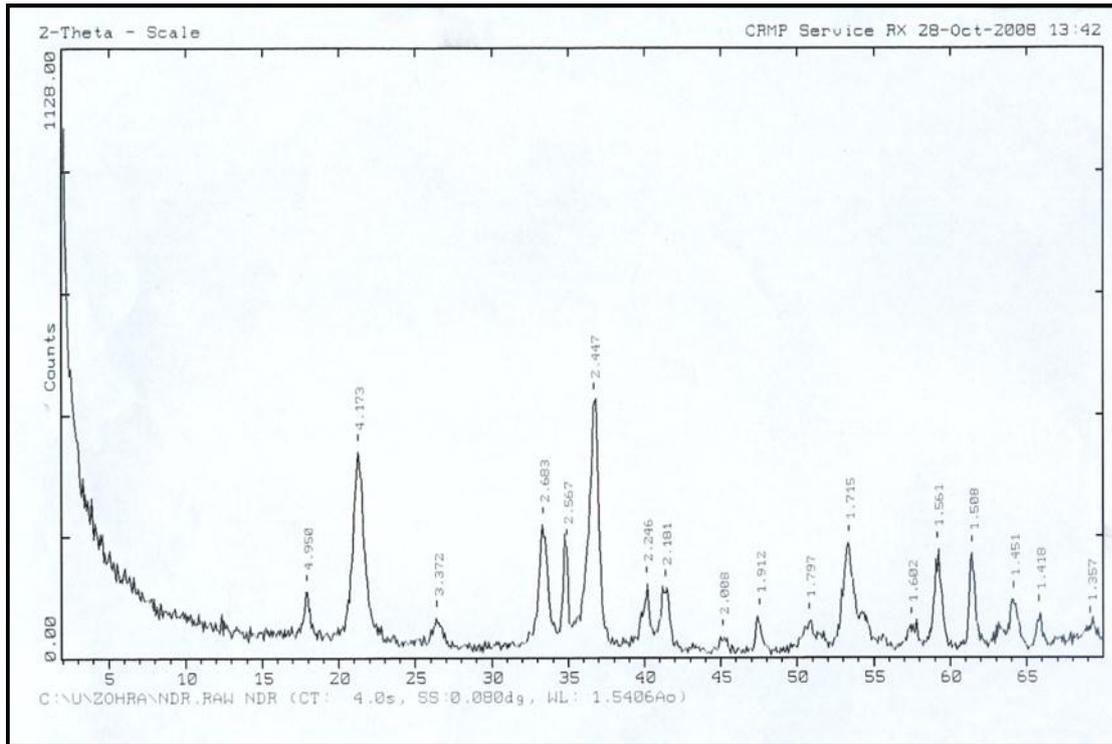


Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons X de la Goethite ($I=f(2.\theta)$)

Outre cela, la comparaison avec les fiches ASTM des produits de référence montrent que ce solide est bien la Goethite (figure III.3).

Le spectre de diffraction des rayons X obtenu est parfaitement similaire au spectre de Goethite pur présenté dans la littérature.

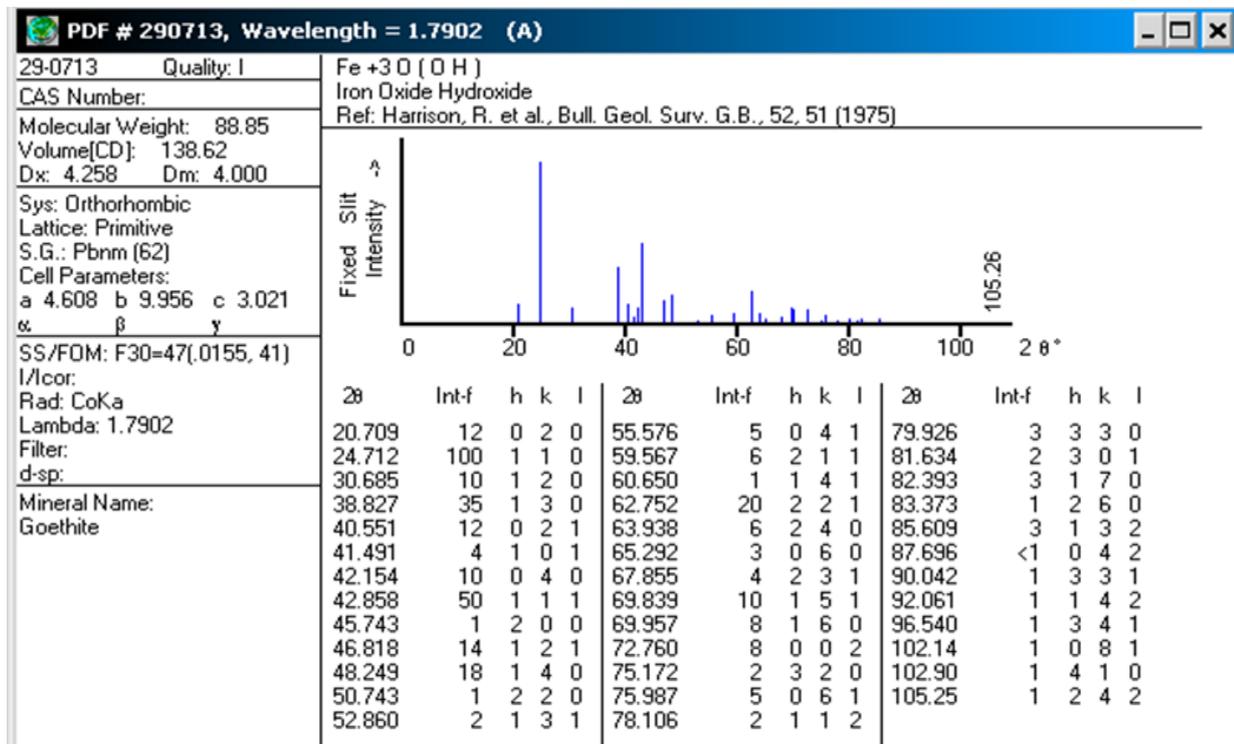


Figure III.3 : Fiche ASTM de la Goethite

III.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX)

Cet équipement permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition élémentaire d'un objet solide. Il est constitué de deux appareillages couplés :

Le MEB : technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

La microanalyse X : Cette technique permet donc d'obtenir simultanément des informations morphologiques (images) et chimiques (composition élémentaire) d'un échantillon. Le détecteur EDX reçoit les photons émis par la matière suite à l'excitation électronique et les trie suivant leur énergie. Chaque valeur d'énergie étant caractéristique d'un niveau d'énergie d'un élément chimique et par conséquent il est possible d'identifier les éléments contenus dans la matière. L'image MEB de la Goethite synthétisée est représentée dans la **figure III.4**. En effet on observe des particules sphériques de taille inférieure à 5 μm sous forme d'agglomérats. La matrice est cristalline et que le système est ouvert avec une surface spécifique importante.

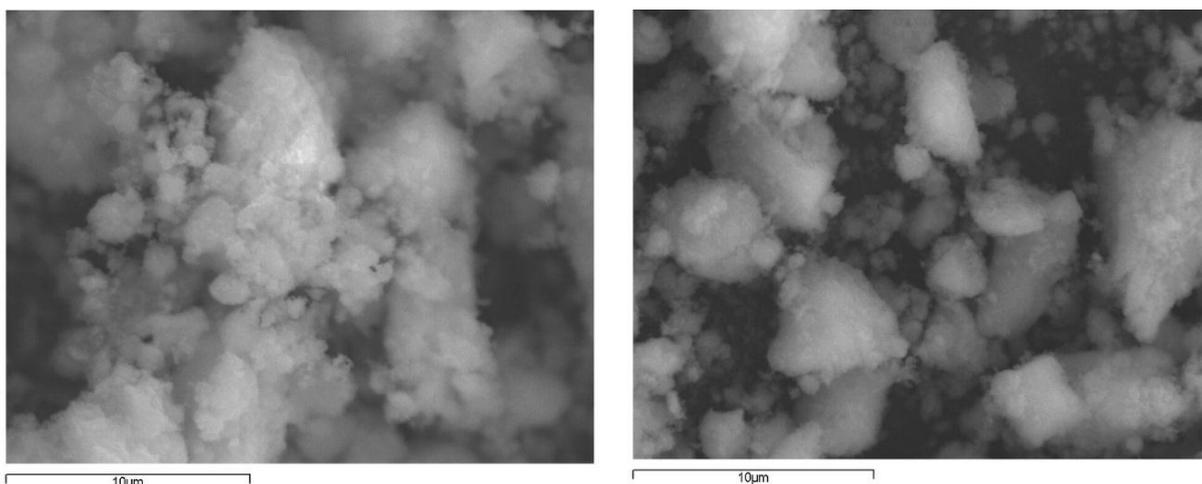


Figure III.4. L'image MEB de la Goethite synthétisée

Le **tableau III.3** reporte les pourcentages massique et atomique des constituants de la Goethite obtenus par microanalyse.

Tableau III.3 Pourcentage massique et atomique de la Goethite

Élément	Intensité	% masse	% Atom	Élément	Intensité	% masse	% Atom
O	1.6948	39.59	69.59	O	1.6482	35.19	65.47
Fe	0.9150	60.41	30.41	Fe	0.9239	64.81	34.53
Totale		100.00		Totale		100.00	

III.1.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

La Goethite en poudre a été séchée dans un four, puis chauffé à 1050 °C avant pastillage borosilicaté fondu pour l'analyse XRF (Norrish *et al*, 1977) [5] pour déterminer les pourcentages des éléments les plus présents **tableau III.4**.

Tableau III.4 Eléments constitutifs les plus présents.

Formule des composés	nZ	Concentration (%)
Na ₂ O	11	0.2
Al ₂ O ₃	13	0.051
SiO ₂	14	1.14
SO ₃	16	0.028
CaO	20	0.016
FeOOH	26	98.4
CuO	29	0.037
ZnO	30	0.023

Les résultats montrent que la matrice est constituée majoritairement de Goethite.

III.1.5 Mesure de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

L'azote (N₂) a été utilisé comme gaz d'adsorption pour examiner les propriétés de physisorption. Les mesures de la surface spécifique par la technique du BET ainsi que la distribution de taille des pores de la Goethite, sont représentées dans la (**figure III.5**).

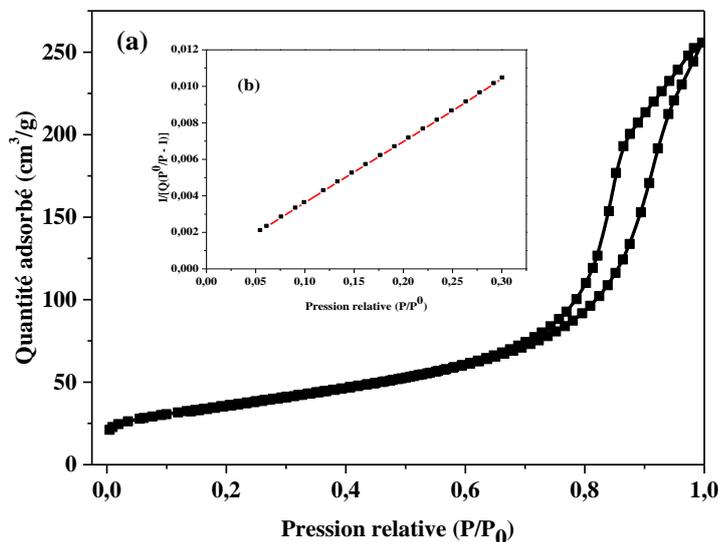


Figure III.5 (a) Courbe de la surface BET et (b) le tracé d'adsorption de l'azote

Les valeurs de volume des pores ont été calculées en utilisant la méthode Barrett-Joyner Le-Halenda (BJH) qui est la procédure pour calculer la distribution de taille des pores.

Tous les paramètres expérimentaux de l'analyse de la surface BET sont résumés dans le **tableau III.5**.

Tableau III.5 Résultats des paramètres BET

Surface BET (m ² /g)	Volume micropore (cm ³ /g)	Diamètre des pores (Å°)	Diamètre des atomes adsorbé (Å°)
127,992	0,38	3,040	3,000

D'après ces résultats la surface BET de notre Goethite est de 127.99 m²/g. Cette valeur est deux fois supérieure par rapport à celle utilisée par **Zhang et al** qui a trouvé 54.78 m²/g [6] lors de la synthèse de la Goethite obtenue selon la méthode **Kandori et al** [7]. Cette différence résulte du traitement de la Goethite après synthèse.

III.1.6 Spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"

Les spectres de la lumière absorbée de la Magnétite, l'Hématite et la Goethite reflètent les propriétés semi-conductrices des solides (**figure III.6**). C'est le résultat de trois types de transitions électroniques : (1) transitions du Fe(III) sous forme cristal ou ligand, (2) Les interactions entre les ions Fe(III) magnétiquement couplés et (3) l'excitation par transfert de charge de la bande de valence du ligand (oxygène)-métal de l'O (2p) non-lié vers l'orbitale (3d) du Fe, ou dans certains cas, entre Fe(II) et Fe(III).

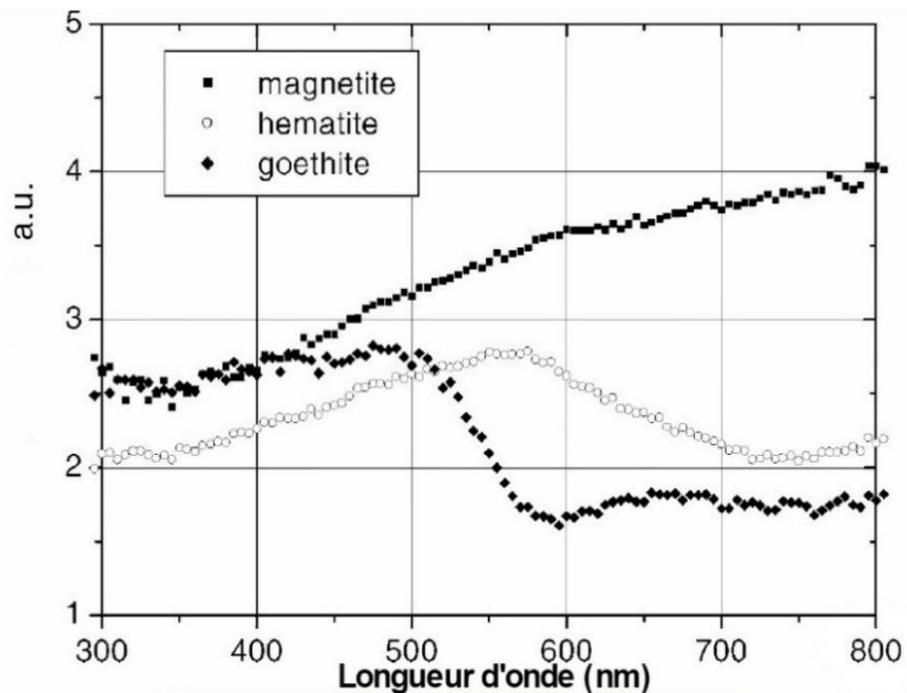


Figure III.6 Spectre de la lumière absorbée par la magnétite, la Goethite et l'hématite [8]

Le spectre de réflectance diffuse de notre Goethite (SRD) a été enregistré entre 200-800 nm **figure III.7**.

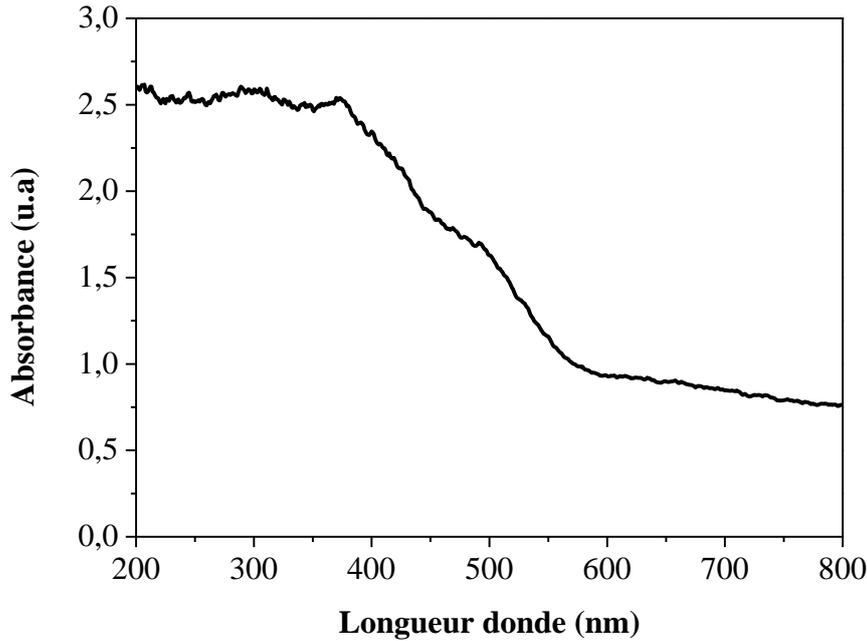


Figure III.7 Spectre UV-Visible de réflexion et de diffusion "SRD" de la Goethite

La Goethite absorbe la lumière jusqu'à 550 nm, c'est-à-dire la région d'absorption des oxydes de fer. Le spectre UV-Visible de réflectance de la Goethite a été transformé en spectre d'absorbance utilisant la méthode Kubelka-Munk (cf. Chapitre II).

L'énergie de la bande gap qui est de **2.17 eV** a été déterminée à partir du graphe de **Tauc** [9] qui transforme la fonction de Kubelka-Munk en fonction d'énergie (**figure III.8**). Ce résultat suggère la possibilité d'utiliser ce matériau comme photocatalyseur pour des processus de dégradation avec des exigences énergétiques inférieures celles du TiO_2 (gap $\sim 3,2$).

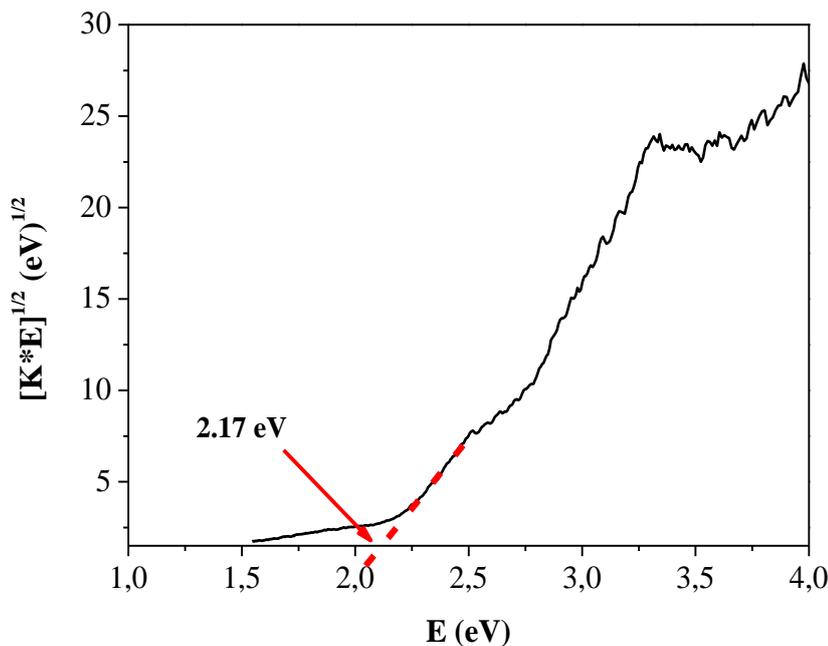


Figure III.8 Graphe de Tauc de la Goethite

III.1.7 Détermination du Point de charge nulle

Sur la **figure III.9**, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de la Goethite) en fonction du pH initial ajusté comme il est décrit précédemment (cf. Chapitre II), le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle réalisée sans ajout de la Goethite correspond au pH de notre matériau. La valeur de $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ obtenue expérimentalement est de 8,2. Ce résultat est en accord avec des valeurs trouvées dans la bibliographie qui donne un intervalle entre 7,2 et 9,5 [10].

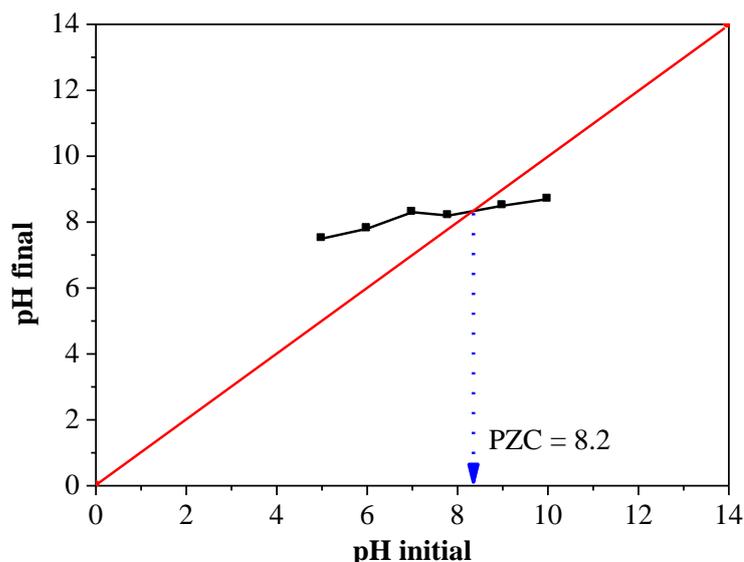


Figure III.9 Détermination du point de charge nulle de la Goethite Selon la méthode de **Sontheimer et al** [11]

III.1.8 Comportement de la Goethite en suspensions en solution aqueuse

Les données thermodynamiques disponibles indiquent que les oxydes Fe(III) ont généralement une solubilité extrêmement faible. Dans l'eau pure, à pH proche de la neutralité, la solubilité de la Goethite est de l'ordre de $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans les sols où la valeur du pH est comprise entre 6 et 9, elle est très faible étant donné qu'elle varie entre $10^{-10,9}$ et $10^{-5,9} \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ [12]

Nous avons suivi l'évolution de la Goethite (1g.L^{-1}) en maintenant la solution sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant une semaine et le pH naturel était de 7,5. Une filtration de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un filtre millipore $0,45 \text{ } \mu\text{m}$, après chaque prélèvement. Le spectre d'une solution aqueuse contenant de la Goethite (1g.L^{-1}) en suspension maintenu sous agitation ne présente aucune absorbance appréciable (**figure III.10**).

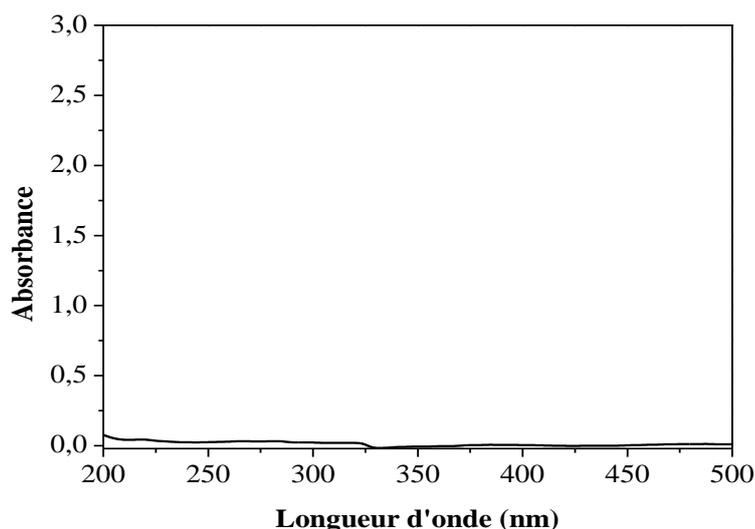


Figure III.10 Spectre UV-Visible d'une solution de Goethite 1g.L^{-1} à pH neutre et à température ambiante

➤ *Stabilité de la Goethite en fonction du pH du milieu*

L'évolution thermique (à l'obscurité) de la Goethite (1g.L^{-1}) en solution aqueuse a été suivie en maintenant la solution sous agitation pendant une semaine à température ambiante (20°C) et à différents pH. Dans chaque expérience, une filtration de l'échantillon a été réalisée, à l'aide d'un filtre millipore $0,45\ \mu\text{m}$, après chaque prélèvement.

➤ *Stabilité de la Goethite A pH neutre (7,5)*

Le Spectre UV-Visible d'une eau contenant de la Goethite (1g.L^{-1}) en suspension à $\text{pH} = 7,5$ et maintenue à l'obscurité et à température ambiante $T=23^{\circ}\text{C}$ pendant une semaine, n'a montré aucune évolution décelable.

Nous avons suivi également la formation de Fe (II) lors de l'évolution thermique de la Goethite en suspension pendant une semaine. Les résultats ne montrent aucune formation de Fe(II) par complexation avec la phénanthroline dans la solution, ce qui confirme bien l'absence de dissolution de la Goethite synthétisée.

➤ *Stabilité de la Goethite en fonction du pH*

Pour mettre en évidence l'implication du pH dans la dissolution de la Goethite, nous avons travaillé en milieu acide ($\text{pH}=3$) et basique ($\text{pH}=10$) en ajustant le milieu aux valeurs désirées avec NaOH ou HClO_4 . Il ressort à travers les spectres présentant l'évolution de la solution au cours du temps qu'une petite modification à pH acide est apparue au fur et à mesure que la solution vieillit (**figure. III.11**). Ceci pourrait être attribué à une dissolution de la Goethite en milieu acide. Comme on a pu le voir dans la partie bibliographique, la dissolution de la Goethite dans ce cas peut se produire par protonation causée par l'acidité du milieu. La faible

augmentation observée sur le spectre est attribuée aux espèces de Fe (III) dissous qui absorbent dans ce domaine.

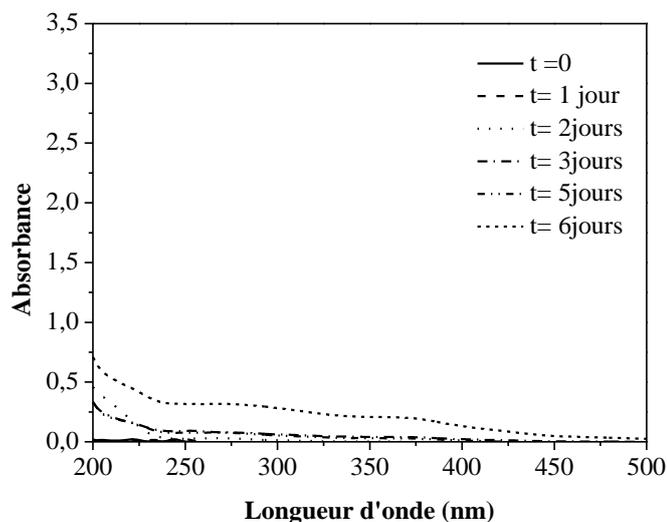
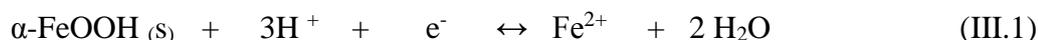


Figure III.11 Evolution spectrale d'une eau contenant de la Goethite (1g.L^{-1} , $\text{pH} = 3$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$) en suspension à maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine

➤ Dosage du Fe (II)

Les ions ferreux sont produits de la dissolution réductrice de Goethite montrée comme ci-dessous [13].



Pour mettre en évidence la présence des ions ferreux dans la solution, nous l'avons dosé par complexométrie à l'orthophénanthroline à différents temps de vieillissement de la solution. Les valeurs trouvées sont faibles **figure III.12**. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Mameri *et al* [14].

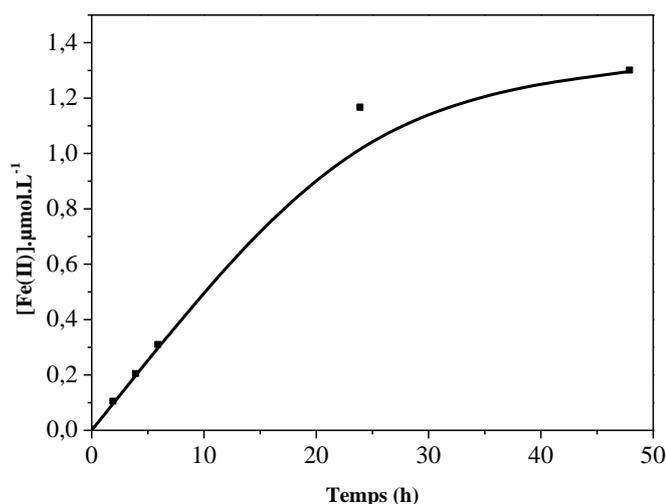


Figure III.12 Formation du Fe(II) lors de l'évolution thermique d'une eau contenant de la Goethite en suspension 1g.L^{-1} à $\text{pH} = 3$

III.1.2 Présentation des Produits pharmaceutiques étudiés

Cette partie a été consacrée à l'étude du comportement thermique des produits pharmaceutiques vis-à-vis de la Goethite dans différentes conditions. Deux techniques analytiques ont été utilisées pour suivre cette évolution : la CLHP et la Spectrophotométrie UV-Visible.

Molécules étudiées

Dans ce travail, deux molécules ont été sélectionnées du fait de leurs grandes utilisations : Le paracétamol (PC) et l'Aspirine (ASP). Leurs propriétés sont rappelées dans le paragraphe ci-dessous.

Le **paracétamol** est un agent analgésique et antipyrétique mais sans effet anti-inflammatoire, commercialisé seul ou en association dans de multiples spécialités pharmaceutiques. Il est indiqué dans le traitement symptomatique des affections douloureuses et/ou fébriles en première intention. La posologie unitaire usuelle est de 1 à 2 comprimés à 500 mg par prise, à renouveler en cas de besoin au bout de 4 heures minimum.

Les comprimés (ou poudres en sachets) contiennent 100, 150, 300, 500 ou 1000 mg de principe actif. Ce médicament est commercialisé sous diverses dénominations commerciales : Efférgan ; Dafalgan ; Doliprane ; Claradol ; Panadol ; Dolotec ; Zenadol ; Fievrine ; Perfalgan.

L'**Aspirine** a des propriétés antipyrétiques, analgésiques, anti-inflammatoires et anticoagulantes. La posologie usuelle est de 1 comprimé effervescent à 500 mg, à renouveler en cas de besoin au bout de 4 heures minimum. En cas de douleurs ou de fièvre plus intenses, 2 comprimés effervescents à 500 mg, à renouveler en cas de besoin au bout de 4 heures minimum, sans dépasser 6 comprimés effervescents par jour.

Les comprimés (ou poudres en sachets) contiennent 100, 250, 500 ou 1000 mg de principe actif. Ce médicament est commercialisé sous diverses dénominations commerciales. Aspegic ; Aspirine Upsa; Aspirine pH 8; Aspirine Ubigene; Aspro ; Asprine du Rhone ; Kardegic ; Asprin.

III.1.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Les structures des deux produits pharmaceutiques sont illustrées dans la **figure III.13**.

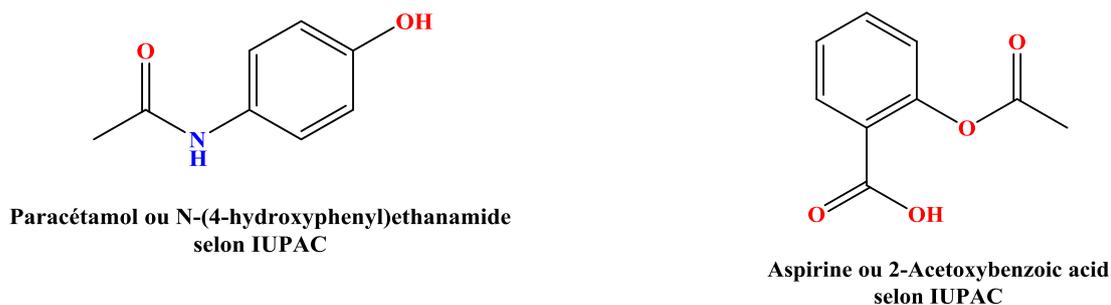


Figure III.13 Structure du paracétamol (PC) et de l'aspirine (ASP) [15]

Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux principes actifs sont données dans le **tableau III.6**.

Tableau III.6 Propriétés physico-chimiques du paracétamol et de l'aspirine [15].

Composés	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	pka	Solubilité dans l'eau (g/L)	Pureté	T° fusion	Numéro CAS
PC	C ₈ H ₉ NO ₂	151,1626	9.51	12,78	98 %	169 à 170 °	103-90-2
ASP	C ₉ H ₈ O ₄	180,15	3,5	4,6	> 99 %	135 à 136	50-78-2

III.1.2.2 Etude spectrale des Substrats en solution aqueuse

➤ Cas du Paracétamol

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant du paracétamol (10^{-4} mol.L⁻¹, pH naturel 6.8) est représenté sur la **figure.III.14**. Une forte bande d'absorption dont le maximum est situé à 243 nm a été détectée est correspond à la transition du cycle benzénique π - π^* . Le coefficient d'absorption molaire ϵ est de l'ordre de 9839 ± 200 L.mol⁻¹ cm⁻¹.

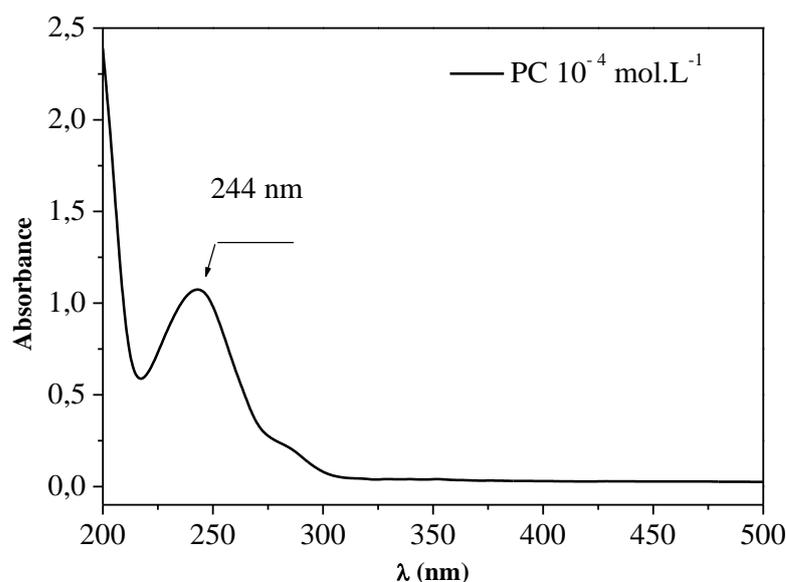


Figure III.14 Spectre d'absorption UV-visible du PC en solution aqueuse (10^{-4} mol.L⁻¹, pH = 6.3)

La stabilité du Paracétamol

Nous avons suivi à l'obscurité et à température ambiante l'évolution d'une solution aqueuse du PC par spectrophotométrie UV-visible pendant une semaine. Le composé étudié est stable pendant la période d'étude **figure III.15**.

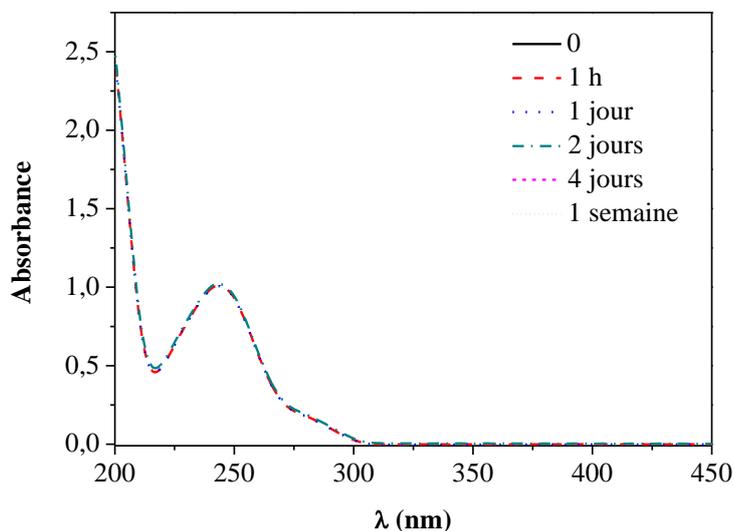


Figure III.15 Evolution spectrale d'une solution de [PC] (10^{-4} mol.L⁻¹) pendant une semaine

Effet du pH

Le pH influe sur le comportement du paracétamol, principalement, en milieu basique (pH > 10) où l'on a observé un effet bathochrome avec la disparition de l'épaulement vers 270 nm **figure III.16**.

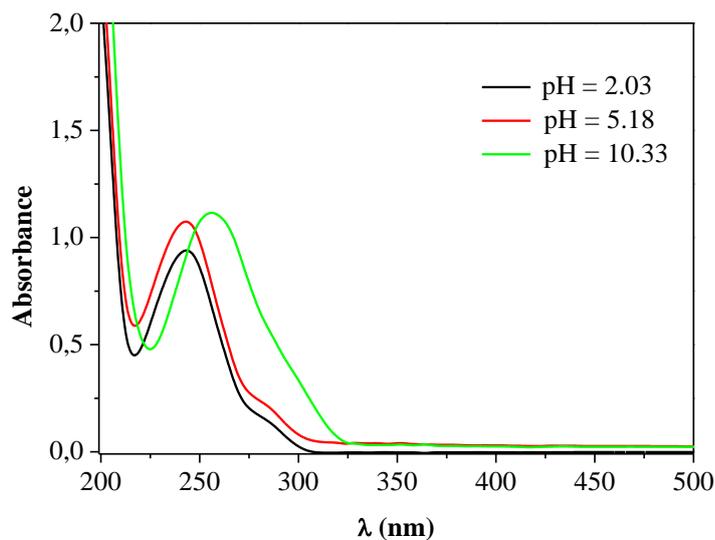


Figure III.16 Spectre UV-visible du [PC] = 10^{-4} mol.L⁻¹ à différents pH

Ce fait, nous a amené à déterminer le pKa du paracétamol du couple acido-basique en traçant la densité optique (D.O) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la **figure III.17**, la valeur du pKa est de 9,1.

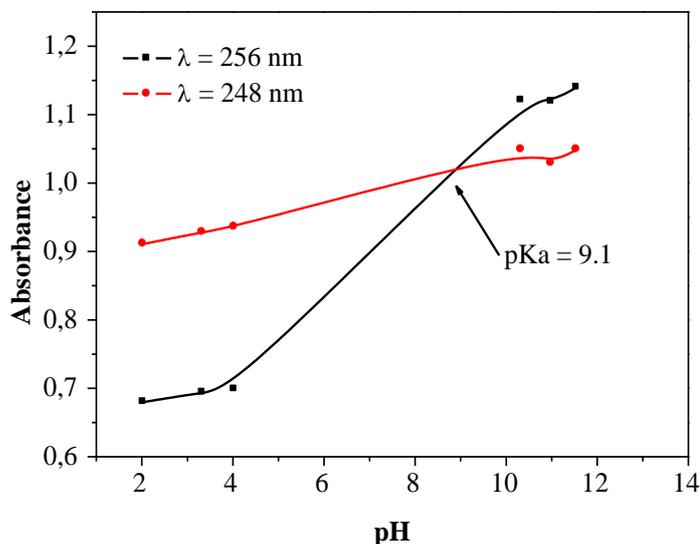


Figure III.17 Variation de l'absorbance à 248 nm et 256 nm en fonction du pH, $[PC] = 10^{-4}M$

Cette valeur est proche de la valeur donnée par la littérature (cf **tableau III.6**).

➤ *Cas de l'aspirine*

En solution aqueuse l'ASP ($10^{-4} M$, pH = 4,1) présente un spectre UV-visible illustré dans la (**figure.III.18**).

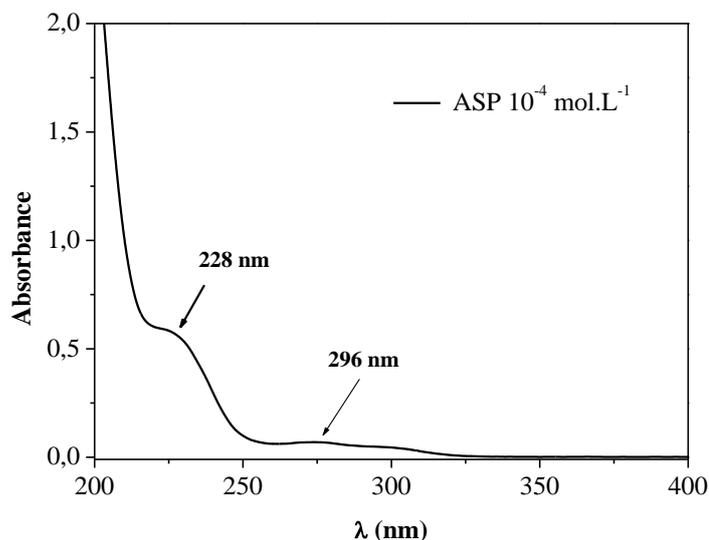


Figure III.18 Spectre UV-visible d'une solution d'ASP ($10^{-4} mol.L^{-1}$ à pH 4.1)

Il montre l'existence de deux bandes où la plus intense est située à 228 nm et qui correspond aux transi du cycle benzénique $\pi-\pi^*$ et la seconde à 296 nm de moindre intensité correspondant aux

transitions $n-\pi^*$. Les coefficients d'absorption molaires de ces bandes sont de l'ordre de 5677 ± 200 , et 1098 ± 20 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ respectivement.

La stabilité de l'Aspirine

A l'obscurité, la concentration d'une solution aqueuse d'ASP ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.1$) est restée constante pendant la période d'étude. L'évolution spectrale de la solution pendant une semaine ne montre aucune modification appréciable **figure III.19**. L'ASP est stable pendant cette période du temps.

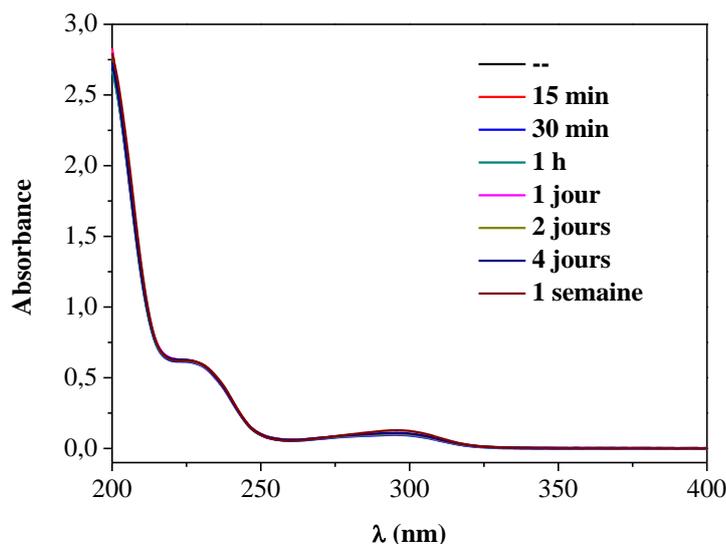


Figure III.19 Evolution spectrale d'une solution d'ASP ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.1$) pendant une semaine

On remarque aussi que le pH influence sur le comportement de l'ASP, principalement pour des pH supérieurs au pK_a (3,5) où l'on a observé un déplacement et une diminution des bandes caractéristiques **figure III.20**.

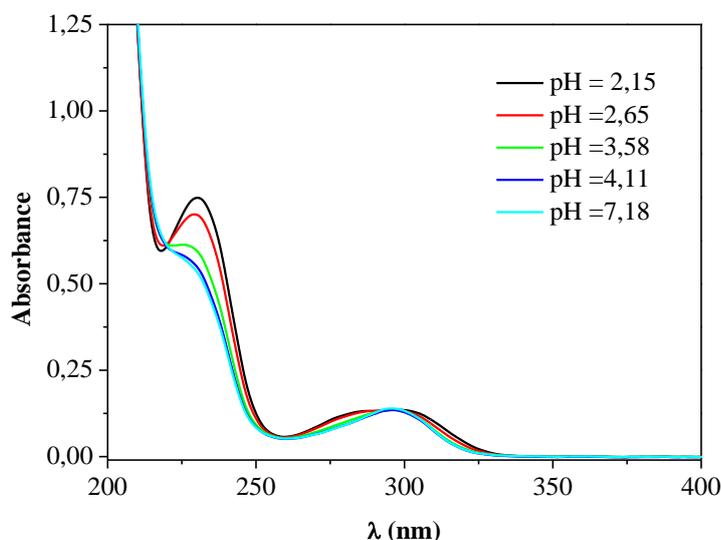


Figure III.20 Spectre UV-visible des solutions d'ASP $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à différents pH

Pour déterminer le pKa du couple acido-basique de l'ASP on a tracé la densité optique (D.O) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la **figure.III.21**, la valeur du pKa est de 3.35.

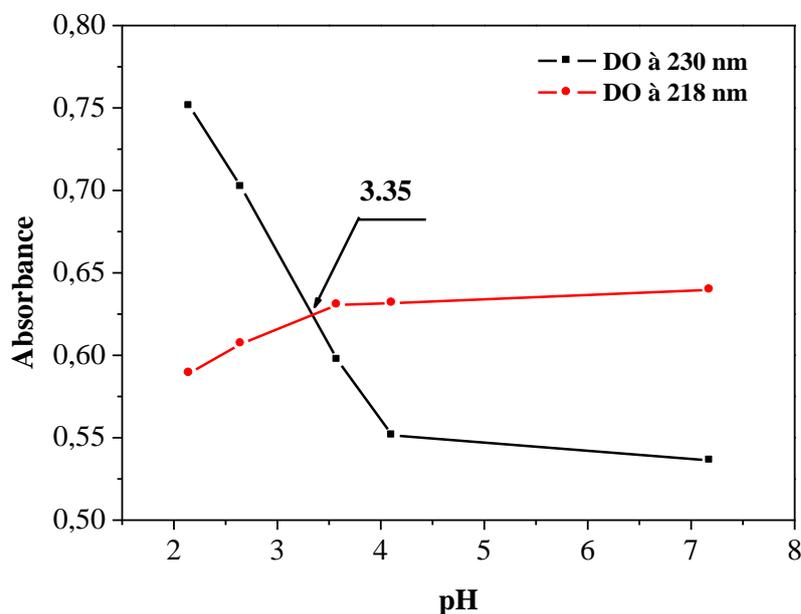


Figure III.21 Variation de l'absorbance à 218 nm et 230 nm en fonction du pH, [ASP] = 10^{-4} mol.L⁻¹

Cette valeur est en accord avec celle rapporté dans la littérature (cf **tableau III.6**).

III.1.2.3 Caractérisation chromatographique

Caractérisation par CLHP

L'analyse des substrats par chromatographie liquide a été réalisée en fixant des conditions d'élutions propre à chaque substrat. En effet dans le cas de PC, l'éluant utilisé est un mélange Eau / Méthanol (80/20) (V/V), le débit est de 1 mL.min⁻¹, la longueur d'onde de détection est de 243 nm. Cependant, pour l'Aspirine l'éluant utilisé est un mélange Eau/Acétonitril (95/05 (V/V)), le débit est de 0.4 mL.min⁻¹, la longueur d'onde de détection est de 228 nm.

Il convient de mentionner que lors de l'analyse des intermédiaires réactionnels, nous avons adapté les conditions (proportion des éluants) qui permettent d'optimiser leurs quantifications.

➤ *Cas du paracétamol*

Sur le chromatogramme (**figure III.22(a)**), le PC sort sous forme d'un seul pic à un temps de 8,18 minutes.

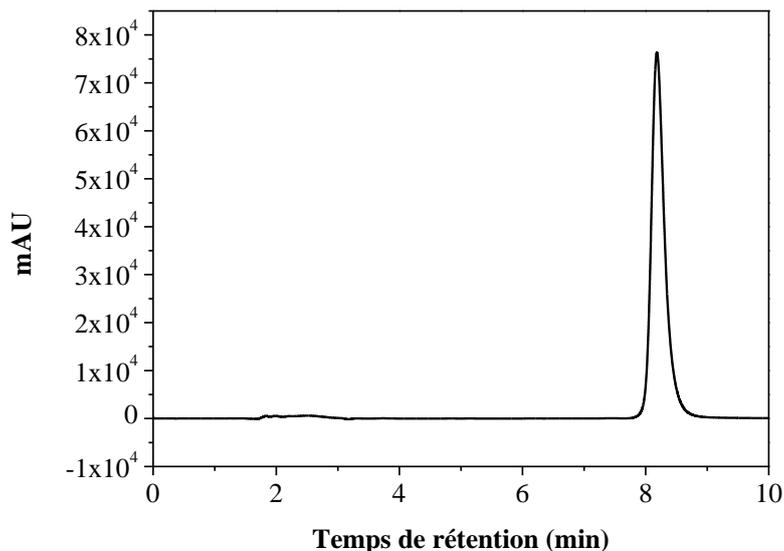


Figure III. 22(a) Chromatogramme d'une solution de PC, 10^{-4} mol.L⁻¹ (à pH libre et à température ambiante, λ de détection = 243 nm, débit 1 mL.min⁻¹) Conditions d'élution : eau/méthanol (80/20)

Un étalonnage de PC a été réalisé en traçant l'aire du pic en fonction des différentes concentrations connues, est représentée dans la **figure III.22 (b)**.

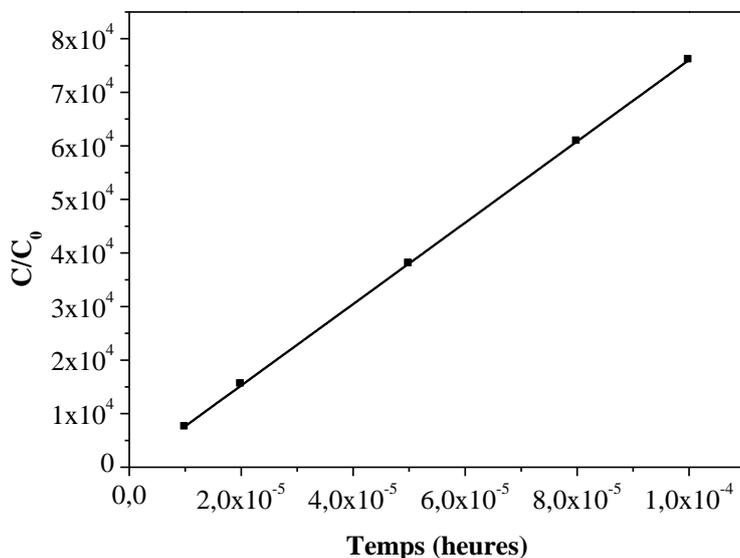


Figure III.22 (b) : courbe d'étalonnage de PC à 243 nm

Caractérisation par CL-SM

Nous avons essayé de vérifier les structures des produits pharmaceutiques étudiés par CL-SM. Le spectre CL-SM du PC est présenté sur la **figure III.23**.

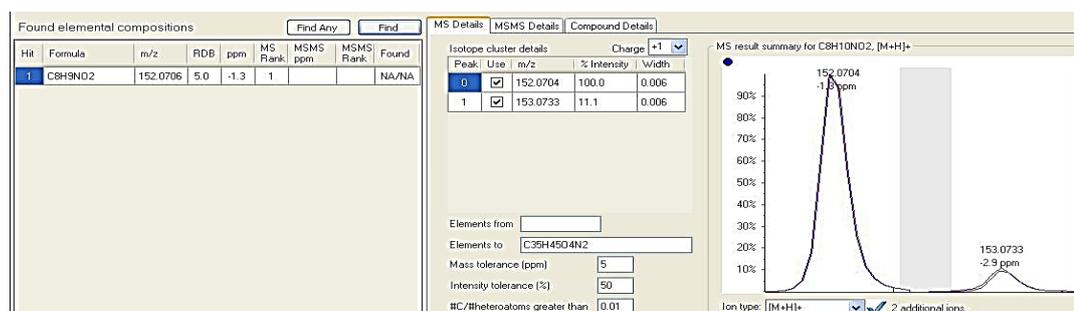
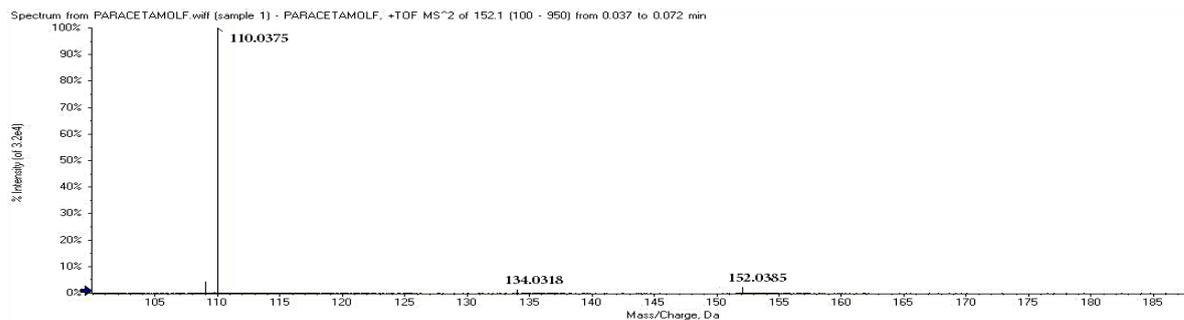


Figure III.23 Spectre CL-SM du paracétamol

Le PC donne les fragments suivants : 152, 134 et 110 qui correspondent respectivement à : $[M+P]^+$, $[M+P - (OH)]^+$, et $[M+P - (CH_3C=O)]^+$.

➤ *Cas de l'aspirine*

Sur le chromatogramme (figure III.24 (a)), l'ASP sort sous forme d'un seul pic situé à 5,67 minutes.

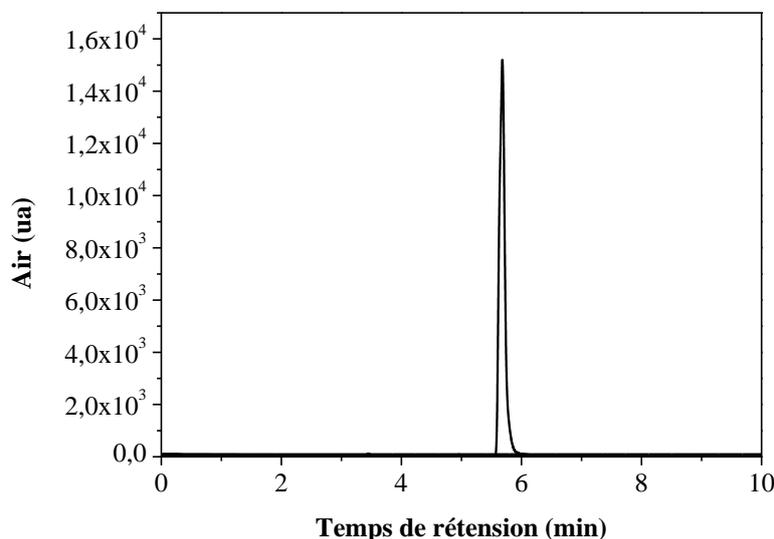


Figure III. 24 (a) : Chromatogramme d'une solution d'ASP, 10^{-4} mol.L⁻¹ (à pH libre et à température ambiante, λ de détection = 228 nm, débit 0,4 mL.min⁻¹) Conditions d'élution : Eau/ Acétonitril (95/05)(v/v)

Un étalonnage de ASP a été réalisé en traçant l'aire du pic en fonction des différentes concentrations connues, est représenté dans la figure III.24 (b).

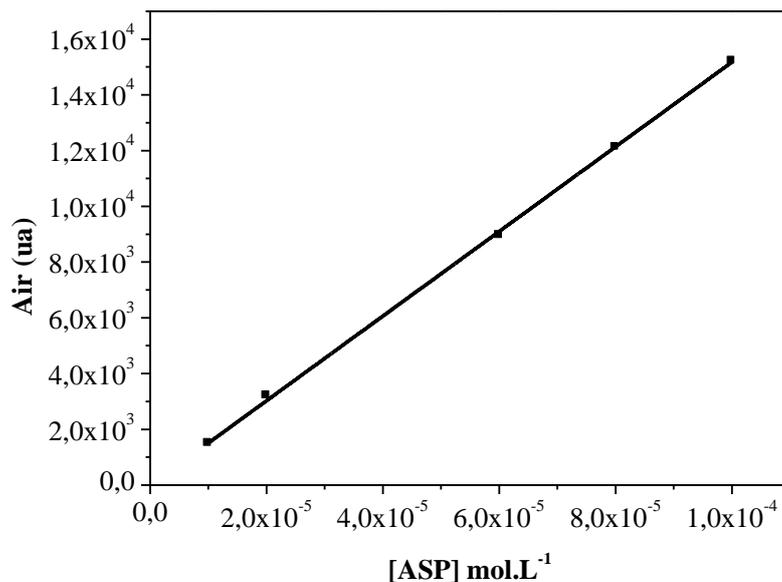


Figure III.24 (b) : courbe d'étalonnage de l'ASP à 228 nm

Caractérisation par CL-SM

Le spectre CL-SM de l'ASP présente quatre pics principaux 181, 163, 150 et 122 attribués à $[M+P]^+$, $[M+P - OH]^+$, $[M+P - (OH) - (CH_3)]^+$, et $^+$, $[M+P - (COOH) - (CH_3)]^+$ (figure III.25).

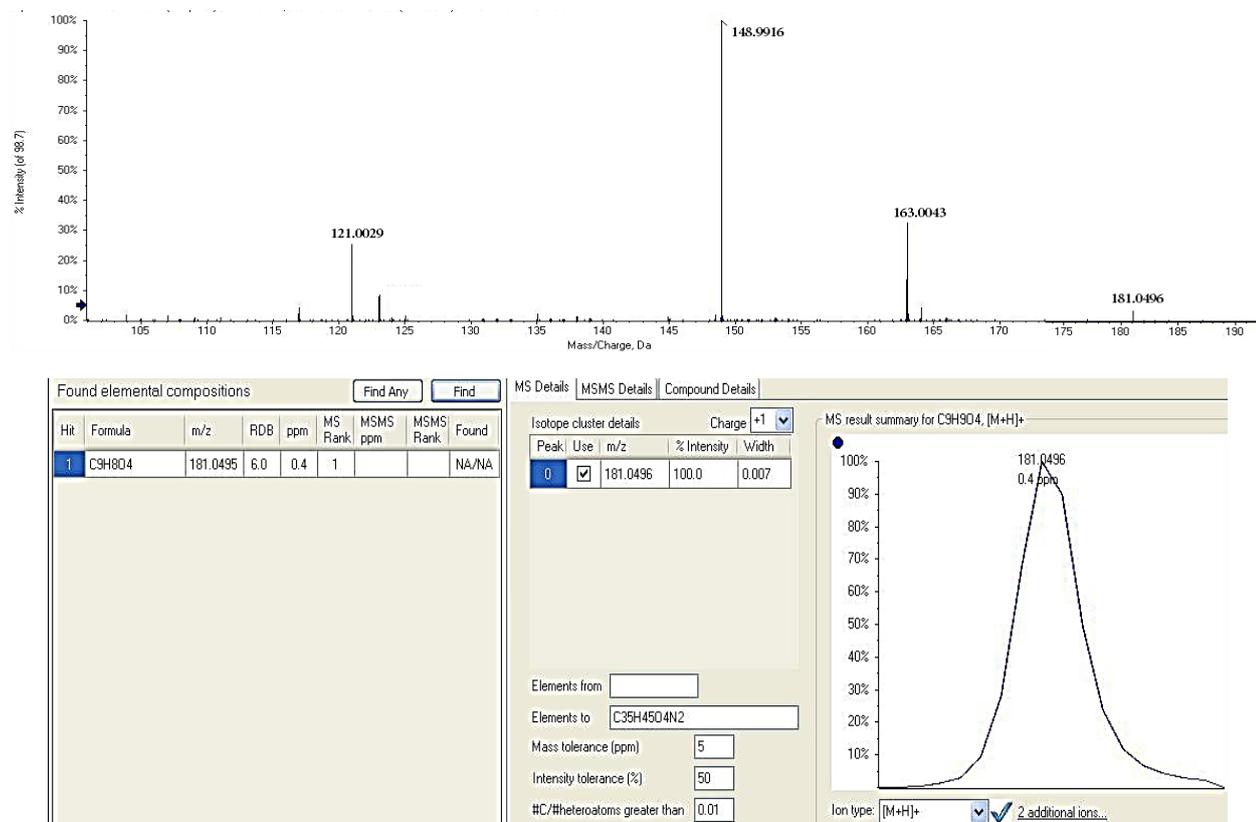


Figure III.25 Spectre CL-SM de l'aspirine

Conclusion

La Goethite synthétisée au labo a été caractérisée par différentes méthodes spectrales (IR, DRX, MEB /EDX, FRX, BET, SRD, ...). Les résultats obtenus ont bien confirmé sa structure. Dans une seconde étape les différentes propriétés physico-chimiques ont été présentées. L'étude de la stabilité a montré que la Goethite en solution aqueuse est stable à pH 6.8, alors qu'une très faible dissolution a été notée à pH = 3.

Dans une seconde étape l'Aspirine et le Paracétamol ont été caractérisées par différentes méthodes analytiques (spectrophotométrie UV-Visible, CLHP, CLHP-SM). Les résultats obtenus ont bien confirmé leurs structures. L'étude de la stabilité a montré que ces deux substrats en solution aqueuse présentent une parfaite stabilité dans nos conditions expérimentales.

Références bibliographiques

1. Kustova, G.N., et al., *Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products*. Physics and Chemistry of Minerals, 1992. **18**(6): p. 379-382.
2. Iurascu, B., et al., *Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite*. Water Research, 2009. **43**(5): p. 1313-1322.
3. Huang, W., *Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes : impact of iron complexing agent ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS)*, 2012, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
4. Wu, H., et al., *Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite*. Environmental Technology, 2012. **33**(14): p. 1545-1552.
5. Norrish, K. and B. Chappell, *X-ray fluorescence spectrometry*. In 'Physical methods of determinative mineralogy'. (Ed. J Zussman) pp. 201–272, 1977, Academic Press: London.
6. Zhang, T. and J. Ma, *Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. **279**(1): p. 82-89.
7. Kandori, K., M. Fukuoka, and T. Ishikawa, *Effects of citrate ions on the formation of ferric oxide hydroxide particles*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(12): p. 3313-3319.
8. Guskos, N., et al., *Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**(6): p. 1051-1061.
9. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
10. Atkinson, R., A. Posner, and J.P. Quirk, *Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface*. The Journal of Physical Chemistry, 1967. **71**(3): p. 550-558.
11. Sontheimer, H., J.C. Crittenden, and R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment* 1988, Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH).
12. Schwertmann, U., *Solubility and dissolution of iron oxides*. Plant and Soil, 1991. **130**(1): p. 1-25.
13. Lu, M.-C., *Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite*. Chemosphere, 2000. **40**(2): p. 125-130.
14. Mameri, Y., et al., *Photo-oxidation of Octylbenzene Sulfonate at Goethite/H₂O Interface under Artificial and a Natural Light* Journal of Environmental Engineering and Technology, 2012. **1 No.3**: p. 12-20.
15. Office, U.K.S., *British Pharmacopoeia 2013* 2012: Stationery Office.
16. *The British Pharmacopoeia 2013*.

III.2 Étude de l'interaction substrat -Goethite en absence de lumière :

Cette étude se veut une contribution à l'exploration du comportement thermique des produits pharmaceutiques vis à vis de la Goethite dans différentes conditions. *Il faut signaler que l'expression évolution thermique signifie une réaction à l'abri de la lumière et à température ambiante*). Pour mettre en évidence l'existence d'une éventuelle interaction entre la Goethite et les substrats étudiés, nous avons suivi l'évolution des mélanges (Substrats-Goethite, Substrats-Goethite-H₂O₂, et Substrats-Goethite-acides carboxyliques) maintenus sous agitation à température ambiante et à pH libre. Les mélanges (Substrat-H₂O₂ et Substrat-acides carboxyliques) en phase homogène ont été également étudiés à titre comparatifs.

Rappelons que dans tous ces travaux, nous avons utilisé une concentration des substrats constante (10^{-4} mol.L⁻¹) qui est plus élevée dans les effluents courants mais facilite beaucoup l'analyse et le suivi du PP lors de la réaction que ce soit en absence ou en présence de la lumière.

Deux techniques analytiques ont été utilisées pour suivre cette évolution : la CLHP pour la quantification des substrats et la Spectrophotométrie UV-Visible pour voir l'évolution spectrale des mélanges. L'influence sur le cours de la réaction de quelques paramètres importants tant sur le plan fondamental que sur le plan environnemental, sera abordée. Ces paramètres sont essentiellement le pH et la concentration en substrat.

III.2.1 Système simple :

III.2.1.1 étude du mélange PC- Goethite en solution aqueuse

Nous avons suivi l'évolution du spectre UV-visible du PC dans le mélange PC- Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH libre 6.8) à l'obscurité, à température ambiante **figure III.26**.

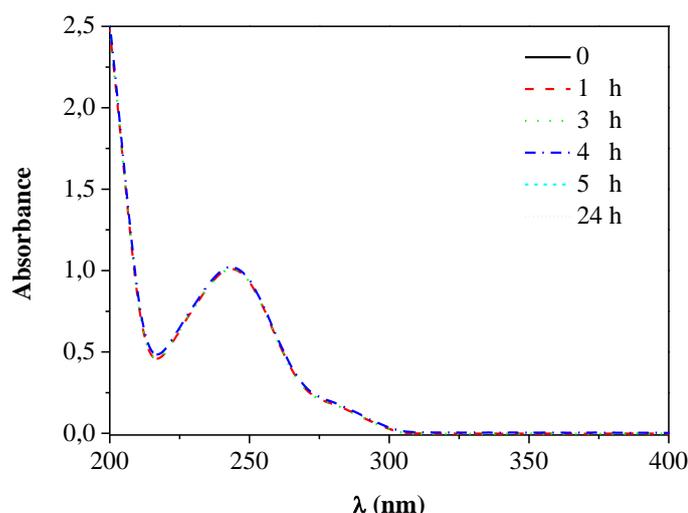


Figure III.26 Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange PC-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH = 6.8, T= 20 °C)

D'après la **figure III.26**, on a constaté que la concentration du médicament en solution aqueuse ne subit aucune diminution au cours du temps de la réaction.

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, la disparition du PC lors du vieillissement de ces solutions, a été suivie par CLHP.

Les résultats obtenus par CLHP confirment ceux obtenus par spectrophotométrie. En effet aucune diminution n'est observée au bout d'un jour **figure III.27**.

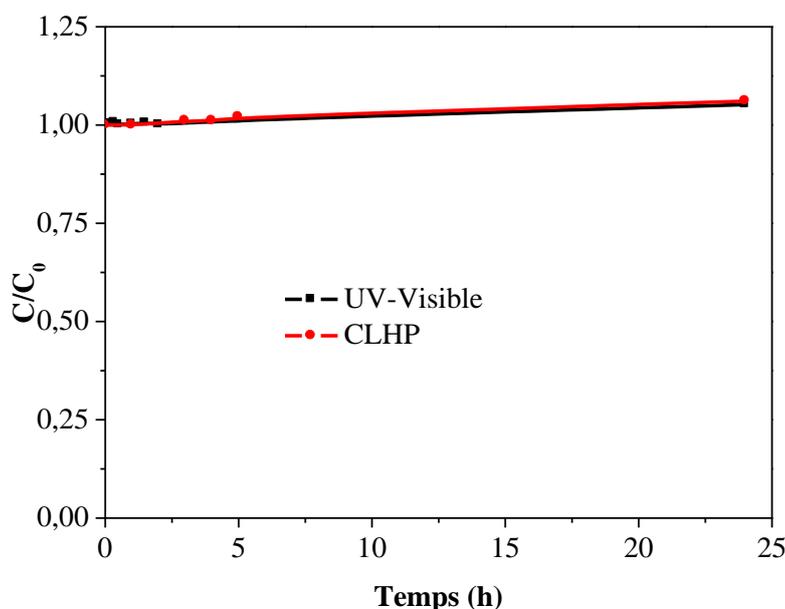


Figure III.27 Cinétique de disparition du PC dans le mélange PC-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$ pH libre = 6,8, T=20°C) obtenues par CLHP et par spectrophotométrie lors du vieillissement du mélange

Les cinétiques de disparition obtenues par CLHP et par spectrophotométrie reportées sur la **figure III.27** indiquent des allures similaires montrant l'absence d'interaction entre le substrat et la Goethite à l'obscurité et à température ambiante.

Influence du pH sur la réaction thermique

Le pH de la solution est l'un des paramètres le plus important parce qu'il influe d'une part sur la charge du catalyseur (la Goethite) et d'autre part sur la forme ionique du substrat.

En effet, pour mettre en évidence l'effet du pH, les mélanges PC-Goethite (10^{-4} M, 1g/L à pH = 6,8 et pH = 3,0) ont été suivi à différents temps de vieillissement. Il convient de mentionner qu'à ces deux valeurs de pH, la surface de la Goethite est chargée positivement vu que son pH_{PZC} est de 8,2, et que le PC garde toujours sa forme moléculaire ($pK_a = 9,5$). Les résultats obtenus montrent que l'acidité du milieu réactionnel dans cet intervalle n'a pas d'effet sur la réaction thermique (**figure III.28**).

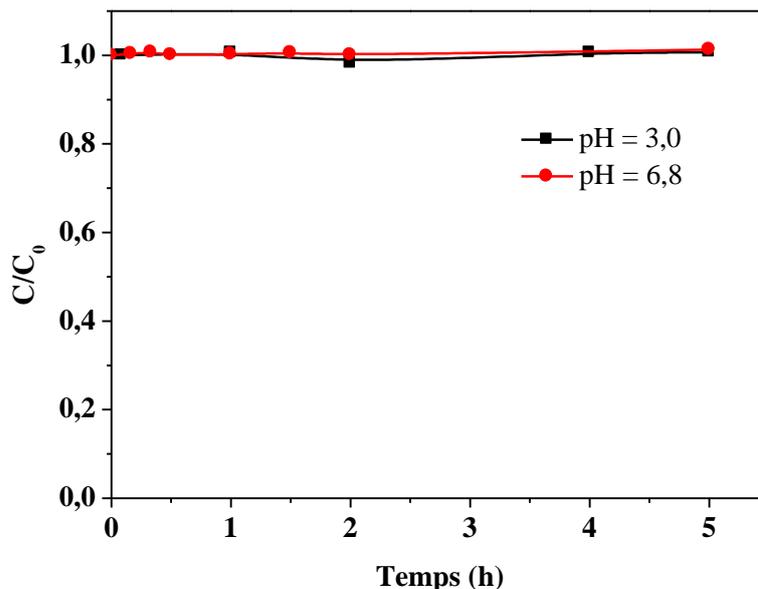


Figure III.28 Disparition de PC dans le mélange PC-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1}) lors de la réaction thermique à pH = 3.0 et 6.3 à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$)

Influence de la concentration de PC

L'influence de la concentration du PC sur la réaction thermique a été étudiée à pH libre (au voisinage de 6), pour une concentration initiale de la Goethite de 1 g.L^{-1} et en utilisant différentes concentrations de PC allant de 5.10^{-5} M à 2.10^{-4} M.

Les résultats ne montrent aucune diminution de la concentration de PC au cours du temps ; ceci montre l'absence d'interaction entre ce substrat et le semiconducteur à l'obscurité (**figure III.29**).

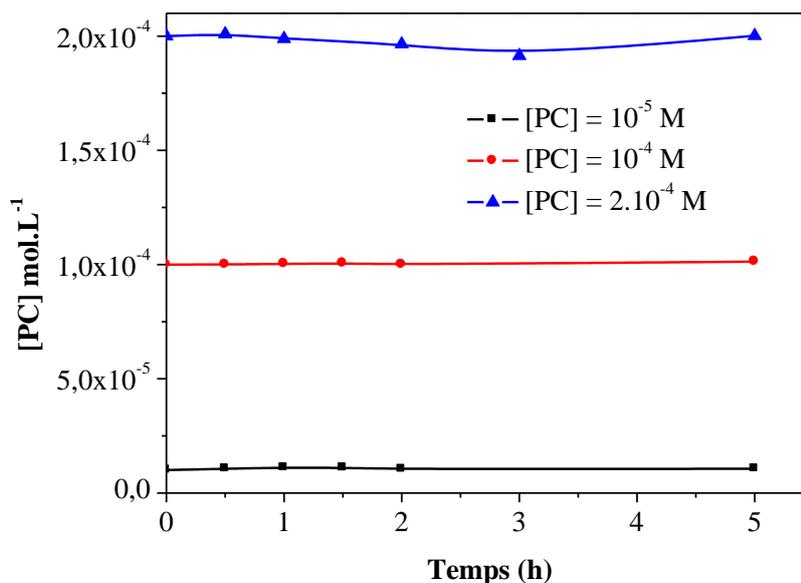


Figure III.29 Disparition de PC lors de la réaction thermique du système PC-Goethite pour différentes concentration de PC à pH libre (proche de 6)

La réaction thermique est donc absente dans le cas du PC et ce résultat serait alors pris en compte lors des réactions photochimiques présentées ultérieurement.

III.2.1.2 étude du mélange ASP- Goethite en solution aqueuse

Nous avons traité dans les mêmes conditions expérimentales le second produit pharmaceutique et les résultats obtenus montrent un comportement différent. En effet dans le système ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH=4,5), le spectre UV-Visible montre une modification considérable quand le mélange vieillit. En effet une diminution importante est observée sur la bande caractéristique de l'ASP comme le montre la **figure III.30**. Outre cela, la présence d'un point isobestique à 275 nm et la formation d'une nouvelle bande dont le maximum est situé à 296 nm reflète une transformation des constituants du mélange.

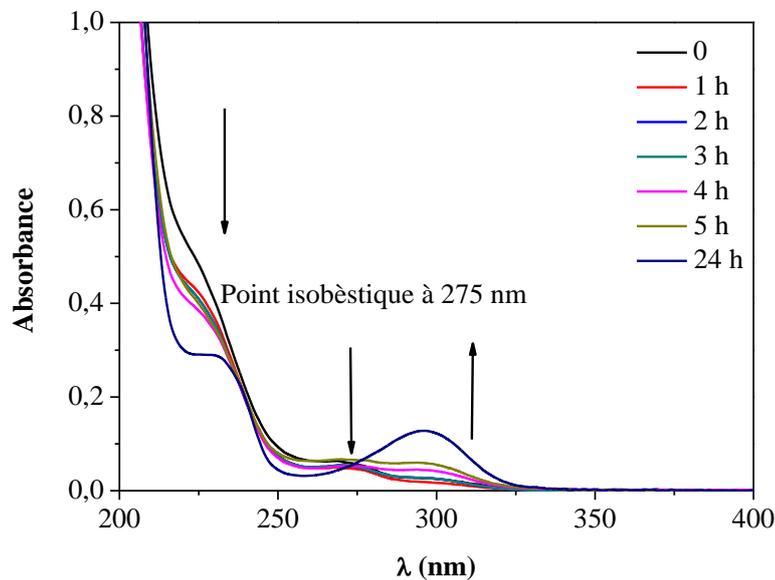


Figure III.30 Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH = 4.5, T= 20 °C)

Pour bien cerner le lieu de la modification, nous avons réalisé un traitement spectral. En effet, le spectre différentiel obtenu par soustraction (spectre t - spectre initial) montre la formation de la bande à 296 nm qui augmente d'intensité au cours du temps. Ceci peut être dû à la formation d'intermédiaires réactionnels qui absorbent dans ce domaine (**figure III.31**).

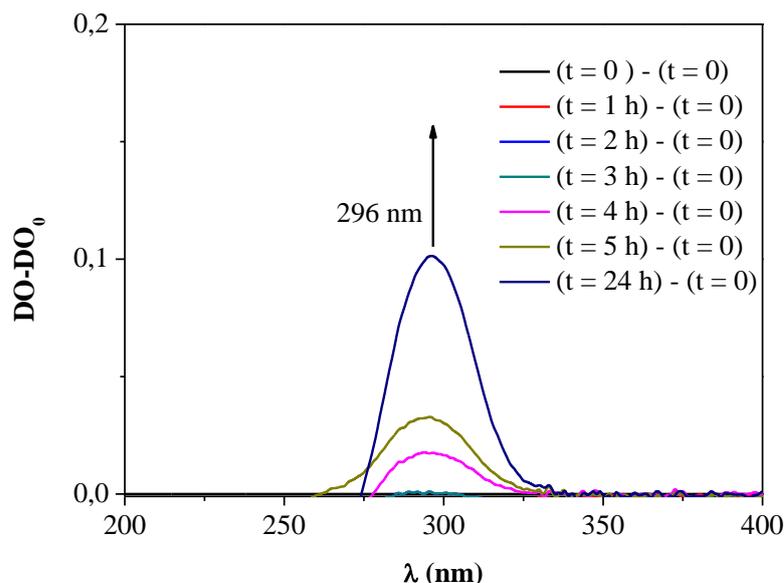


Figure III.31 Spectre différence (spectre t – spectre initial) du mélange ASP-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$) à différents temps, pH libre= 4,5

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, la disparition d'ASP lors du vieillissement de cette solution, dans les mêmes conditions, a été suivie par CLHP. Les résultats obtenus confirment ceux obtenus par spectrophotométrie. En effet une légère diminution est observée et atteint un palier au bout de quelques heures.

Par ailleurs la comparaison des cinétiques de disparition obtenues par CLHP et par spectrophotométrie reportées sur la **figure III.32** indique des allures différentes. Ce fait montre que les intermédiaires absorbent dans la même région que le produit parent.

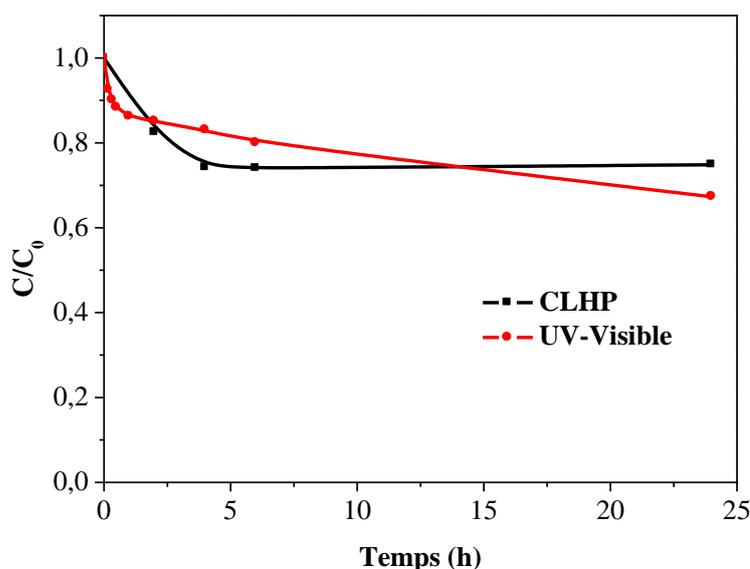


Figure III.32 Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1 g.L $^{-1}$, pH=4.5, T=20°C) obtenues par CLHP et par spectrophotométrie lors de la réaction thermique

En effet, l'examen du chromatogramme révèle l'apparition de nouveaux pics mal séparés qui sortent à des temps de rétentions supérieurs à celui de l'ASP. Ce résultat suggère que ces intermédiaires sont moins polaires que le produit de départ.

Ce phénomène a été également observé par plusieurs auteurs. En effet **Mameri *et al*** ont observé une diminution de OBS dans le mélange OBS-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1}) qui l'ont attribué à une simple adsorption car aucun intermédiaire n'est apparu sur le chromatogramme et le spectre UV-visible n'a pas montré de point isobestique [1]. Alors que dans une étude entreprise par **Benacherine *et al*** sur l'amoxicilline, ces auteurs ont détecté une interaction qui l'ont assimilée également à une adsorption [2].

Pour expliquer ce résultat la nature du substrat a été impliquée étant donné que la présence de ces sous-produits a été attribuée à une réaction entre l'ASP et la Goethite. La fonction carboxylique est la plus privilégiée dans ce genre d'interaction car il est amplement mentionné dans la bibliographie que ces acides peuvent former des complexes de surface avec la Goethite et un transfert de charge peut avoir lieu ayant comme conséquence une oxydation du ligand et à une réduction du métal (Fe(III) en Fe(II)).

Formation du Fe (II)

Le fer ferreux qui se forme à partir de cette réaction peut être suivi par dosage à l'orthophénanthroline. Comme nous pouvons le voir sur la **figure III.33**, la formation de Fe(II) est caractérisée par deux étapes : une étape de formation progressive du Fe(II) jusqu'à atteindre un maximum où la concentration a atteint un maximum de $0,47 \mu\text{M}$. Une seconde étape dans laquelle la concentration en Fe(II) diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la ré-oxydation du Fe(II) en Fe(III).

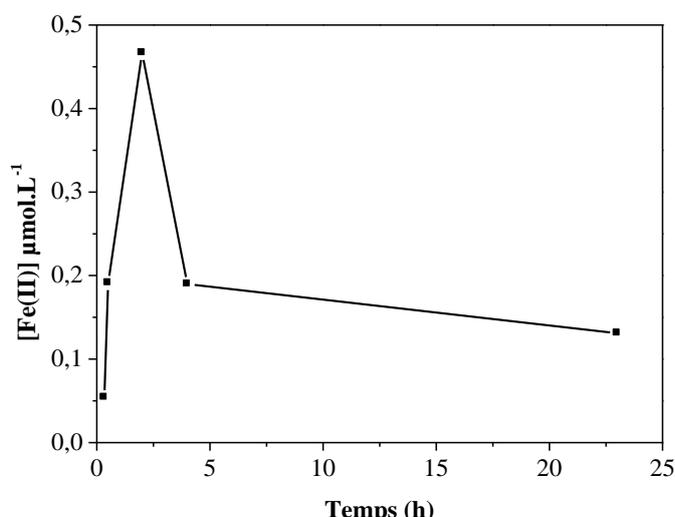


Figure III.33 Formation de Fe (II) lors de l'évolution thermique du mélange ASP-Goethite (10^{-4} M, 1 g/l) pH = 4,5

III.2.2 Systèmes combinés

III.2.2.1 Etude du système Substrat-Goethite – H₂O₂ en absence de lumière

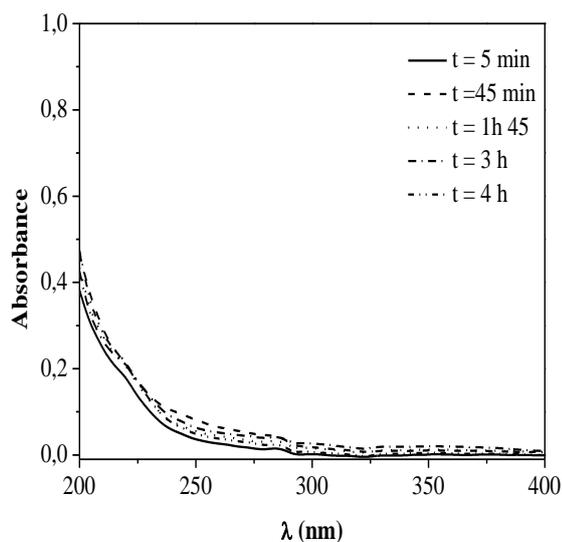
L'utilisation des oxy(hydroxy)des de Fe(III) avec le peroxyde d'hydrogène a prouvé une efficacité à oxyder des composés organiques en raison de la catalyse à la surface des oxy(hydroxy)des de fer et la génération d'ion ferreux [3]. Dans le système oxyde de Fe(III)-H₂O₂, le Fe(II) est généré par dissolution réductrice de l'oxyde de fer (cf Eq I.66-69 **Chapitre I**). D'autre part la catalyse hétérogène peut induire des réactions de type Fenton selon les séquences de réaction Eq I.70-I.73 et ceci sur une large gamme de valeurs de pH [4, 5]. En effet l'espèce $\equiv\text{Fe(III)}$ dans de tels catalyseurs est "immobilisée" dans la structure du catalyseur. En conséquence, ce dernier peut conserver sa capacité à générer des radicaux hydroxyle à partir de H₂O₂ et la précipitation de l'hydroxyde de fer est de ce fait empêchée [6, 7].

Pour mettre en évidence l'existence de la réaction du Fenton hétérogène, nous avons suivi l'évolution spectrale du mélange Goethite-H₂O₂ par spectrophotométrie UV- visible à l'obscurité et à 20 ± 1°C. Durant ce travail, nous avons maintenu la concentration de la Goethite constante (1 g L⁻¹) et nous avons fait varier la concentration de H₂O₂ de 10⁻³ – 5×10⁻² mol.L⁻¹. La formation du Fe(II) a été également suivie par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline.

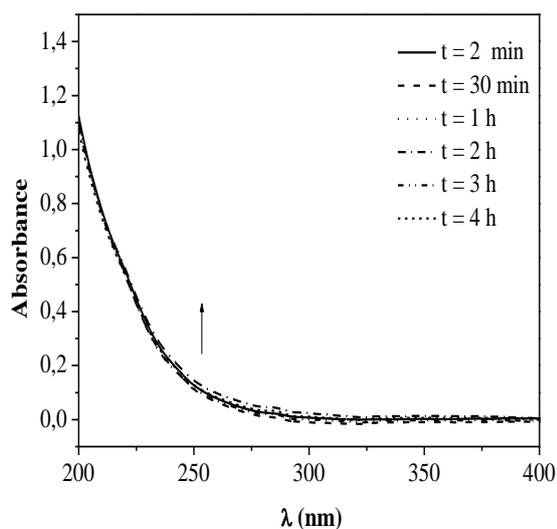
Comme le pH est un facteur important dans le Fenton homogène nous avons jugé utile de contrôler sa contribution en phase hétérogène vu que les processus mis en jeu ne sont pas tout à fait identiques.

Etude du système Goethite - H₂O₂ à pH libre

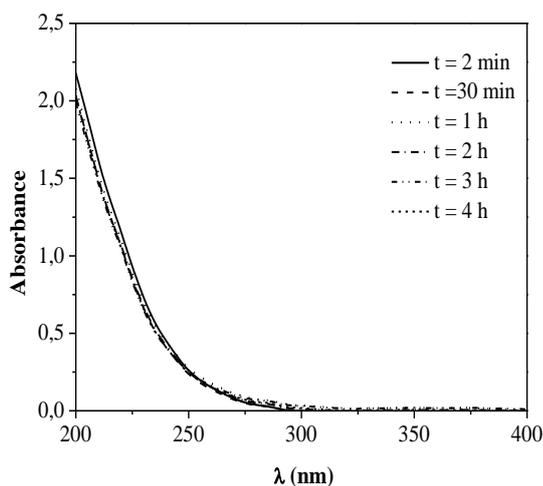
Le suivi de la dissolution de la Goethite en présence du peroxyde d'hydrogène par spectrophotométrie UV-Visible à l'obscurité et à pH libre ne montre aucune évolution décelable dans l'intervalle de temps étudié (**figure III.34**). Ceci révèle l'absence de Fe(II) dissous dans la gamme de concentration de H₂O₂ utilisée.



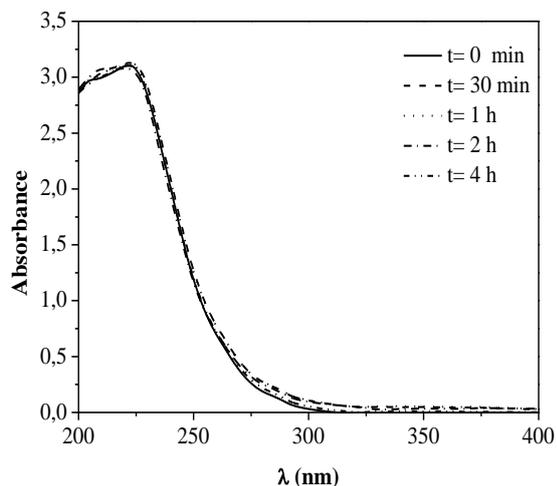
a) $[H_2O_2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 6,15



b) $[H_2O_2] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 6,18



c) $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 5,95



d) $[H_2O_2] = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 5,88

Figure III.34 Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'évolution du spectre UV-Visible du mélange H_2O_2 – Goethite à l'obscurité et à pH libre

Etude du système Goethite - H_2O_2 à pH acide (pH = 3)

Nous avons acidifié le milieu jusqu'à pH = 3, cependant aucune modification décelable dans l'intervalle de temps étudié sur les spectres UV-Visible du mélange.

Dosage de Fe(II)

Nous avons suivi également la formation de Fe (II) lors de l'évolution thermique du mélange pendant 4 heures. Il s'avère que les concentrations obtenues sont supérieures à celles trouvées dans le cas de la Goethite seule à pH acide **figure III.35**.

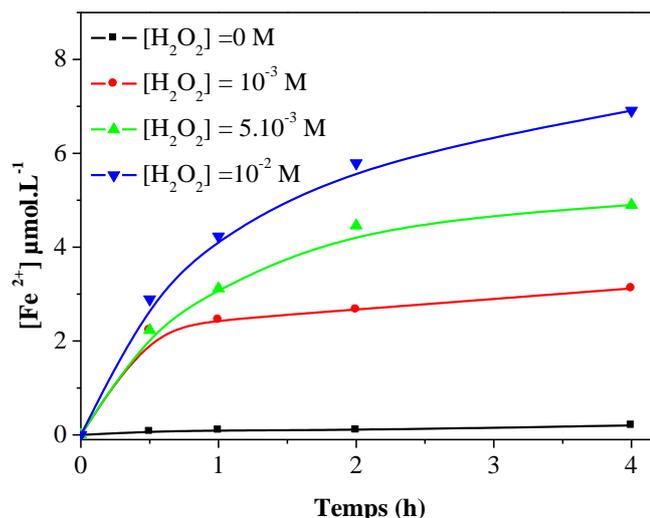


Figure III.35 Formation du Fe (II) dans le mélange Goethite–H₂O₂ à différentes concentrations de H₂O₂ pH = 3.0, T=20 ±1 °C

La présence de Fe(II) dans les solutions avec des concentrations très faibles (0,2 μM – 7 μM) signifie que la Goethite se dissout en milieu acide. On peut donc en présence du peroxyde d'hydrogène envisager le Fenton dans ces conditions.

Les concentrations de Fe(II) même si elles restent faible, dépendent de la concentration du peroxyde. Ceci peut être attribué à la réoxydation du Fe(II) en présence du peroxyde d'hydrogène.

En effet, il est connu que le peroxyde d'hydrogène peut éventuellement oxyder le Fe (II) en Fe (III) selon la réaction



Etude du système Substrat-Goethite – H₂O₂

Pour faire apparaître l'efficacité du processus thermique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure l'oxydation directe par le H₂O₂ contribue à la dégradation des substrats étudiés dans nos conditions expérimentales. Pour cela nous avons suivi l'évolution spectrale des mélanges Substrats– H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹) à l'obscurité et à température ambiante à pH libre.

Cas du PC

L'évolution spectrale des mélanges PC– H₂O₂ (10⁻⁴, 5.10⁻³ mol.L⁻¹, pH libre 5.4) représentée sur la **figure III.36** montre l'absence d'interaction entre les constituants du mélange.

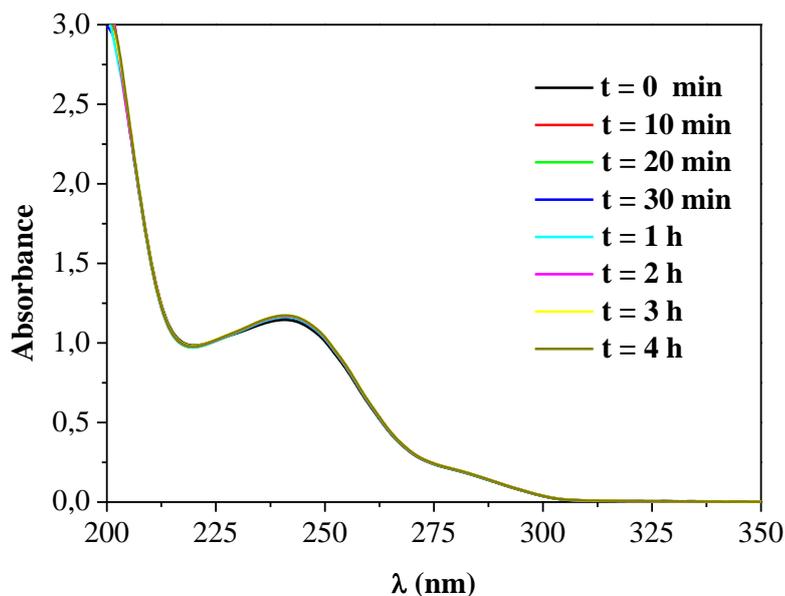


Figure III.36 Evolution spectrale des mélanges PC– H₂O₂ pH libre 5.4 (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹)

Les résultats obtenus montrent que H₂O₂ seul ne dégrade quasiment pas le PC durant le temps de réaction (moins de 1% de conversion en 4 h.).

De même, le suivi de la réaction thermique du système PC–Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹) montre que l'addition de H₂O₂ n'affecte pas grandement la réaction de dégradation du substrat durant la période de l'étude (**figure III.37**). Il a été démontré dans des études antérieures que la réaction thermique par le système Goethite–H₂O₂ est lente et nécessite un temps plus long pour qu'elle soit appréciable. Elle sera donc négligée devant la réaction photochimique.

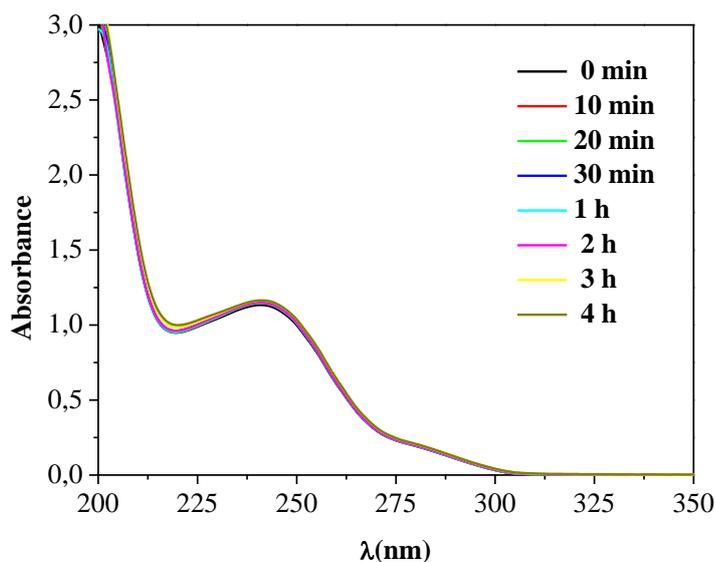


Figure III.37 Evolution spectrale des mélanges PC–Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹, pH libre 6,15)

Cas de l'ASP

Nous avons traité dans les mêmes conditions expérimentales le second produit pharmaceutique.

Pour ce faire, une solution contenant le mélange ASP-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 5.10⁻³ M, pH libre =3,56) a été suivie (figure III.38).

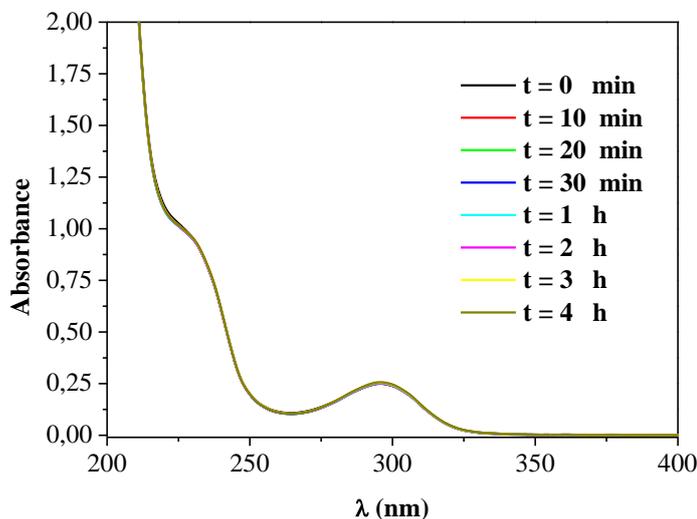


Figure III.38 Evolution spectrale du mélange ASP– H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹, pH = 3.56)

Les résultats obtenus montrent que le substrat n'a subi aucune dégradation.

Par ailleurs le suivi du mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1g/L, 5.10⁻³ M, pH 4,65) à l'obscurité et à température ambiante révèle la présence d'une interaction entre ses constituants (figure III.39). En effet l'évolution des spectres UV-Visible montre une diminution de l'épaule située à 228 nm et la formation d'une nouvelle bande vers 300 nm. Outre cela la formation d'un point isobestique à 279 nm indique une transformation du substrat.

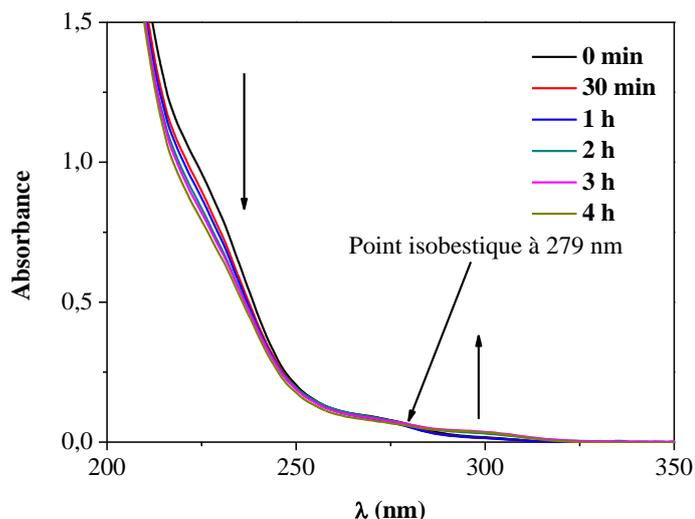


Figure III.39 Evolution spectrale des mélanges ASP –Goethite –H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹, pH libre 4,65)

Suivi par CLHP

La disparition de ASP lors du vieillissement de mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1g.L⁻¹, 5.10⁻³ M, pH=4,65) en solutions a été aussi suivie par CLHP (**figure III.40**). Les résultats obtenus montrent que l'addition de H₂O₂ inhibe la réaction thermique. Cela est expliqué par la compétition au moment de l'adsorption à la surface de la Goethite étant donné que l'ASP peut réagir également par sa fonction carboxylique.

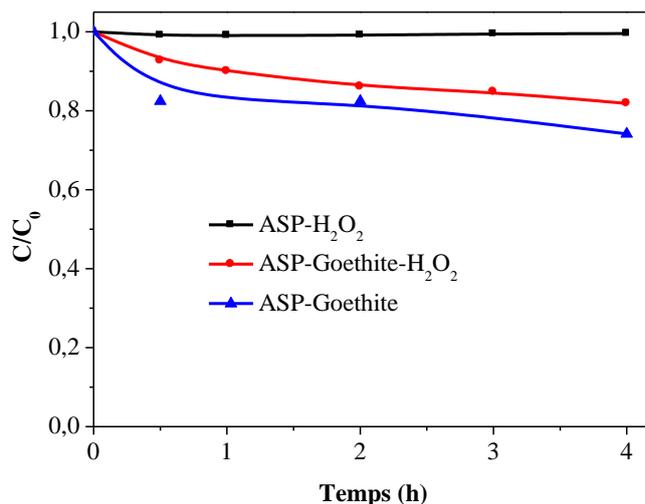


Figure III.40 Cinétique de disparition de l'ASP dans les mélanges
 ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1g.L⁻¹, 5.10⁻³ M, pH 4,65)
 ASP-Goethite (10⁻⁴ M, 1g.L⁻¹, pH 4,5)
 ASP-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 5.10⁻³ M, pH 3.56)

III.2.2.3 Etude du système Substrat-Goethite-acide oxalique en absence de lumière

L'acide oxalique, est principalement sécrété par les racines des plantes [8], formé par la combustion incomplète d'hydrocarbures [9, 10], ou produit dans les sols et les sédiments en grandes quantités par action microbienne [11]. De plus il possède une forte capacité de chélation avec les cations multivalents, dans l'environnement aquatique. Le fer, l'acide oxalique et la lumière solaire peuvent établir le photo-Fenton homogène si le fer est dissout, ou le photo-Fenton hétérogène si le fer est sous la forme solide. En effet, il a été montré que l'acide oxalique est particulièrement efficace dans la dissolution d'oxydes de fer tant par complexation que par la réduction [12]. Plusieurs études ont établi le mécanisme par lequel l'acide oxalique dissout les oxydes de fer en absence de la lumière [13]. Nous avons reporté dans le chapitre 1 les mécanismes les plus transcrit en prenant l'acide oxalique comme un modèle le plus représentatif des acides carboxyliques du fait de la photoréactivité du complexe formé avec le fer en présence de lumière naturelle ou simulée. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris ce système pour permettre d'évaluer sa contribution dans le processus photochimique.

Avant d'entamer l'étude de l'interaction des constituants du mélange Substrat-Goethite-AOX pour détecter la présence d'éventuelle réaction en absence de lumière, il était indispensable d'examiner dans quelle mesure l'oxydation directe par l'acide oxalique contribue à la dégradation du substrat étudié dans nos conditions expérimentales.

Pour cela nous avons suivi l'évolution du spectre UV-Visible d'une solution fraîche contenant le mélange PC-AOX (10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) à pH libre maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement. En examinant les spectres obtenus, il ressort qu'aucun changement n'a été observé quand le mélange vieillit (**figure III.41**).

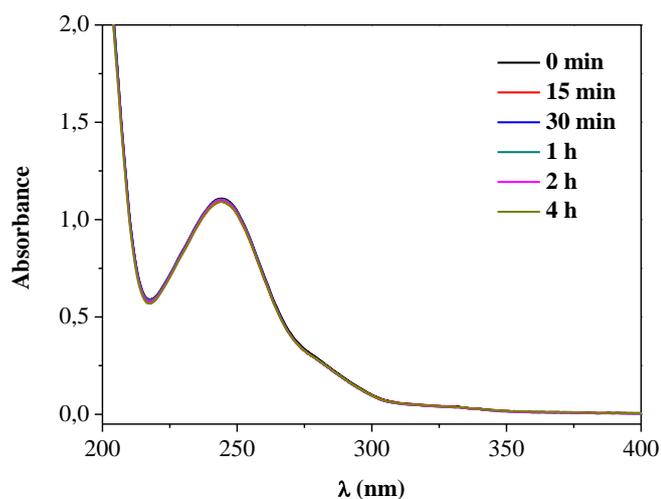


Figure III.41 Evolution spectrale des mélanges PC- AOX (10^{-4} mol.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, pH libre 2,5)

Le suivi de la disparition de PC dans les mélanges PC-Goethite-AOX (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) en absence d'irradiation à pH libre est présenté dans la **figure III.42**. Les résultats obtenus montrent une faible augmentation de l'absorbance dû à la dissolution de la Goethite, outre cela la concentration du PC dans la solution reste constante.

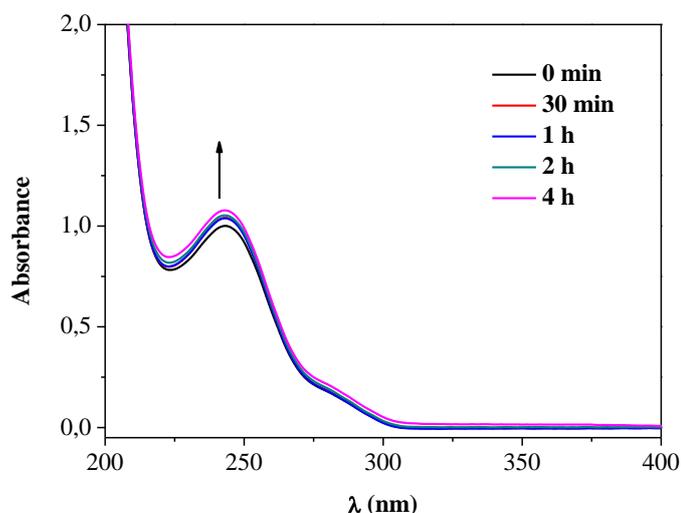


Figure III.42 Evolution spectrale des mélanges PC-Goethite-AOX (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) à pH libre 2,53

Cas de l'ASP

Nous avons traité de la même façon le second substrat, en effet le mélange ASP-AOX (10^{-4} mol.L⁻¹, 5.10^{-4} mol.L⁻¹) a été suivi en absence de lumière (**figure III.43**). Les résultats obtenus montrent également que dans ces conditions l'ASP ne subit aucune oxydation.

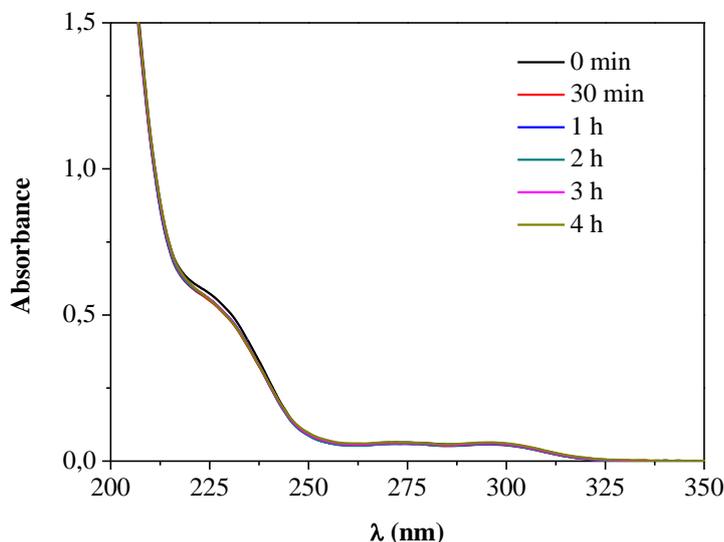


Figure III.43 Evolution spectrale des mélanges ASP– AOX, (10^{-4} mol.L⁻¹, 5.10^{-3} mol.L⁻¹, pH libre = 2.9)

Pour vérifier la présence d'éventuelle réaction entre les constituants du mélange ASP-Goethite- AOX (10^{-4} M, $1g.L^{-1}$, 5.10^{-4} M), nous avons suivi l'évolution de ce mélange par spectroscopie UV-Visible mais malheureusement la dissolution de la Goethite à pH acide masque toute évolution. Ceci nous a amené à suivre la réaction par CLHP en filtrant la solution plusieurs fois.

Suivi par CLHP

La disparition de l'ASP lors du vieillissement du mélange ASP-Goethite-AOX (10^{-4} M, $1g.L^{-1}$, 5.10^{-4} M) en solutions a été aussi suivi par CLHP **figure III.44**.

Les résultats obtenus montrent que l'ajout de l'AOX inhibe la dégradation de l'ASP au début de la réaction. Cependant pour des temps plus long (2 heures environ), la tendance s'inverse. Ce résultat attendu montre que le processus d'élimination de l'aspirine se fait par le biais de deux mécanismes : le premier est majoritaire en absence d'acide et le second minoritaire lors de l'ajout de l'acide oxalique. Cependant il faut noter que lors de l'ajout de AOX cela peut être expliqué par la concurrence entre ces deux composés à former des complexes à la surface de la Goethite.

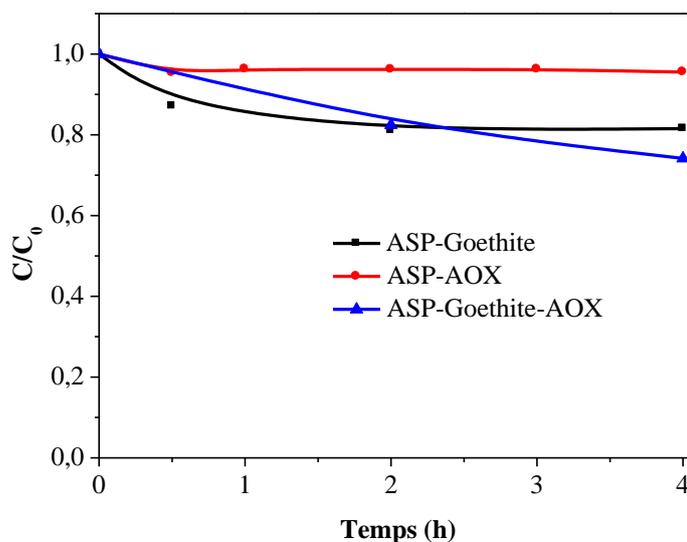


Figure III.44 Cinétique de disparition de l'ASP dans les mélanges
 ASP-Goethite (10^{-4} M, 1g/L, pH =4,5)
 ASP-AOX (10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH =2.9)
 ASP-Goethite-AOX (10^{-4} M, 1g/L, $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 2.53)

Conclusion :

En absence de lumière, différents mélanges ont été examinés dans ce travail pour déterminer la contribution d'éventuels interactions thermiques au moment où les réactions photochimiques se produisent.

Pour le PC, aucune interaction n'a été observée lors de la mise en mélange dans les différents systèmes.

Pour l'ASP, des comportements différents ont été observés selon le système utilisé :

- Le mélange ASP-Goethite a conduit à une transformation de l'ASP à la surface de la Goethite avec la formation d'intermédiaires réactionnels.
- Le mélange ASP-Goethite- H_2O_2 a conduit à une faible diminution de la concentration de l'ASP, la réaction est légèrement inhibée par l'ajout de H_2O_2 qui entre en concurrence avec l'ASP pour la formation des complexes à la surface de la Goethite.
- Le mélange ASP-Goethite-AOX a conduit à une faible diminution de la concentration de l'ASP, la réaction est faiblement inhibée au début par l'ajout de l'AOX qui entre en concurrence avec l'ASP pour la formation des complexes à la surface de la Goethite.

Toute cette étude en absence de lumière a montré que la Goethite présente des réactivités différentes vis-à-vis des molécules étudiées. Cette réactivité dans notre cas a été liée à la présence de groupements fonctionnels capables d'établir des complexes à la surface. Ces résultats serviront dans la suite à comprendre les processus photochimiques de ces systèmes simples et combinés qui seront entamés dans le sous chapitre suivant.

Références bibliographiques

1. Mameri, Y., et al., *Photo-oxidation of Octylbenzene Sulfonate at Goethite/H₂O Interface under Artificial and a Natural Light* Journal of Environmental Engineering and Technology, 2012. **1 No.3**: p. 12-20.
2. Benacherine, M.e.m., et al., *Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. **335**: p. 70-77.
3. Liou, M.-J. and M.-C. Lu, *Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2): p. 540-546.
4. Caudo, S., et al., *Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1): p. 437-446.
5. Lin, Z.-R., et al., *Kinetics and products of PCB28 degradation through a goethite-catalyzed Fenton-like reaction*. Chemosphere, 2014. **101**: p. 15-20.
6. Chen, J. and L. Zhu, *Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water*. Chemosphere, 2006. **65**(7): p. 1249-1255.
7. Chen, J. and L. Zhu, *Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite*. Catalysis Today, 2007. **126**(3): p. 463-470.
8. Balmer, M.E. and B. Sulzberger, *Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(14): p. 2418-2424.
9. Zuo, Y. and J. Hoigne, *Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(5): p. 1014-1022.
10. Zuo, Y. and J. Hoigné, *Evidence for Photochemical Formation of H₂O₂ and Oxidation of SO₂ in Authentic Fog Water*. Science, 1993. **260**(5104): p. 71-73.
11. Matthus, E., et al., *Photodegradation of ferric ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) (EDTMP) in aqueous solution*. Water Research, 1989. **23**(7): p. 845-851.
12. M. Sellers, R. and W. J. Williams, *High Temperature Dissolution of Nickel Chromium Ferrites by Oxalic Acid and Nitrilotriacetic Acid*. Vol. 77. 1984.
13. Miller, W.P., L.W. Zelazny, and D.C. Martens, *Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids*. Geoderma, 1986. **37**(1): p. 1-13.

III.3 Etude des mélanges en présence de lumière

Dans ce chapitre, nous nous proposons de mettre en exergue la photodégradation des produits pharmaceutiques dans différents systèmes : (Substrat-Goethite, Substrat-Goethite-H₂O₂, et Substrat-Goethite-acides carboxyliques).

Nous avons tout d'abord suivi la disparition du substrat sous irradiation directe à 365 nm, cette longueur d'onde qui est représentative du spectre solaire ($\lambda > 290$ nm) est assez énergétique pour provoquer des réactions redox conduisant à la dégradation du substrat. Nous avons aussi suivi la disparition du substrat sous irradiation à 254 nm pour mieux comprendre ce phénomène. L'influence de paramètres importants sur le cours de la réaction photochimique tels que, le pH, la concentration de la Goethite et la concentration du substrat ont été pris en compte. Dans les systèmes combinés, l'optimisation des paramètres limitant le processus photocatalytique été envisagée. Une étude mécanistique a été réalisée pour mettre en évidence l'implication des radicaux responsables du processus photochimique tels que les $\cdot\text{OH}$.

III.3.1 Photolyse directe

Pour faire apparaître l'efficacité des processus photochimiques étudiés, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe peut contribuer à la dégradation de nos molécules cibles dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses de PC (10^{-4} mol.L⁻¹, pH= 6,8) et de ASP (10^{-4} mol.L⁻¹, pH=4,1) ont été irradiées en absence du catalyseur dans un réacteur en quartz équipé d'une lampe à vapeur de mercure émettant essentiellement à 254 nm et dans un réacteur en pyrex équipé d'une lampe émettant essentiellement à 365 nm. Nous avons suivi l'évolution de la réaction par spectrophotométrie et HPLC.

- Photolyse directe à 254 nm

Etude par spectrophotométrie UV-visible

Cas de PC

L'évolution du spectre UV-Visible d'une solution de PC (10^{-4} mol.L⁻¹, pH =6,3) irradiée pendant 3 heures est marquée par une légère diminution du maximum d'absorption situé à 243 nm montrant une dégradation du substrat comme elle est présentée dans la **figure III.45**. Notons également une formation d'une bande située entre 350 et 450 nm, qui peut être due à la formation d'intermédiaires réactionnels qui absorbent dans cette région. De plus, la présence d'un point isobestique à 238 nm reflète une transformation des constituants du mélange.

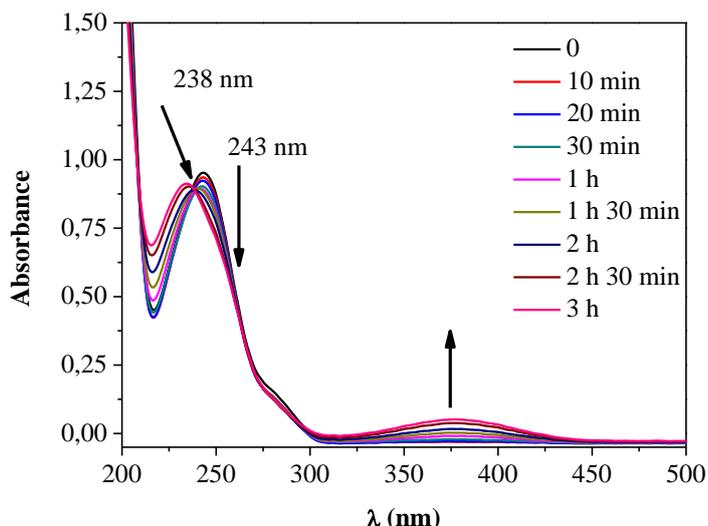


Figure III.45 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de PC (10^{-4} mol.L $^{-1}$) irradiée à 254 nm pendant 3 h, (pH libre 6.3, T = $20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Cas de l'ASP

De la même manière que le PC, la photolyse de l'ASP (10^{-4} mol.L $^{-1}$ pH = 4,1) a été effectuée et, l'évolution du spectre UV-Visible pendant 3 heures d'irradiation est présentée sur la **figure III.46**. Elle est marquée par une transformation de la bande caractéristique en un épaulement et une légère augmentation dans les régions situées à 250 et 350 nm montrant une altération du substrat et la formation d'intermédiaires réactionnels.

L'examen du spectre ne permet pas d'évaluer la disparition de l'ASP. En effet, les photoproduits et le substrat absorbent dans le même domaine de longueur d'onde, la quantification de la disparition du substrat a été réalisée alors par CLHP.

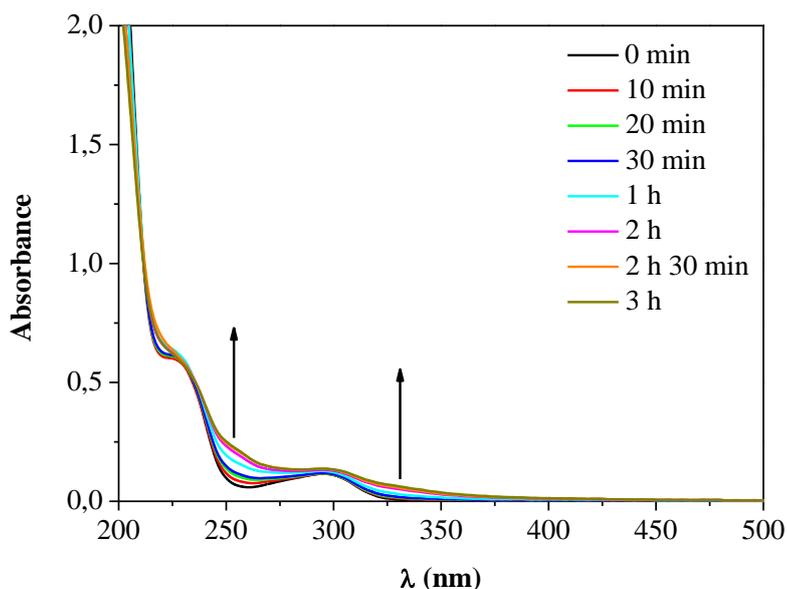


Figure III.46 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de l'ASP (10^{-4} mol.L $^{-1}$, pH libre 4.1, T = $20 \pm 1^\circ\text{C}$) irradiée à 254 nm pendant 3 h

- *Photolyse directe à 365 nm*

La photolyse directe à 365 nm des deux PP (10^{-4} mol.L⁻¹) a été effectuée à pH libre, l'évolution du spectre UV-visible de chaque PP sous irradiation pendant 3 heures n'a montré aucune évolution décelable. Nous nous sommes alors limités à représenter que les résultats obtenus par CLHP

Quantification de la disparition CLHP

Les cinétiques de disparition des deux substrats sous irradiations à 365 et 254 nm pendant plusieurs heures ont été présentées sur la **figure III.47**.

Il ressort à travers ces cinétiques que la dégradation du PC ainsi que ASP est quasi nulle à 365 nm après 3 heures d'irradiation. Le manque de dégradation de nos produits pharmaceutiques à cette longueur d'onde est dû à l'absorbance pratiquement nulle de ces deux molécules au-delà de 300 nm. Par ailleurs, sous irradiation directe à 254 nm, une légère dégradation a été observée provoquant une diminution de 15% et 10 % de la concentration du PC et ASP respectivement après 3 heures d'irradiation.

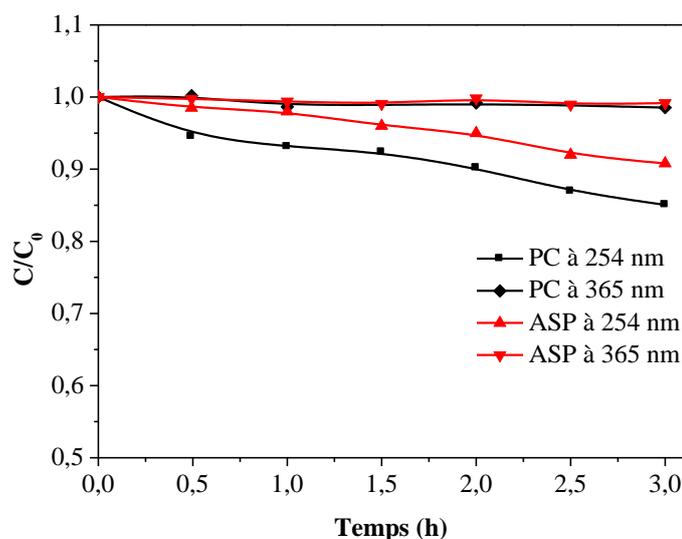


Figure III.47 Cinétiques de disparition du PC (10^{-4} mol.L⁻¹, pH = 6.3, T = 20±1°C) et ASP (10^{-4} mol.L⁻¹, pH = 4.1, T = 20±1°C) par photolyse directe à 254 et à 365 nm

III.3.2 Photodégradation de Produits Pharmaceutiques induite par la Goethite

III.3.2.1 Etude du système Substrat – Goethite sous irradiation à 365 nm

Lors de l'irradiation du mélange substrat–Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹ pH = 6.8) à 365 nm à différents temps, nous avons suivi l'évolution du mélange par spectrophotométrie UV-Visible et par CLHP. La concentration du Fe(II) formé lors du processus photocatalytique est également suivie par dosage complexométrique.

- *Cas du paracétamol*
- *Etude par spectrophotométrie UV-Visible*

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange PC-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, pH 6,8) lors de l'irradiation à 365 nm est présentée sur la **figure III.48**. A pH libre elle est marquée par une faible diminution du maximum d'absorption situé à 243 nm dévoilant une dégradation du substrat. Outre cela, la présence du point isobestique à 236 nm reflète une transformation des constituants du mélange. Comme il a été mentionné par plusieurs auteurs cette transformation se passe à des échelles de temps plus long que ceux obtenues par TiO₂ [1-3].

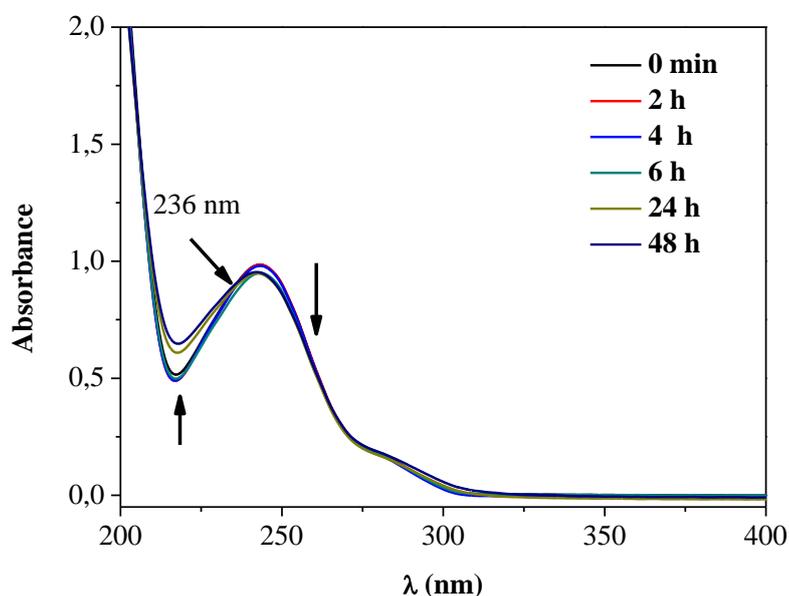


Figure III.48 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange PC-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH libre 6.8, T = 20±1°C) lors d'irradiation à 365 nm

- *Etude par chromatographie liquide*

Nous avons ensuite quantifié la disparition du substrat dans les mêmes conditions par CLHP afin de confirmer le phénomène observé par UV-V. Il ressort de la cinétique obtenue et illustrée sur la **figure III.49** que la disparition du PC en phase hétérogène est un processus relativement lent. En effet un taux d'abattement de 33 % seulement a été obtenu pendant 48 heures. Outre cela, l'étude cinétique montre que l'évolution de la concentration de la solution de PC, pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre un avec une constante de vitesse $K_{app} = 2,02 \cdot 10^{-2}$ h⁻¹.

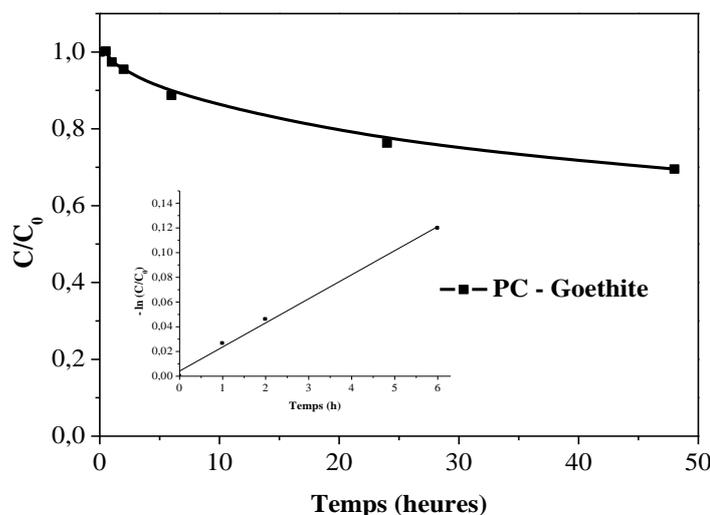


Figure III.49 Disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm du mélange : PC - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹, pH libre 6.8, T= 20±1°C)

- **Formation du Fe (II)**

Le Fe (II) provenant de la photoréduction de la Goethite a été également suivi par dosage complexométrique à l'*ortho*-phénanthroline. Les concentrations du Fe(II) lors de la réaction restent inférieures à la limite de détection. Ceci montre l'absence de toute réaction de dissolution de la Goethite dans le processus photochimique.

- **Étude paramétrique**

Dans cette partie nous avons choisi de travailler, pour optimiser les conditions opératoires du processus photochimique, avec le PC seulement car son comportement est plus simple par rapport à ASP.

- **Influence de la concentration initiale de la Goethite**

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale de la Goethite sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier la concentration de la Goethite de 0,5 – 1,5 g.L⁻¹ en gardant la concentration initiale du PC constante et égale à 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Il ressort des cinétiques de disparition obtenues pour les différentes concentrations de la Goethite une similitude dans l'allure des courbes illustrées dans la **figure III.50**. De plus notons que, l'augmentation de la concentration de la Goethite de 0,5 à 1 g.L⁻¹ entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation, toutefois une dose de 1,5 g.L⁻¹ a fait régresser la vitesse de dégradation. Cette observation, peut s'expliquer par le fait qu'à forte concentration, la masse du catalyseur

peut favoriser l'agrégation des particules, ce qui diminue la surface spécifique. Outre cela, les particules de la Goethite gênent la diffusion de la lumière.

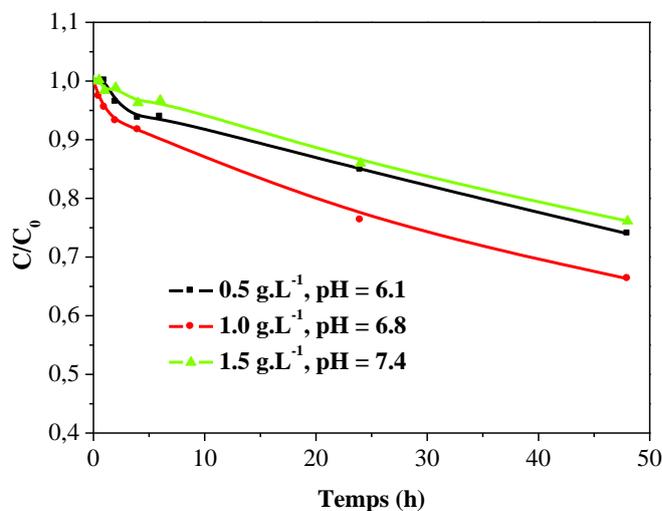


Figure III.50 Disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm du mélange : PC - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, $0.5 \leq [\text{Goethite}] \leq 1,5\text{g.L}^{-1}$, pH libre, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Ces différents résultats nous ont amené à utiliser désormais une suspension de 1 g.L⁻¹ de Goethite dans la transformation photocatalytique pour les différents systèmes.

- *Influence du pH sur la réaction photochimique*

Le pH est un paramètre qui peut influencer la charge de la surface du photocatalyseur d'une part et d'autre part modifier la structure de la molécule du substrat (forme anionique et forme moléculaire). Afin d'étudier l'effet de ce facteur sur le processus photochimique, une solution contenant un mélange PC – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) a été irradiée à 365 nm, le pH a été ajusté à l'aide d'une solution concentrée de HClO₄.

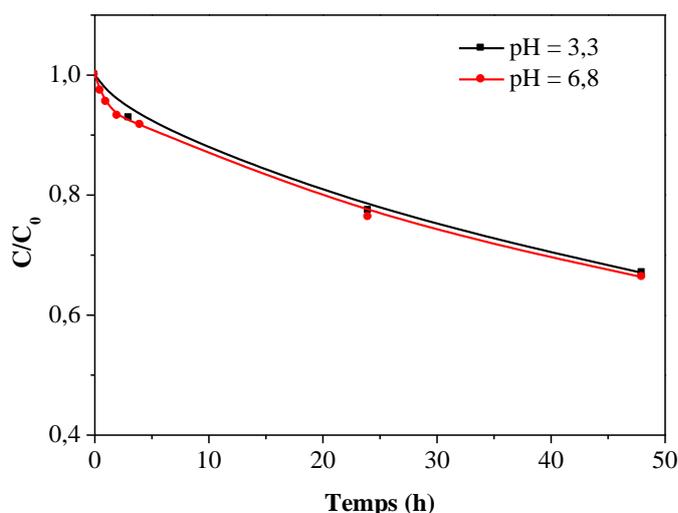


Figure III.51 Disparition du PC lors l'irradiation du mélange PC – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) à 365 nm à différents pH (3.3 et 6.8, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Les résultats expérimentaux obtenus ne montrent aucune influence significative du pH sur la vitesse et le rendement de la réaction de dégradation photocatalytique **figure III.51**.

Ceci est en accord avec les résultats de l'adsorption obtenus précédemment (partie thermique) ; le PC ne possède qu'une seule forme à différents pH et il ne s'adsorbe pas sur la Goethite quel que soit le pH ($\text{pH} < \text{pK}_a = 9,5$) de la solution. De plus ce paramètre peut aussi influencer la surface de la Goethite en la chargeant positivement lorsque le $\text{pH} < 8,2$ et négativement lorsque le $\text{pH} > 8,2$ car le point de charge zéro (PZC) pour la Goethite est de 8,2 (cf **Chapitre III.1.2**).

- *Influence de la concentration initiale du PC*

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du PC sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier sa concentration de $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en gardant la concentration de la Goethite constante (1 g.L^{-1}). La **figure III.52** montre que la cinétique de disparition est d'autant plus rapide que la concentration du substrat est faible.

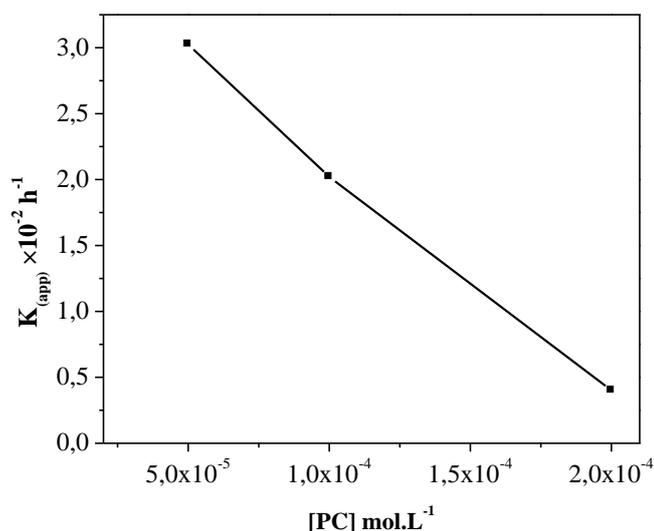
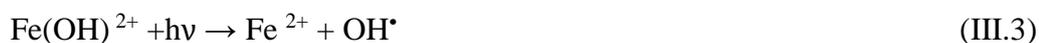


Figure III. 52 Constante apparente de disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm du mélange PC-Goethite (5.10^{-5} - 10^{-4} - 2.10^{-4} M, 1g.L^{-1} , $\text{pH} \sim 7$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Ceci s'explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour la dégradation est naturellement plus faible.

- *Mise en évidence de la contribution des HO•*

Il est généralement admis que la dégradation de polluant organique photoinduite par la Goethite fait intervenir des réactions entre le radical photogénéré ($\text{OH}\cdot$) et le substrat, quand une complexation n'a pas eu lieu. Ce radical est photogénéré par un processus de transfert de charge LMCT selon la réaction :



Dans le but d'étudier la participation de cette espèce dans le processus de photodégradation, une solution contenant le mélange PC – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹- 1g.L⁻¹) a été irradiée en présence de tertiobutanol T-BuOH pris à 1% (v/v). La **figure III.53** montre que le Tertiobutanol utilisé comme piège à radicaux a un effet nul sur le processus photocatalytique. En effet une superposition quasi parfaite des deux courbes a été observée.

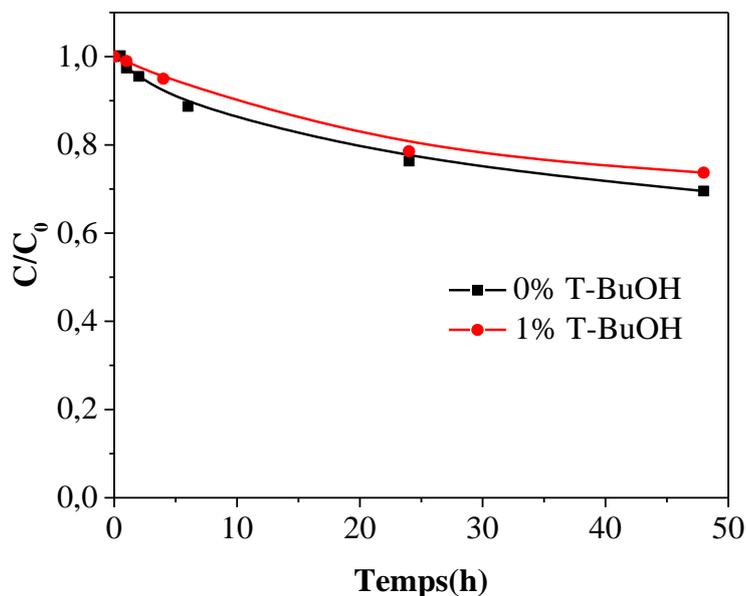


Figure III.53 Cinétiques de disparition du PC lors de l'irradiation de suspensions PC –Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹, pH = 6.8, T = 20 ±1 °C) à 365 nm en présence et en absence de T-BuOH. Donc l'hypothèse de la dégradation du par le biais de radicaux OH• est exclue.

- **Formation de Fe(II)**

Dans cette expérience la formation de Fe(II) a été également suivie dans la même période et montre l'absence totale de cet élément.

En se reportant aux résultats obtenus on peut dire que :

- Les radicaux OH• ne sont pas impliqués dans ce processus photochimique.
- L'absence de la formation de Fe(II) montre que l'activité photochimique via un mécanisme LMCT est exclue.

Dans ce cas la dégradation du PC a probablement lieu par un mécanisme où la Goethite joue le rôle de semiconducteur, il semble que la paire (trous – électron) est la voie privilégiée pour la dégradation de PC comme il est illustré sur le schéma de la **figure III.54**. Ce phénomène a été observé par *Sarra. B et al* lors de l'irradiation du 3,5-DMP en présence de la Goethite [4].

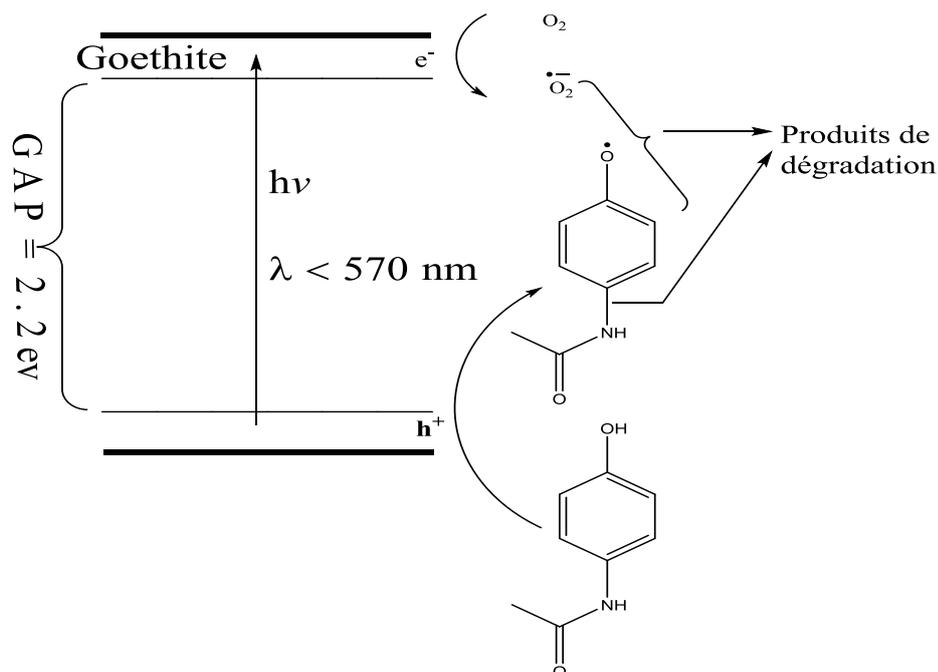


Figure III.54 Schéma de la dégradation du PC à la surface de la Goethite

- Influence de la nature du réacteur

Il existe de nombreux types de réacteurs, caractérisés par des géométries, puissances (électriques ou lumineuses) et des lampes (spectres d'émission) différentes.

Pour vérifier l'influence de la nature du réacteur sur la vitesse de photodégradation des substrats en milieu aqueux en présence de la Goethite. Un deuxième réacteur (R2) et dont les caractéristiques ont été reportées dans la partie expérimentale (réacteur à lampe interne).

Les puissances lumineuses de ces réacteurs (R1 et R2) ont été mesurées à 365 nm. Le radiomètre VLX, équipé de la sonde adaptée, a été placé à une distance approximative lampe/corps du réacteur. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le **Tableau III.7**.

Tableau III.7. Puissances lumineuses émises par R1 et R2

R1	R2
Puissance mesurée par VLX à 365 nm (mW cm ⁻²)	Puissance mesurée par Actinométrie (μEinstein.s ⁻¹)
2,05	2,38

Lors de l'irradiation des mélange PC – Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹), nous avons suivi par spectrophotométrie UV-Visible l'évolution spectrale du mélange et par CLHP l'évolution de la concentration du substrat utilisé à différents temps.

L'évolution du spectre UV-Visible des mélanges PC-Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹) lors de l'irradiation pendant 50 heures est présentée sur la **figure III.55**.

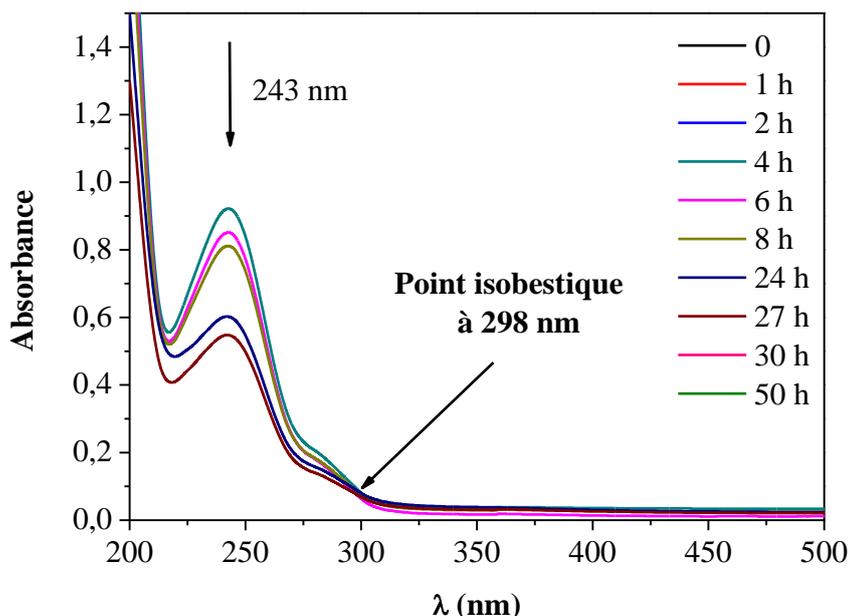


Figure III.55 L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible d'un mélange PC-Goethite $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 1 \text{ g.L}^{-1}$, pH libre de 6.8, $T = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$) lors d'irradiation par R2

Le spectre UV-Visible est marqué par une diminution du maximum d'absorption situé à 243 nm montrant une dégradation du substrat. La présence d'un point isobestique à 298 nm différent de celui obtenu en utilisant le premier réacteur reflète une transformation différente des constituants de la solution. Notons également l'absence de la bande située dans la zone 300-400 nm. Ceci montre que la nature du réacteur peut jouer sur l'orientation de la réaction.

L'Etude cinétique de la réaction dans les deux réacteurs illustré dans La **figure III.56 (a)** montre que les cinétiques ont des allures similaires et que la réaction évolue plus rapidement dans le réacteur R2.

Le tracé $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation où C_0 et C représentent les concentrations du substrat à $t = 0$ et à l'instant t respectivement, est bien linéaire avec un coefficient de corrélation égale de 0,987 **figure III.56 (b)**. Les constantes de vitesse k_{app} et les taux d'élimination pendant 48 heures sont illustrés dans le **tableau III.8**.

Tableau III.8 Constantes de vitesse et pourcentage d'élimination du PC par R1 et R2

Réacteur	$K_{app} \cdot 10^{-2} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	r^2	Taux d'élimination
R1	2,02	0,998	33,0 %
R2	4,95	0,987	71,0 %

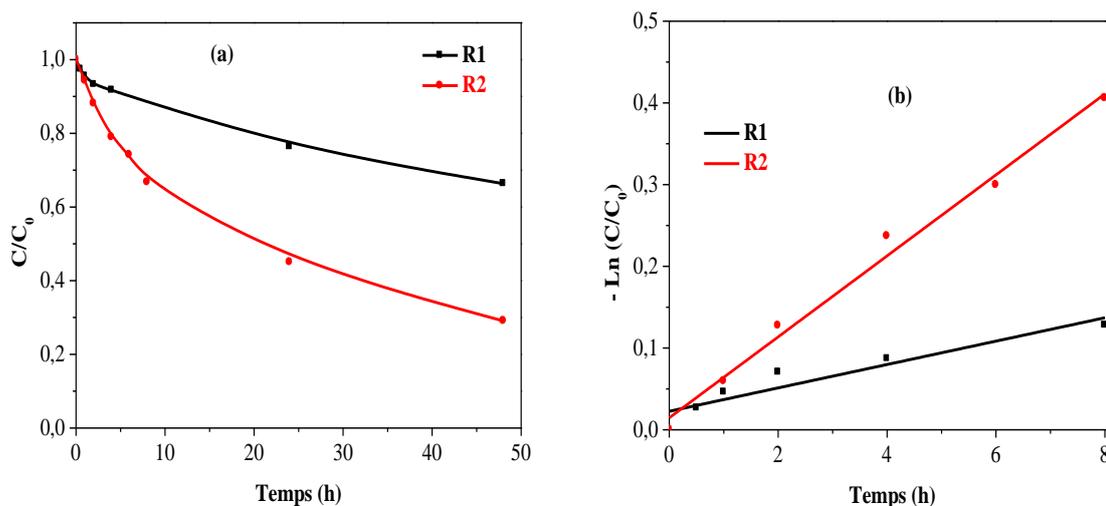


Figure III.56 (a) Cinétique de disparition du PC dans le mélange PC-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , $\text{pH} = 6.8$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) (b) le tracé $-\ln(C/C_0)$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$

Cas de l'ASP

Il est à signaler que l'ASP compte tenu de la nature des fonctions chimiques qu'elle possède aura des comportements distincts de ceux observés dans le cas du PC. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, une réaction en absence de lumière a eu lieu lors de l'addition de l'ASP à une solution aqueuse contenant de la Goethite en suspension. Celle-ci est caractérisée par une diminution lente de la concentration d'ASP.

Pour mener les expériences photochimiques, on s'est placé dans les conditions où la contribution du processus thermique est la plus faible possible. Ainsi ces irradiations ont été réalisées juste après mélange des réactifs.

- Suivi de la réaction par spectrophotométrie UV-Visible

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} $\text{pH} = 4,5$) lors de l'irradiation à 365 nm est présentée dans la **figure III.57**. Le spectre UV-Visible à pH libre de l'ASP est marqué par une diminution du maximum d'absorption situé à 228 nm et une augmentation de la bande située à 300 montrant une modification du substrat. Outre cela, la présence du point isobestique à 276 nm reflète une transformation des constituants du mélange.

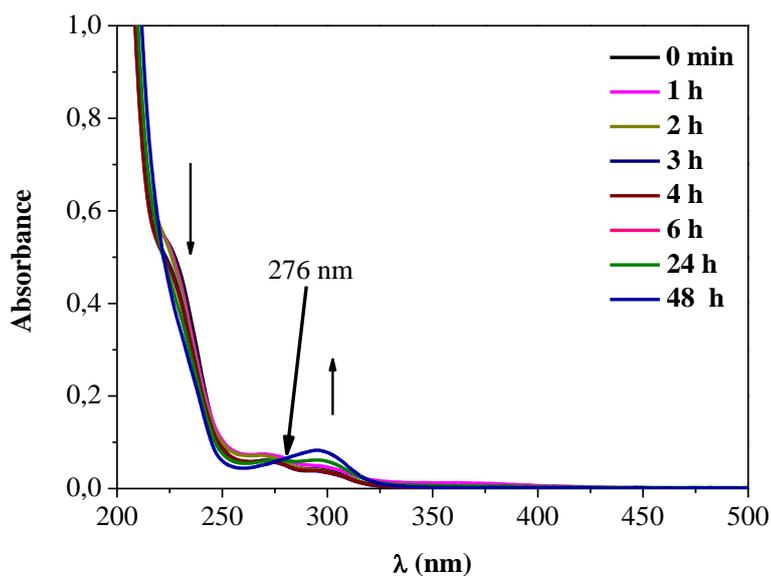


Figure III.57 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange ASP-Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$ - 1 g.L $^{-1}$, pH = 4.5, T = $20 \pm 1^\circ\text{C}$) lors d'irradiation à 365 nm

- **Quantification de la disparition de l'ASP par CLHP**

La cinétique de disparition représentée sur la **figure III.58** montre que la disparition de l'ASP est lente caractérisée par un taux d'abattement de 35 % sous irradiation pendant 48 heures.

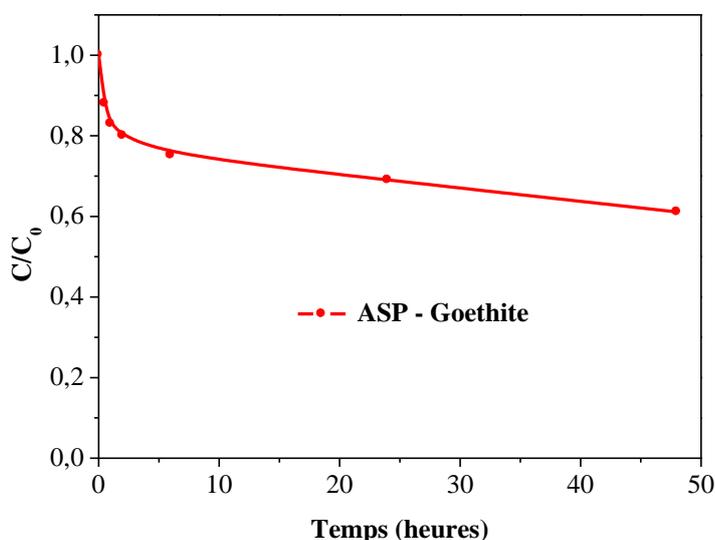


Figure III.58 Disparition de l'Aspirine lors de l'irradiation à 365 nm du mélange ASP – Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$ - 1 g.L $^{-1}$, pH libre 4.5, T = $20 \pm 1^\circ\text{C}$)

La vitesse de disparition de l'ASP est supérieure à celle du PC avec une $K_{app} = 18,6 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Plusieurs auteurs ont montré que la photodégradation induite par la Goethite se passe à des échelles de temps de même ordre de grandeur.

Belattar et al ont étudié la photodégradation du 3,5 DMP induite par la Goethite, la cinétique de dégradation est d'ordre 1 apparent dont $k_{app} = 0,51 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ [5].

Mameri *et al* ont examiné le comportement photochimique de l'OBS (tension actif anionique) en présence de la Goethite et les résultats obtenus montrent que la disparition de l'OBS suit une loi cinétique d'ordre 1 apparent avec une $K_{app} = 1,83.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ [2].

Benacherine *et al* ont étudié la dégradation de l'AMX photoinduite par la Goethite en solution aqueuse est également la cinétique de dégradation est pseudo-premier ordre avec $K_{app} = 1,52.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ [1].

Ceci peut être lié à la structure des molécules qui peuvent présenter des affinités différentes vis-à-vis de la Goethite. Le **tableau III.9** regroupe les caractéristiques cinétiques de la disparition des substrats.

Tableau III.9 Vitesses initiales, K_{app} de disparition des substrats étudiés et taux d'élimination après (48) heures d'irradiation

Les composés étudiés	PC	ASP
Concentration initiale (mol.L ⁻¹)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
Constante de vitesse K_{app} (h ⁻¹)	2,02.10 ⁻²	18,6.10 ⁻²
Vitesse initiale (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)	6,30.10 ⁻⁶	51,96.10 ⁻⁶
Taux d'élimination (%)	33,0	38,9

- **Formation du Fe (II)**

L'ASP présente une affinité plus importante vis-à-vis de la Goethite que le PC. En effet par sa fonction acide carboxylique, cette molécule impose un pH faible ce qui favorise la dissolution de la Goethite. Outre cela, cette molécule a la capacité de former des complexes Fe(III)-carboxylate comme il est illustré sur la **figure III.61**. Ces derniers en présence de lumière sont dans la majorité des cas photoréductibles. La présence du Fe (II) dans les deux cas de figure serait donc plausible.

Le Fe (II) a été donc suivi lors de l'irradiation des mélanges par dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline.

Comme nous pouvons le voir sur la **figure III.59**, la formation de Fe (II) est caractérisée par deux étapes : une étape de formation progressive de Fe (II) jusqu'à atteindre un maximum où la concentration a atteint 1,1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, une seconde étape dans laquelle la concentration en Fe(II)

diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la ré-oxydation du Fe (II) en Fe (III). Par ailleurs l'implication de la formation du complexe Fe(II)-carboxylate est aussi envisagée.

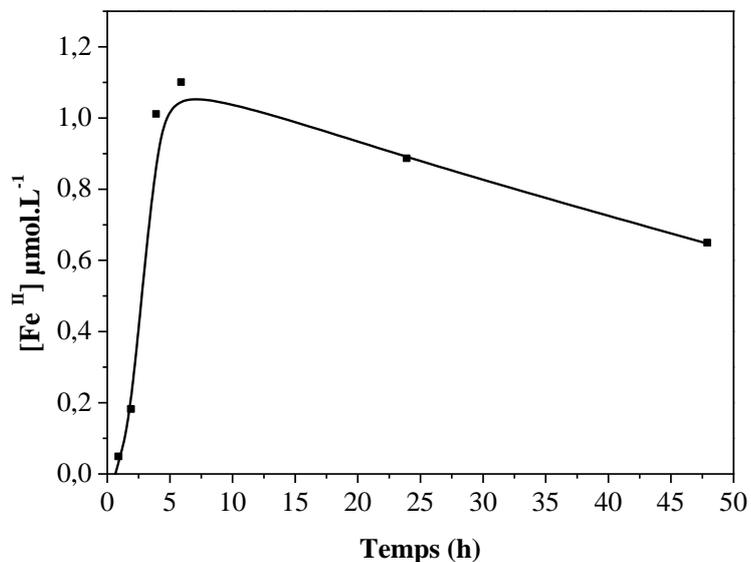


Figure III.59 Formation du Fe²⁺ lors de l'irradiation à 365 nm du mélange ASP-Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, pH = 4.5, T = 20 ±1°C)

Étude paramétrique

- Influence du pH

Les résultats obtenus lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges ASP-Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) à pH= 4,5 et 3,3 montrent que l'efficacité augmente quand la solution devient plus acide (**figure III.60**). Cette tendance a été également observée en absence d'irradiation du même mélange.

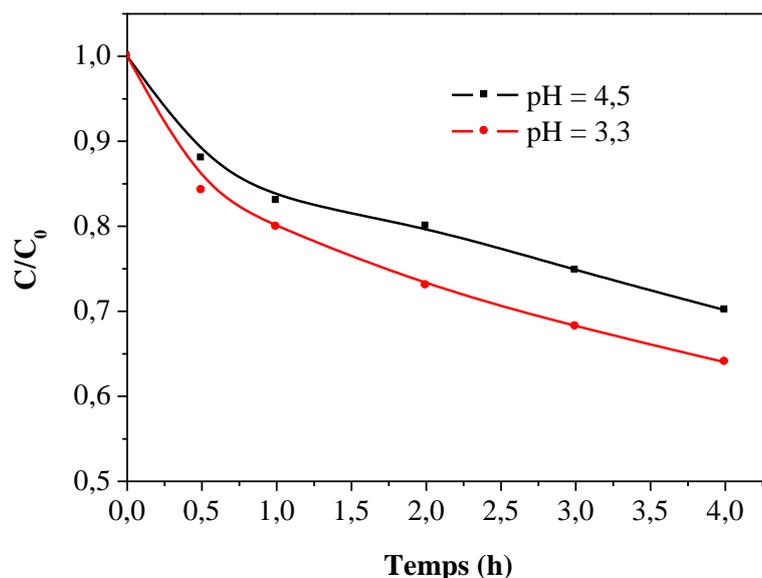


Figure III.60 Disparition de l'ASP lors l'irradiation du mélange ASP – Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹, pH 3.3 et 4.5, T = 20 ±1°C) à 365 nm à différents

Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par certains auteurs qui ont expliqué le phénomène à la valeur PZC ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,0$)[6]. De plus la fonction acide carboxylique de l'ASP peut former des complexes à la surface de la Goethite qui pourront donc subir sous irradiation un mécanisme photo-rédox donnant lieu à un like Fenton opérant à des pH acides.

Vasudevan *et al* ont proposé un schéma des différentes structures des complexes des acides organiques formés sur la surface de la Goethite (**figure III.61**) [7].

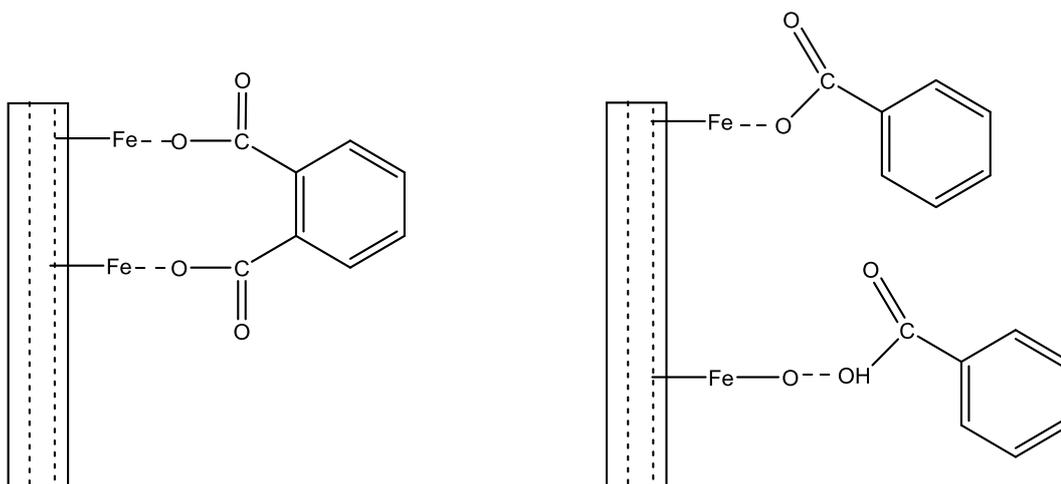


Figure III.61 Structures possibles des complexes de surface des acides organiques adsorbés sur la Goethite

- **Formation du Fe (II)**

Le suivi de la formation du Fe(II) montre que sa concentration augmente progressivement au fur et à mesure que la réaction se déroule. Les cinétiques ont des allures similaires caractérisées par 2 phases dont la première est croissante où un maximum de $2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ est obtenu à $\text{pH}=3,5$ au bout de 48 heures **figure III.62**. Cependant, pour des durées plus longues, la concentration de Fe(II) diminue. Ce fait peut s'expliquer par la réoxydation du Fe(II) en Fe(III), probablement à travers les différentes espèces présentes dans la solution.

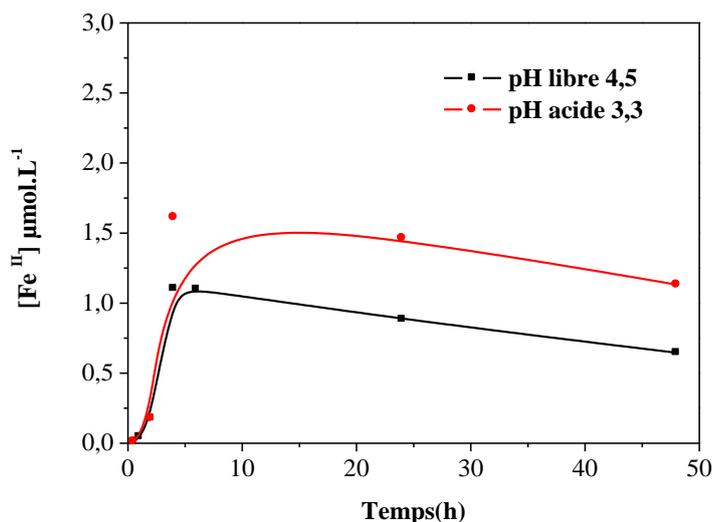


Figure III.62 Formation du Fe (II) dans le mélange ASP-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , pH = 4.5 et 3.3, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) sous irradiation à 365 nm

- *Mise en évidence de la contribution des HO.*

L'addition du T-BuOH (1% v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365nm du mélange ASP - Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g. L^{-1}) inhibe la réaction photochimique **figure III.63**.

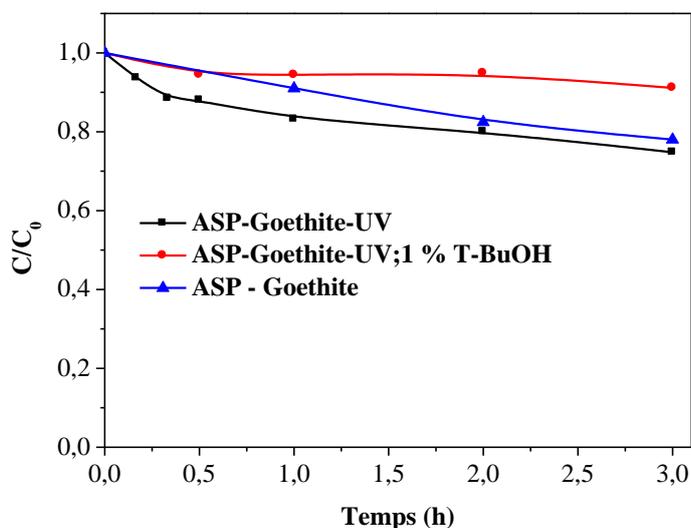


Figure III.63 Disparition de l'ASP dans le mélange ASP- Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - 1 g.L^{-1} , pH = 4.5, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) en absence de lumière et lors d'irradiation à 365 nm avec et sans T-BuOH

Cette inhibition bien qu'elle ne soit pas totale permet de mettre en évidence l'implication d'espèces radicalaires intervenant dans le processus. Ce résultat inattendu montre que le comportement photochimique de la Goethite dépend de la nature du polluant. En effet, le processus d'élimination serait la conjugaison de deux processus thermique et photochimique qui opèrent à des cadences distinctes.

Au niveau de notre laboratoire **Benacherine et al** ont montré que la cinétique de dégradation de l'AMX photoinduite par la Goethite est lente. Par ailleurs la comparaison du système avec le processus thermique indique que les deux phénomènes concomitants opérant dans ces conditions contribuent à l'élimination de l'AMX [1].

- *Influence de la nature du réacteur*

L'utilisation du réacteur R2 dans l'étude du comportement photochimique de l'aspirine permet de comparer dans ce cas l'évolution de la réaction quand une interaction est présente entre les constituants du mélange en absence de lumière.

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange reproduit sur la **figure III.64** est marquée par une disparition de la bande caractéristique du substrat associée à une augmentation du maximum d'absorption situé à 228 nm dévoilant une transformation du substrat différente de celle obtenue en utilisant le réacteur R1. Outre cela, la présence d'un point isobestique différent situé à 220 nm confirme ce fait.

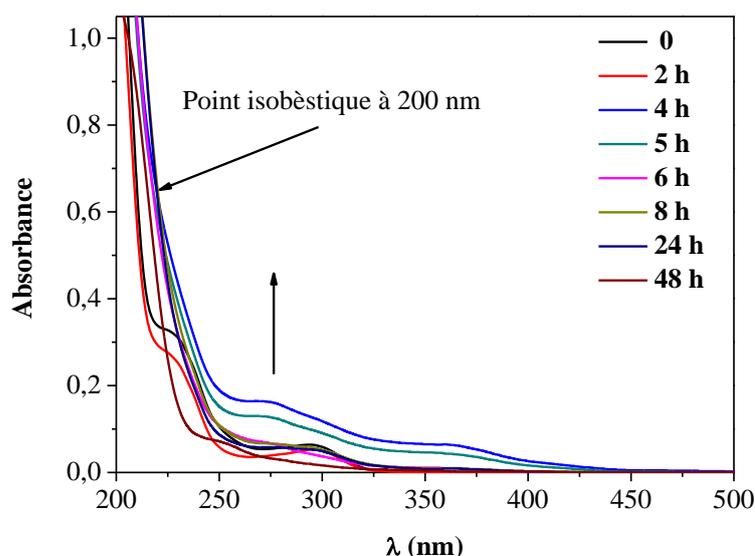


Figure III.64 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹-1 g.L⁻¹, pH = 4.5, T = 20 ± 1°C) sous irradiation (R2)

- *Etude cinétique*

L'aspect cinétique de la réaction photochimique a été également examiné en substituant le réacteur R1 par le réacteur R2. Sur les courbes reportant l'évolution de la concentration du substrat en fonction du temps d'irradiation on observe que les cinétiques ont des allures dissemblables où la disparition du substrat est rapide dans le réacteur R1 au début de la réaction puis cette tendance s'inverse au bout de 10h (Figure III.65 (a)). La nature des photoproduits

obtenus en utilisant les deux réacteurs serait à l'origine de cette différence. Cette hypothèse est bien supportée par l'évolution spectrale (point isobestique des deux spectres UV-visible)

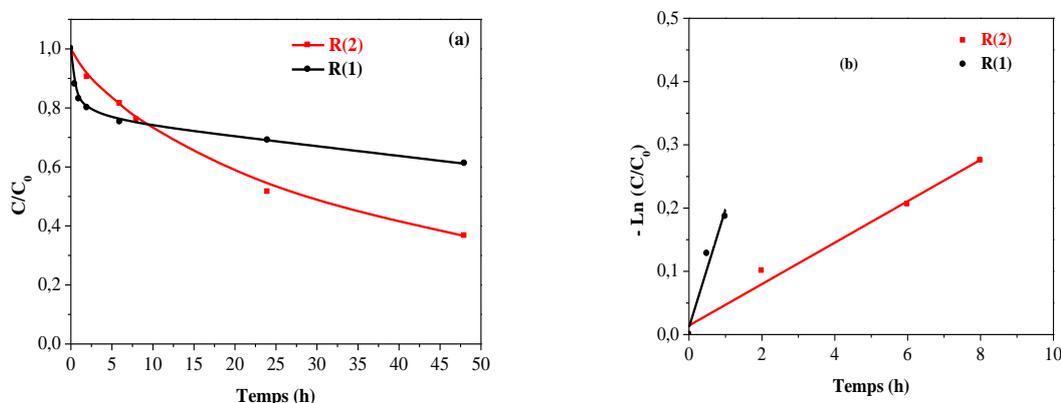


Figure III.65 (a) Comparaison des Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}-1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.5$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) par R1 et R2 (b) le tracé $-\ln(C/C_0)$ Pour les premières heures l'allure des courbes est exponentielle, le tracé $-\ln(C/C_0)$ figure III.65 (b) en fonction du temps d'irradiation où C_0 et C représentent les concentrations de l'ASP à $t = 0$ et à l'instant t respectivement, est bien linéaire avec des coefficients de corrélation égale à 0,984 et 0,995 pour R1 et R2 respectivement.

La cinétique de dégradation pour cette période de temps est de pseudo premier ordre, les constantes de vitesse apparente des réactions sont représentées dans le **tableau III.10**.

Tableau III.10. Constantes de vitesse et temps de demi-vie de l'ASP dans le système ASP-Goethite lors de l'irradiation par les dispositifs (R1) et R(2)

Dispositif d'irradiation	$K_{app} (\text{h}^{-1})$	R^2
(R1)	$0,186 \pm 0,040$	0,956
(R2)	$0,033 \pm 0,002$	0,984

Il est à savoir que la réaction est dépendante dans ce cas de la nature du flux photonique, le large spectre d'émission de la lampe du réacteur (R₂) et la nature du réacteur.

III.3.3 Activation de la Goethite par H₂O₂ et par l'acide oxalique

Nous avons constaté que sous irradiation à 365 nm, la vitesse de dégradation des PP dans le système simple est lente. En effet une disparition d'environ 30,5 et 38,9 % pour le PC et l'ASP respectivement est obtenue au bout de 48 heures. Pour accélérer la cinétique de disparition des substrats par la Goethite, nous avons introduit un activateur tel que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et l'acide oxalique (AOX). Ces activateurs permettent de générer une quantité supplémentaire des radicaux hydroxyle, par un mécanisme faisant intervenir un Fenton

hétérogène par la présence des ions ferreux. De plus, la coexistence de ces ions et le peroxyde dans la solution en absence de lumière va produire des OH^\bullet par la réaction de Fenton qui vont s'ajouter aux radicaux produits par like fenton en présence de lumière cf Chpitre I Eq (I.62-65).

Le couplage du rayonnement ultra-violet et l'oxyhydroxyde de Fe(III) avec les acides carboxyliques (AOX) donnera également le Like-photofenton qui améliore nettement l'efficacité du système précédent cf Chpitre I Eq. I.66-74).

Il y a lieu de mentionner que le choix de ces deux activateurs est justifié par le fait que ces derniers peuvent se trouver naturellement dans l'environnement.

III.3.3.1 Photodégradation des PP dans le système Substrat-Goethite - H_2O_2

Les résultats trouvés en absence de lumière montrent que le PC ne subit aucune oxydation en présence du peroxyde d'hydrogène. Des résultats similaires ont été observés pour l'ASP (taux d'élimination < à 5 % pendant 4 heures).

La réaction thermique du peroxyde d'hydrogène en présence de la Goethite montre que nos substrats ne subissent aucune oxydation pendant 4 heures.

- Cas du paracétamol

Etude par spectrophotométrie UV- Visible

Dans une expérience préliminaire, nous avons suivi la photolyse du PC dans le mélange PC- H_2O_2 dans une perspective de mise en évidence de la contribution de telle réaction dans le mélange réactionnel, une solution contenant du PC (10^{-4} M) en présence du peroxyde d'hydrogène $5 \cdot 10^{-3}$ M est soumise à une irradiation à 365 nm. Les résultats obtenus montrent que le PC ne subit aucune oxydation.

Le suivi de l'évolution du mélange PC-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M ; $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $5 \cdot 10^{-3}$ M) lors de l'irradiation à 365 nm par UV-visible a été reporté dans la **figure III.66**. Cette évolution est marquée par une diminution du maximum d'absorption situé à 243 nm nettement plus rapide que dans le système simple. Outre cela, la présence d'un point isobestique à 295 nm, différent de celui obtenu ultérieurement (236 nm), reflète l'existence d'une nouvelle transformation des constituants du mélange qui vient s'ajouter à celle observée dans le cas du système simple.

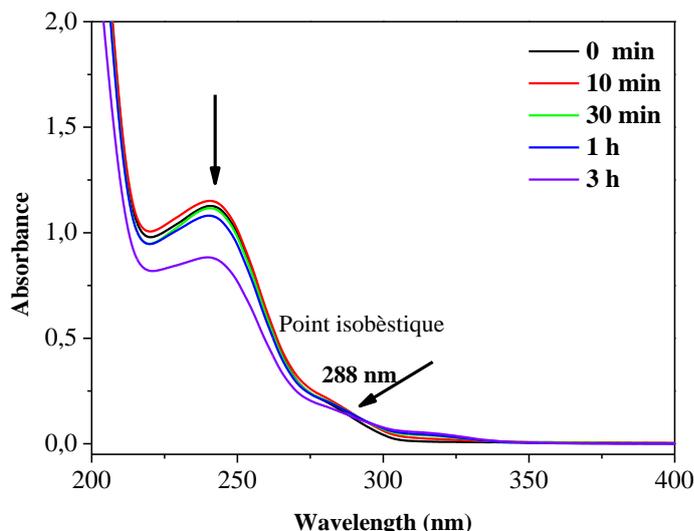


Figure III.66 Evolution du spectre UV-Visible du mélange PC-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M ; 1 g/L ; $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH libre 6.15, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) lors d'irradiation à 365 nm

Suivi de la disparition du PC par CLHP

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout du peroxyde d'hydrogène au système précédent améliore nettement la cinétique de la réaction photochimique. En effet une disparition de 45 % du PC est atteinte au bout de 3 heures alors qu'en son absence elle ne dépasse pas 7 % dans le même laps de temps (**figure III.67**).

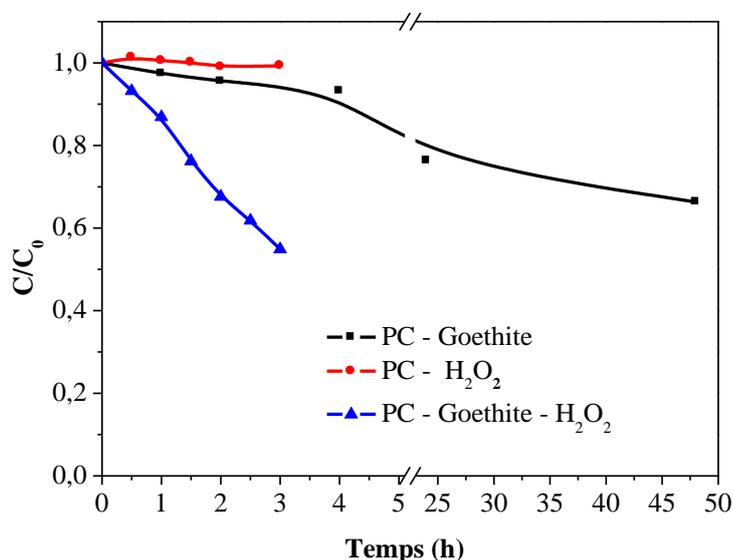


Figure III.67 Disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm des systèmes :

(■) PC – Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$ - 1g.L $^{-1}$, pH libre 6.8, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

(◆) PC – H_2O_2 (10^{-4} mol.L $^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, pH libre 5,4, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

(▲) PC – Goethite – H_2O_2 (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 1g L $^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, pH libre 6,15, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

L'examen du chromatogramme représenté sur la **figure III.68** révèle l'apparition de 4 nouveaux pics a $T_r = 1,89 ; 2,02 ; 6,19$ et $7,55$ min. La présence de ces sous-produits a été attribuée à la photo-décomposition du PC.

En comparant le système PC-Goethite et PC- Goethite- H_2O_2 il s'avère que ces intermédiaires ne sont pas identiques. Cette différence s'explique par des processus photochimique dépendant du système utilisé.

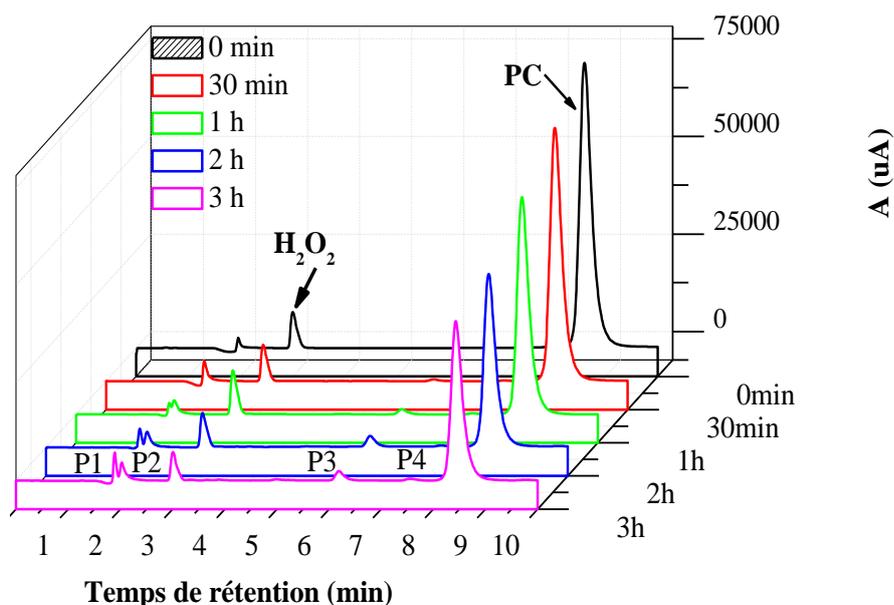


Figure III.68 Evolution du chromatogramme CLHP lors de l'irradiation à 365 nm du système PC – Goethite– H_2O_2 (10^{-4} mol.L $^{-1}$ – 1 g L $^{-1}$ – 5.10^{-3} mol.L $^{-1}$, pH libre 6.15, $T = 20\pm 1$ °C)

- **Influence du pH**

Pour optimiser le domaine de pH dans de tel système, nous avons modifié sa valeur par ajout d'acide perchlorique au mélange. Le choix du milieu acide n'est pas aléatoire vu que notre objectif était de confirmer l'efficacité du fenton connue optimale à pH=3. La **figure III.69** ne conteste pas ce fait vu que la cinétique de la réaction est nettement améliorée en milieu acide.

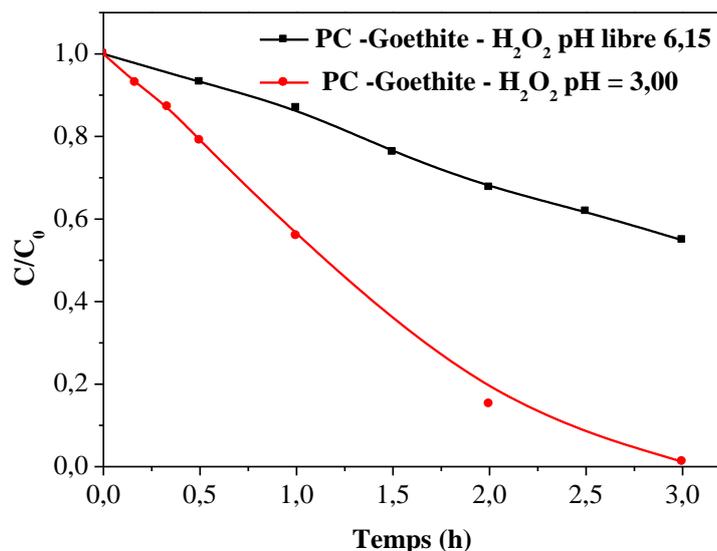


Figure III.69 Disparition du PC lors de l'irradiation à 365nm du système PC-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M - 1g.L⁻¹ - 5.10⁻³ M, pH = 3.00 et 6.15, T = 20±1°C)

Ce résultat est aussi conforté par le suivi de la formation du Fe(II) au cours de l'irradiation des mélanges par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline et qui montre une formation de cet élément plus importante à pH acide (3) (**figure III.70**).

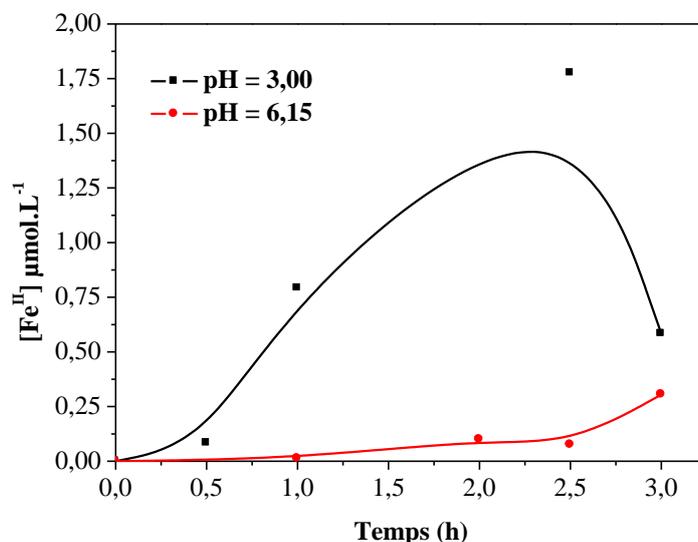


Figure III.70 Formation de Fe(II) dans le mélange PC-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M - 1g.L⁻¹ - 5.10⁻³ M, pH = 3.00 et 6.15, T = 20±1°C)

A pH acide les ions ferreux formés en solution à partir de la photodissolution de la Goethite, sont à l'origine de cette amélioration. Donc à cette valeur de pH on assiste à une dégradation du PC à la surface de la Goethite et en solution par la présence d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyle.

La **figure III.70** montre également que malgré la faible concentration en Fe(II) le Fenton hétérogène opère également à des pH neutres par le biais de la réaction en phase hétérogène :



- *Influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène*

La **figure III.71** montre l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations sur la cinétique de disparition du PC lors de l'irradiation à 365 nm.

En effet en augmentant la dose de H_2O_2 , la vitesse de disparition du substrat augmente jusqu'à atteindre une certaine valeur optimale de H_2O_2 estimée à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. *Wu et al* ont également trouvé que la dégradation de DMSO en présence de la Goethite a été considérablement améliorée en augmentant la quantité de H_2O_2 jusqu'à $2,9.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ [8].

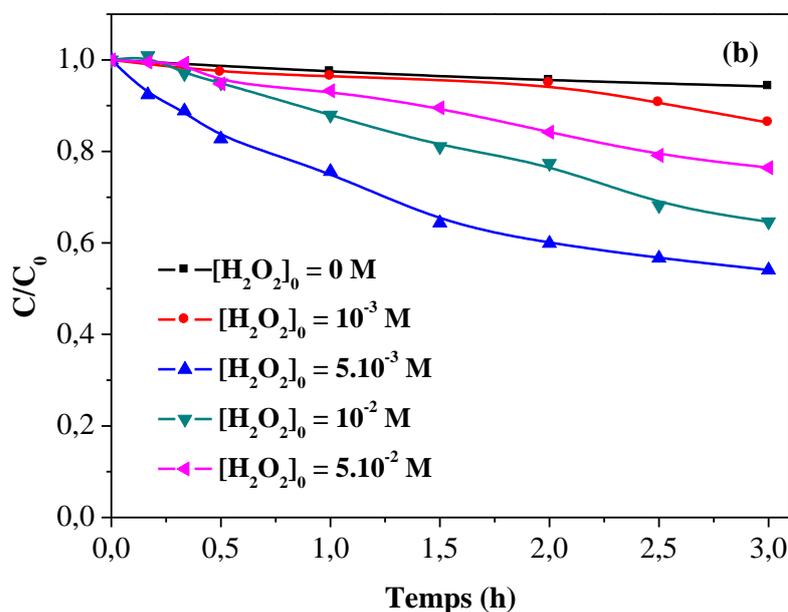
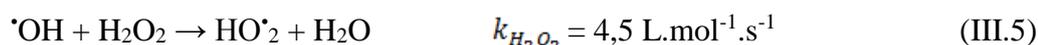


Figure III.71 Disparition du PC dans le système PC– Goethite– H_2O_2 ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 1 \text{ g.L}^{-1} - 0 < [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 7$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Pour la concentration la plus élevée en H_2O_2 ($5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), on a constaté un phénomène d'inhibition qui peut être expliqué, par l'effet piègeur de H_2O_2 vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$. En conséquence, les radicaux peroxydes formés selon les réactions (III.5) et (III.6) sont connus comme des espèces présentant une plus faible réactivité comparativement aux radicaux $\cdot\text{OH}$.



- *Mise en évidence de la contribution des radicaux $\cdot\text{OH}$:*

Dans le but d'étudier la participation des $\cdot\text{OH}$ dans le processus de photodégradation, une solution contenant le mélange PC – Goethite – H_2O_2 ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g L^{-1} , $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) a été irradiée en présence du T-BuOH pris à 1 % (v/v). L'addition du T-BuOH, utilisé comme piège à

radicaux hydroxyle inhibe la réaction photochimique (**figure III.72**). Cette inhibition bien qu'elle ne soit pas totale permet de mettre en évidence l'implication majoritaire d'espèces radicalaires intervenant dans le processus. Cette expérience confirme une fois de plus que le système simple ne fait pas intervenir ces radicaux OH et la réaction globale est en fait une alliance de deux processus photocatalytiques contribuant à la dégradation du substrat.

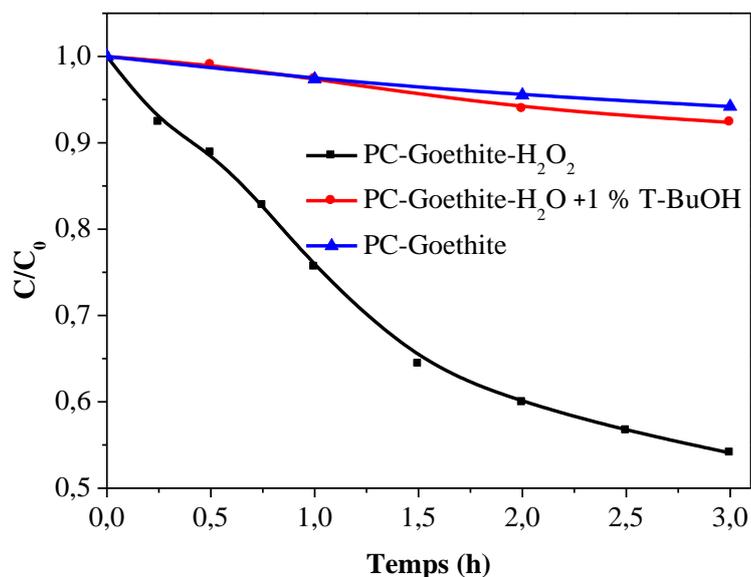


Figure III.72 Cinétique de photodégradation du PC dans les mélanges
 PC – Goethite – H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹ – 1 g.L⁻¹– 5.10^{-3} mol.L⁻¹, pH = 6.15)
 PC – Goethite – H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹ – 1 g.L⁻¹– 5.10^{-3} mol.L⁻¹, pH = 6.15) en présence du T-BuOH
 PC – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ – 1 g.L⁻¹, pH =6.8)

Par ailleurs pour trouver une corrélation entre le pourcentage du PC disparu et la quantité de radicaux présents dans le milieu, nous avons reporté sur la **figure III.73** les deux paramètres après 1,5 heures d'irradiation. Il ressort à travers ces courbes qu'un excès de peroxyde de H₂O₂ n'améliore pas la dégradation du substrat étant donné que les intermédiaires entrent en compétition à partir de 30 min d'irradiation.

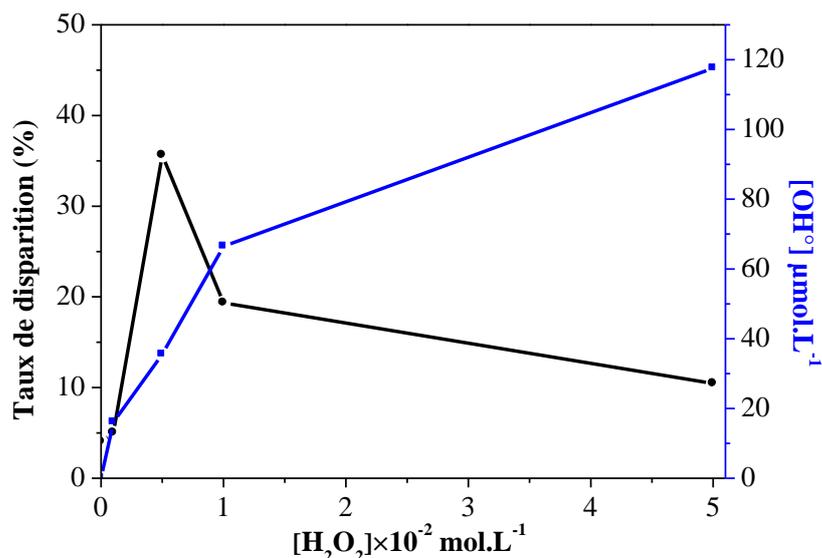


Figure III.73 Taux de disparition de PC (●) et photoproduction des radicaux hydroxyle (■) en fonction de la concentration de H₂O₂ après 1,5 h d’irradiation

- *Influence de la nature du réacteur*

Le deuxième système d’irradiation (R2) a été utilisé pour la phototransformation du PC pour mettre en évidence l’influence de la nature du réacteur sur la nature et la vitesse de photodégradation.

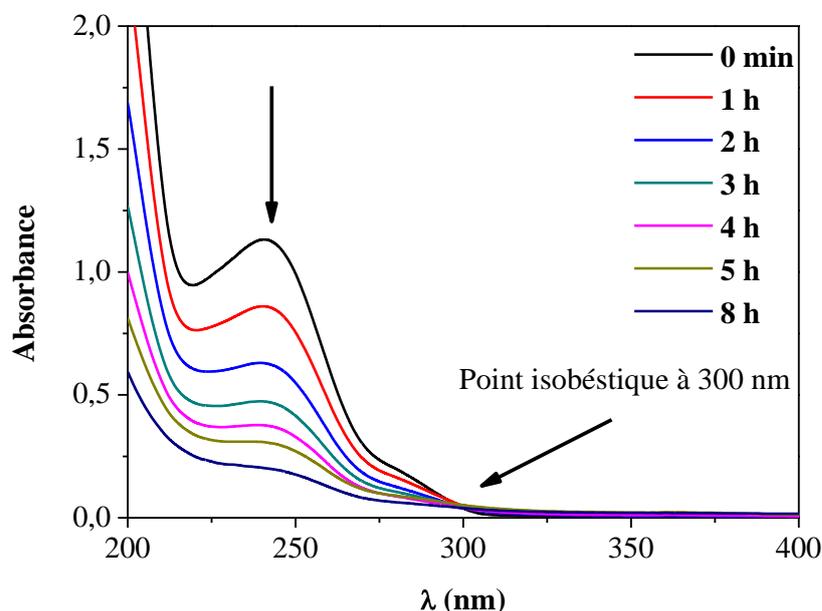


Figure III.74 Evolution du spectre d’absorption UV-Visible du mélange PC – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M – 1 g.L⁻¹ – 5.10⁻³ M, pH libre 6.15, T = 20 ± 1 °C) sous irradiation (R2)

Le spectre du mélange PC – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M – 1 g.L⁻¹ – 5.10⁻³ M) enregistré lors de l’irradiation montre une évolution spectrale très importante en fonction du temps (**figure III.74**). En effet, nous observons une diminution importante de la densité optique à 243 nm

correspondant à la transformation du PC. Outre cela, la présence d'un point isobestique situé à 300 nm qui est différent de celui trouvé dans le même système par le réacteur R1 (288 nm) traduit une modification des constituants par un mécanisme qui n'est pas tout à fait identique.

Etude Cinétique

La cinétique de disparition du PC dans le réacteur R2 est caractérisée par une allure similaire que celle observée pour R1 cependant elle se remarque plus rapide dès le début de la réaction et confirme encore l'efficacité du réacteur R2 la **figure III.75**.

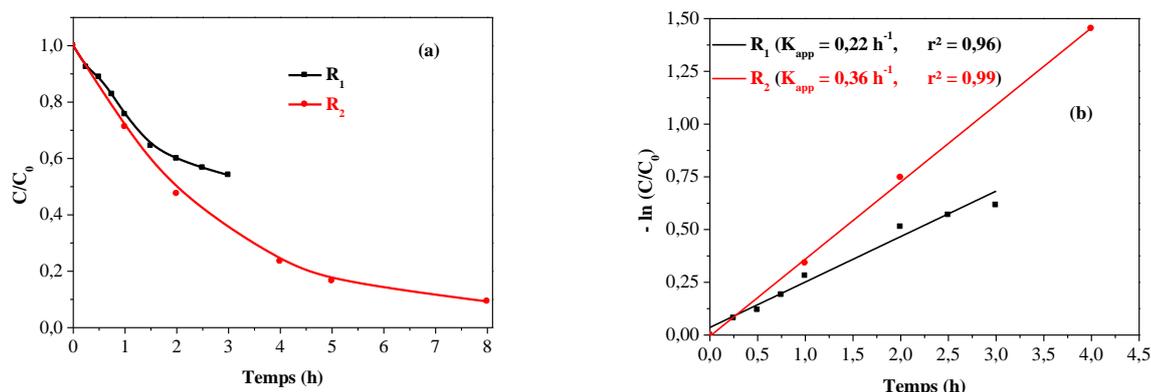


Figure III.75 (a) Cinétique de disparition du PC dans le mélange PC-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹-1 g.L⁻¹-5.10⁻³ mol.L⁻¹, pH libre 6.15, T = 20 ± 1°C) (b) le tracé -ln (C/C₀)

Le tracé -ln (C/C₀) sur la **figure III.75 (b)** en fonction du temps d'irradiation est bien linéaire. Le **Tableau III.11** présente les constantes apparentes de vitesse et les temps de demi-vie pour chaque réacteur.

Tableau III.11 Constantes de vitesses calculées pour les deux réacteurs

Réacteur	K _{app} (h ⁻¹)	R ²
R1	0,22	0,96
R2	0,36	0,99

Cas de l'ASP

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-H₂O₂ (10⁻⁴ M ; 5.10⁻³ M) à pH libre (3,56) lors de l'irradiation à 365 nm est présentée dans la **figure III.76**.

Les spectres UV-visible relevés montrent que l'ASP ne subit aucune oxydation. Cela est expliqué par l'intersection quasi nulle des spectres UV-visible de l'ASP et du peroxyde d'hydrogène avec le spectre d'émission de la lampe.

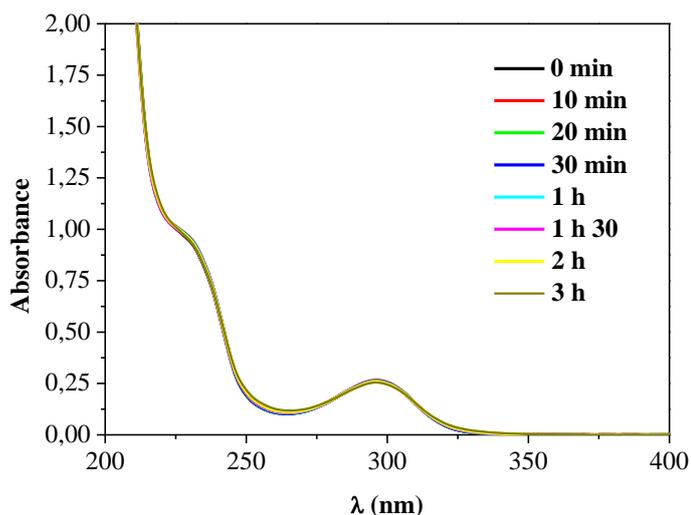


Figure III.76 Evolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-H₂O₂ (10^{-4} M- 5.10^{-3} M, pH libre 3.56, T = $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) lors d'irradiation à 365 nm

Par ailleurs le suivi de l'évolution des spectres UV-visible de l'ASP dans le système ASP-Goethite- H₂O₂ (10^{-4} M, 1 g.L⁻¹, 5.10^{-3} M) lors de l'irradiation à 365 nm (**figure III.77**) indique une diminution importante de l'absorbance à 228 nm et la formation de plusieurs points isobétiques à 246, 276, et à 317 nm montrent qu'une transformation s'est produite entre les différents constituants.

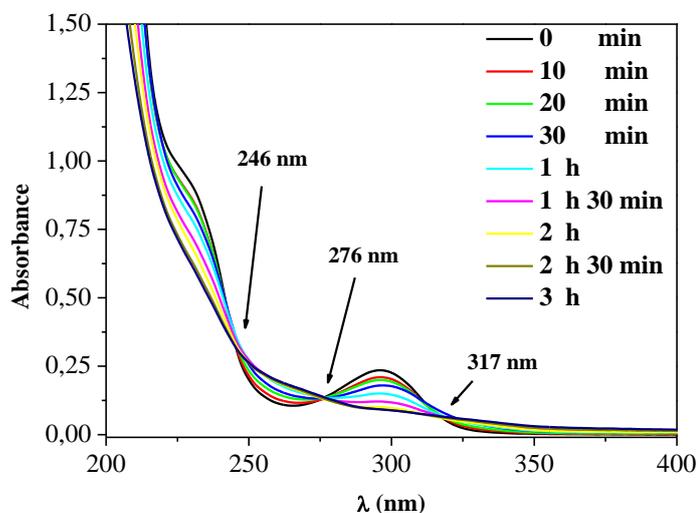


Figure III.77 Evolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} M-1 g.L⁻¹- 5.10^{-3} M, pH libre 4.65 T = $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) lors d'irradiation à 365 nm

En comparant les spectres UV-visible de l'ASP sous irradiation dans le système simple (point isobétique à 276 nm) et le système combiné, on observe l'apparition de deux autres points isobétique à 246 et 317 nm ce qui confirme une photodégradation fait appel à d'autres mécanismes en synergie améliorant la cadence d'élimination de ASP.

Cette disparition a été également quantifiée par CLHP. Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout du peroxyde d'hydrogène en présence de la Goethite améliore nettement la cinétique de la

réaction photochimique. En effet un taux de disparition de 78,8 % est obtenu au bout de 3 heures alors qu'il ne dépasse pas 33 % dans le système précédent (figure III.78).

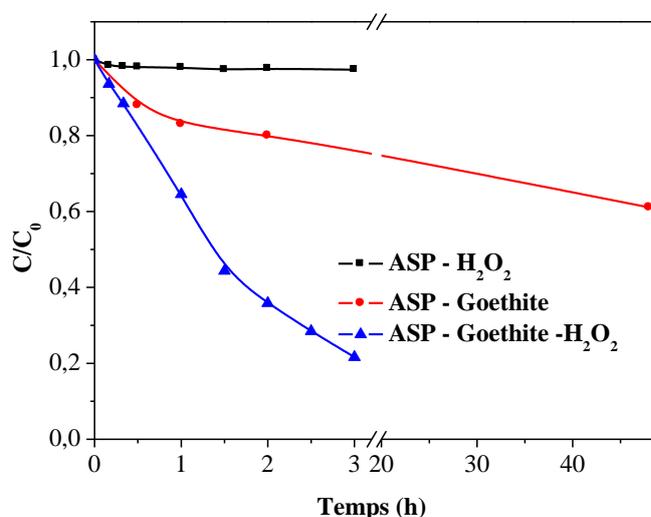


Figure III.78 Disparition de l'ASP lors de l'irradiation à 365 nm des systèmes :

- (■) ASP – H₂O₂ (10^{-4} M– 5.10^{-3} M, pH libre 3.56, T = 20 ± 1 °C)
- (●) ASP – Goethite (10^{-4} M– 1g L^{-1} , pH libre 4.50, T = 20 ± 1 °C)
- (▲) ASP – Goethite – H₂O₂ (10^{-4} M– 1g L^{-1} – 5.10^{-3} M, pH libre 4,65, T = 20 ± 1 °C)

- *Influence du pH*

Les mélanges ASP – Goethite – H₂O₂ (10^{-4} M, 1g L^{-1} , 5.10^{-3} M) ont été irradiés à 365 nm à différents pH (6,24 ; 3,65 et 3,00) en ajustant l'acidité de la solution par ajout de NaOH ou HClO₄. Il ressort à travers cette expérience que la diminution du pH du mélange de 6,24 à 3 accélère de manière notable la disparition de l'ASP figure III.79.

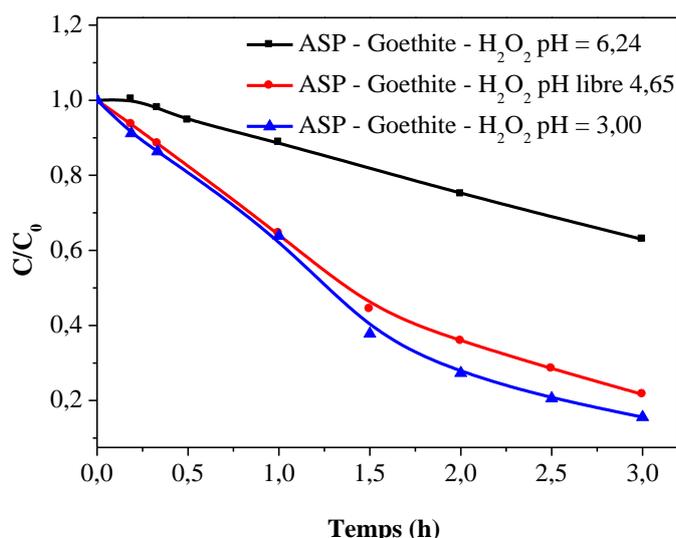


Figure III.79 Disparition de l'ASP lors de l'irradiation du système ASP-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} M– 1g.L^{-1} – 5.10^{-3} M, T = 20 ± 1 °C) à 365 nm et à différents pH

Des résultats similaires ont été obtenus lors d'une étude ultérieure de la transformation photocatalytique de l'Octylbenzène sulfonate de sodium par la Goethite en présence du peroxyde d'hydrogène **Mameri et al** [9]. Ce résultat est en accord avec la théorie qui stipule que le Fenton est optimal à pH voisin de 3. Par ailleurs il faut également signaler que le Fenton hétérogène contribue autant dans le processus même à des pH proches de la neutralité.

- **Influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène**

L'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène a été également étudié dans le cas de l'ASP. En effet, la **figure III.80** montre la cinétique de disparition de l'ASP lors de l'irradiation à 365 nm à différentes concentrations de H₂O₂. De la même façon que le PC l'augmentation de la dose de H₂O₂ amplifie la vitesse de dégradation de l'ASP. Par ailleurs dans ce cas on n'a pas observé d'inhibition quelle que soit la dose du H₂O₂. Les données expérimentales sont bien adaptées par une cinétique de pseudo-premier-ordre.

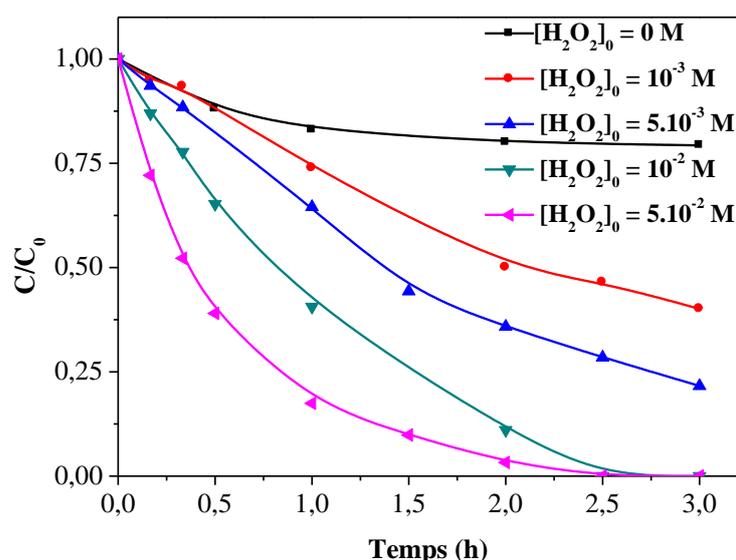


Figure III.80 Disparition de l'ASP dans le système ASP – Goethite–H₂O₂ (10⁻⁴ M - 1g.L⁻¹ - 0 < [H₂O₂] ≤ 5x10⁻² M, T = 20±1 °C)

Les constantes de vitesse apparentes (k_{app}) et les valeurs du pH initial du milieu réactionnel pour chaque concentration en peroxyde d'hydrogène sont enregistrées dans le **tableau III.12**.

Tableau III.12 : Constantes de vitesse apparentes, valeurs du pH initial et taux de disparition de l'ASP pour différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène

[H ₂ O ₂] (mol.L ⁻¹)	pH	K _{app} (h ⁻¹)	r ²	Taux de disparition (%) après 2 h
10 ⁻³	4,22	0,31337	0,993	50
5.10 ⁻³	4,12	0,49865	0,993	64
10 ⁻²	4,09	0,97219	0,984	89
5.10 ⁻²	4,06	1,84903	0,997	96

- Mise en évidence de la contribution des radicaux $\cdot\text{OH}$

Le mélange ASP – Goethite – H_2O_2 (10^{-4} M, 1 g L^{-1} , 5.10^{-3} M) a été irradié en présence du T-BuOH utilisé comme piège à radicaux hydroxyle pris à 1 % (v/v). L'addition du T-BuOH inhibe la réaction photochimique (**figure III.81**). Cette inhibition permet de mettre en évidence une fois de plus l'implication d'espèces radicalaires intervenant dans le processus.

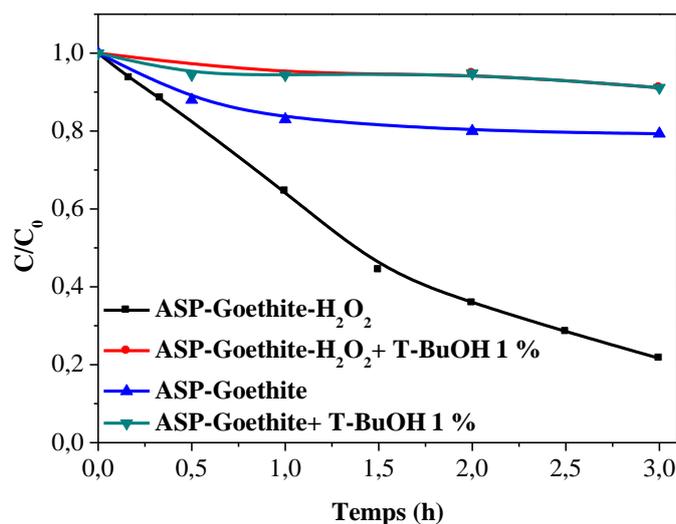


Figure III.81 Cinétiques de disparition de l'ASP dans les systèmes :
 ASP – Goethite – H_2O_2 (10^{-4} mol.L⁻¹ – 1 g.L^{-1} – 5.10^{-3} mol.L⁻¹, pH = 4.65, T° = 20±1°C)
 ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ – 1 g.L^{-1} , pH 4.5, T° = 20±1°C)
 avec et sans T-BuOH

Ces espèces contribuent de manière intégrale dans la dégradation de l'ASP. **Liou et al** ont proposé un mécanisme de photodégradation via la photoexcitation du complexe Goethite- H_2O_2 qui peut produire des radicaux $\text{HO}\cdot$ de divers composés aromatiques dans le système Goethite- H_2O_2 (Cf Chapitre I eq (I-4) [10]. Cependant ce mécanisme n'est pas l'unique car la molécule par sa fonction acide carboxylique peut également concourir le H_2O_2 dans l'établissement de complexe de surface déjà décrit dans la partie thermique. Ces complexes ont aussi la capacité de reproduire une réaction de Fenton homogène et hétérogène.

Le suivi de la photogénération des radicaux $\cdot\text{OH}$ au cours de l'irradiation du système Goethite- H_2O_2 -UV a été réalisé en utilisant la méthode du benzène [11] (**figure III.82**). Pour ce fait nous avons introduit dans le mélange Goethite- H_2O_2 contenant différentes concentrations de H_2O_2 (10^{-3} – 5.10^{-2} mol.L⁻¹) du benzène dont la concentration est de 7.10^{-3} mol.L⁻¹. Lors de l'irradiation à 365 nm, les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont quantifiés par la quantité de phénol obtenu par

oxydation du benzène par ces radicaux sachant que la réaction de substitution est prédominante avec $K = 7,75 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [12].

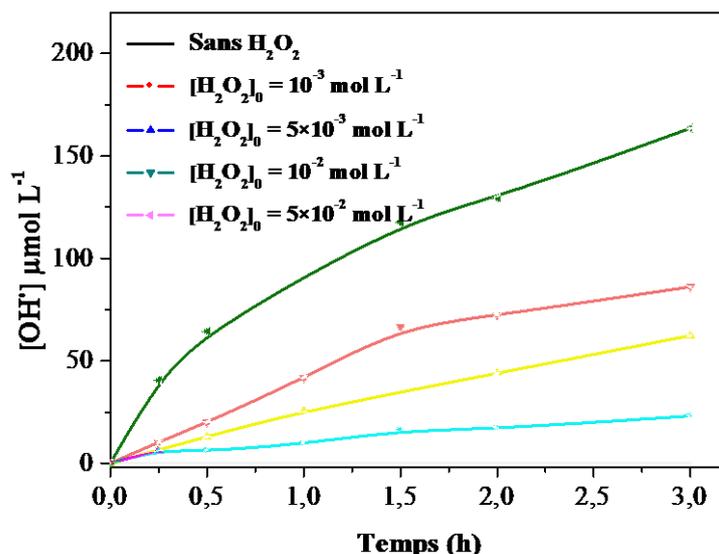


Figure III.82 Formation des radicaux $^\cdot\text{OH}$ dans le système Goethite- H_2O_2 -UV à 365 nm ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0 \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH libre, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ \text{C}$)

Les résultats obtenus (**figure III.82**) montrent une formation progressive des radicaux $^\cdot\text{OH}$ au cours du temps d'irradiation et que la quantité formée est étroitement liée à la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène.

- *Influence de la nature du réacteur*

Comme dans le cas du PC, le deuxième système d'irradiation (R2) a été utilisé pour mettre en évidence l'influence de la nature du réacteur sur la vitesse de photodégradation de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite- H_2O_2 (10^{-4} M , $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH libre = 4,65).

Sur la **figure IV.83(a)** décrivant l'évolution de la concentration de l'ASP (10^{-4} M) en fonction du temps d'irradiation, on observe au début une cinétique ayant une allure presque identique pour les deux réacteurs mais pour des temps plus long un écart a été observé ou R2 semble être le plus efficace. Cela est attribué à la compétition du substrat avec les photoproduits.

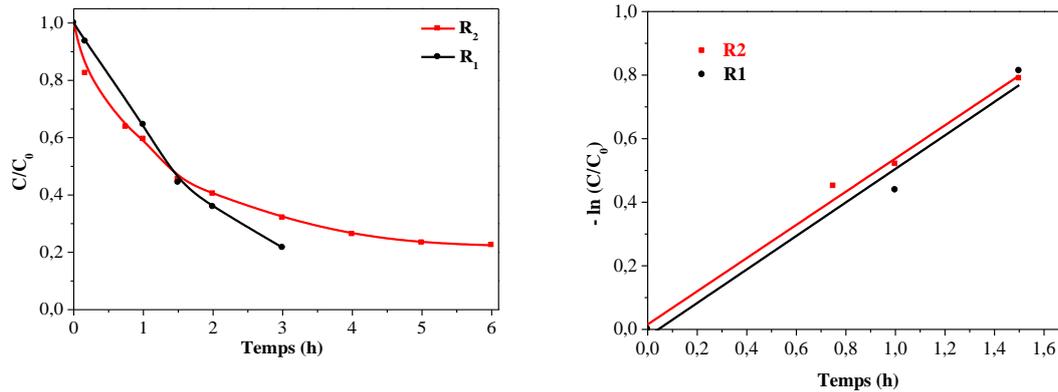


Figure IV.83 (a) Cinétique de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M-1 g.L⁻¹-5.10⁻³ M, pH = 4.65, T° = 20±1°C) (b) Linéarisation de la première phase

D'après le tracé de la **figure IV.83 (a)**, la photodégradation de l'ASP suit une cinétique de pseudo premier ordre, principalement dans des temps inférieurs à 2 heures au cours desquelles 60 % de l'ASP est dégradé, avec une constante de vitesse apparente de réaction de 0,527 h⁻¹ (R² = 0,98) et un temps de demi-vie de 1,36 h. Cependant pour des temps d'irradiation supérieurs à 2 h, l'écart est assez important à la linéarité. Celui-ci pourrait résulter d'une concurrence au processus d'adsorption à la surface du catalyseur entre le substrat et les photoproduits de dégradation.

Par ailleurs l'analyse de la courbe (**figure IV.83(b)**), il ressort que la vitesse de la réaction de dégradation photochimique de l'ASP est la même pour les deux réacteurs dans la première heure.

Cette tendance est confirmée par les valeurs des constantes de dégradation déterminées à partir des pentes des différentes droites, et par le temps de demi-vie ($t_{1/2}$), calculé pour chaque expérience à partir de la loi cinétique du premier ordre.

Nous avons reporté dans le **tableau III.13**, les valeurs des paramètres cinétiques relatives aux données expérimentales obtenues des deux expériences.

Il s'agit des constantes apparentes de dégradation, l'ordre de la réaction (n), les temps de demi-vie et les coefficients de détermination.

Tableau III.13 Paramètres cinétiques de la dégradation de l'ASP : ordre de réaction (n), coefficient de détermination (r²), temps de demi-vie ($t_{1/2}$), constante cinétique (k_{app})

Système	n	r ²	t _{1/2} (h)	k _{app} (h ⁻¹)
ASP-Goethite-H ₂ O ₂				
R2	1	0,98	1,36	0,527
R1	1	0,97	1,36	0,522

III.3.3.2 Photodégradation des PP dans le système Substrat–Goethite–acide carboxyliques

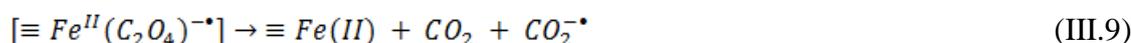
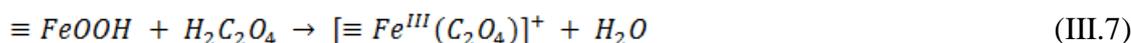
Les acides carboxyliques sont connus par leur capacité de solubiliser le fer et d'autres oxydes métalliques dans l'environnement. De plus leur aptitude à former des complexes stables avec le Fe(III) voir même des chélates [13]. Actuellement les complexes organiques du Fe(III) font l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu des propriétés photochimiques du Fe(III) qui leur confèrent une part très importante dans la capacité photooxydante des milieux aquatiques. Il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que le système (oxydes de fer – acide carboxylique–UV) est impliqué dans la dégradation des polluants organique en solution aqueuse [14-16].

Les acides organiques choisis dans cette étude comprenaient quatre composés aliphatiques dont les caractéristiques sont regroupées dans le **tableau III.14** [17].

Tableau III.14 Structures, acidités et constantes de formation des complexes de Fe

Acide	Valeur du pKa		Complexe de Fe (Log k_f) k_f : Constante de formation
	1	2	
Formique HCOOH	3,74	-	-
Acétique CH₃COOH	4,7	-	FeL(3,2), FeL ₂ (6,2), FeL ₃ (8)
Oxalique HOCCOOH	1,2	3,7	FeL(7,5), FeL ₂ (13,6), FeL ₃ (18,5), FeHL(5,7)
Maléique HOCC=CCOOH	3,03	4,44	-

Dans l'environnement aquatique, le fer en présence de l'AOX et de la lumière solaire peuvent créer le photo-Fenton. Ce dernier opère en phase homogène si le fer est dissout ou en phase hétérogène si le fer est sous la forme solide. Dans les deux cas la formation du complexe Fe (III)–oxalate a été mis en évidence par plusieurs auteurs (Eq. III.7). Sous irradiation UV, ces complexes peuvent être excités et transformés en complexes Fe(II)–oxalate (Eq III.8) puis selon une séquence de réaction décrite ci-dessous on assiste à la formation de radicaux oxydants qui sont les initiateurs de l'oxydation de polluants organiques qui se soldent à la fin par une minéralisation.





Optimisation des acides carboxyliques

Pour étudier l'activité photocatalytique des différents acides carboxyliques nous avons irradié à 365 nm les mélanges Substrat-Goethite-acide carboxylique (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹) à pH naturel. La concentration en acide carboxylique prise est de $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, cette concentration a été optimisée au sein du notre laboratoire (LSTE) lors d'une étude ultérieure. Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions d'irradiation, de température et d'agitation.

Comme on l'a vu dans le **Chapitre III.2**, en absence d'irradiation aucune transformation de des substrats dans ce mélange n'a été observé.

- Cas du PC

Lors de l'irradiation des mélanges Substrat-Goethite-acide carboxylique (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) à 365nm. Nous avons choisi le PC car il n'a présenté aucune interaction en absence de lumière. Les cinétiques de photodégradation du PC obtenues à la fin de ces expériences sont présentées sur la **figure III.84**.

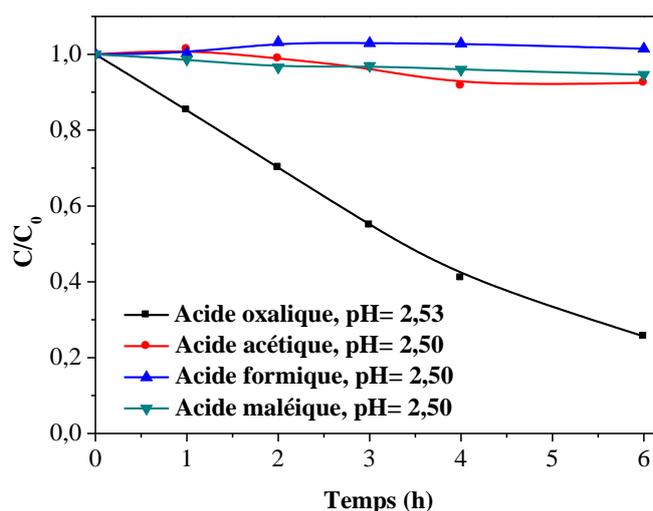


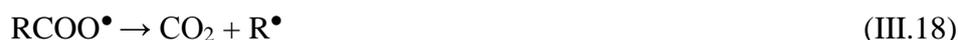
Figure III.84 Influence des acides carboxyliques ($5 \cdot 10^{-4}$ M) sur la cinétique de disparition du PC (10^{-4} M) en présence d'une suspension de Goethite (1 g.L⁻¹) à 365 nm (pH imposé par les acide, T° = 20±1°C)

Comme il peut être constaté, l'AOX donne la meilleure élimination par rapport aux acides carboxyliques utilisés. Cette efficacité semble être liée à leur capacité à former des complexes de Fe(III).

D'après la littérature, la photolyse de ces complexes contribue significativement à la génération des radicaux hydroxyles qui réagissent par la suite d'une façon non sélective avec tous les polluants organiques.

Dans le cas de la dissolution des oxydes de fer induite par la lumière, l'oxalate se distingue par son double rôle dans le processus photocatalytique. En effet il agit à la fois comme un donneur d'électron et comme un complexant de surface qui favorise le détachement des centres métalliques de la surface. Suivant l'intensité de la lumière et l'énergie des photons, différentes réactions peuvent se produire :

- Une photolyse des complexes Fe(III)-oxalate en solution.



Le **tableau III.15** présente les valeurs des rendements quantiques de formation du Fe(II) mesurées à 365 nm pour des complexes formés entre le Fe(III) et différents acides carboxyliques aliphatiques.

Tableau III.15 : Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques] [18].

Acides organique	ϕ : Fe(II) à 365 nm
Acide formique	0,05-0,55
Acide maléique	0,2-0,29
Acide oxalique	1,0-1,2
Acide tartrique	1.1
Acide malonique	0.026
Acide malique	0.510
Acide citrique	0.589

Le rendement quantique de formation du Fe(II) explique en partie l'efficacité du complexe Fe(III)-Acide carboxylique car la formation du peroxyde d'hydrogène dans le processus catalytique est aussi primordiale (cf eqIII.6).

- Formation du Fe (II)

Le Fe(II) provenant de la photoréduction des complexes Fe(III)-carboxylate a été suivi lors de l'irradiation des mélanges par dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline.

D'après la **figure III.85** on peut observer que la concentration du Fe(II) dissout dépend fortement de la nature des acides utilisés. En effet, elle croît dans le sens : acide acétique < acide

formique < acide maléique < acide oxalique. Ceci est en bon accord avec les rendements quantiques cités dans **tableau I.9**.

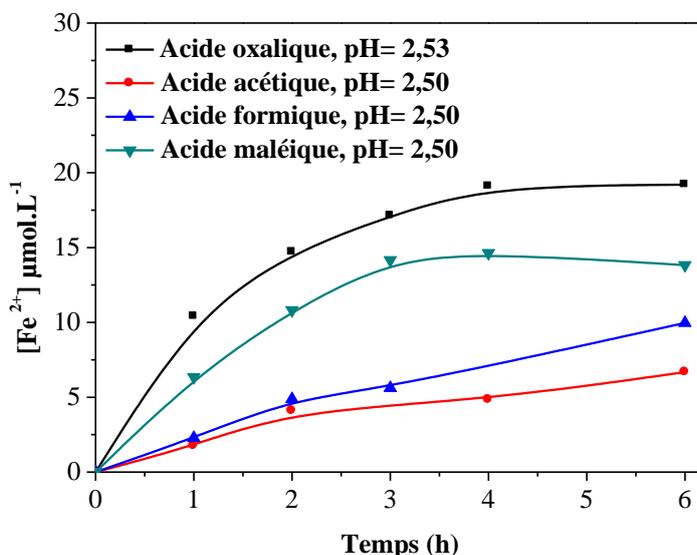


Figure III.85 Influence des acides carboxyliques ($5 \cdot 10^{-4}$ M) sur la formation de Fe(II) en présence de la Goethite ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{PC}]_0 = 10^{-4}$ M (pH imposé par les acide, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ \text{C}$)

La photodissolution de la Goethite a été provoquée surtout en utilisant l'AOX où la concentration du Fe^{2+} augmente au fur et à mesure que la réaction évolue jusqu'à atteindre un maximum de $19 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au bout de 4 heures puis reste constante alors que la dégradation du PC continue. En présence de l'acide maléique, la formation de Fe(II) atteint des niveaux significatifs ($14,6 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au bout de 4 heures) mais la dégradation du PC n'a pas eu lieu. On peut conclure que la formation de Fe^{2+} n'est pas le seul facteur principal de l'augmentation du taux de photodégradation du PC en présence de la Goethite.

Les acides carboxyliques étudiés peuvent être classés en trois groupes selon :

- Acides aptes à former des complexes de Fe(III)-carboxylates photoactifs
- Acides aptes à former des complexes de Fe(III)-carboxylates inactifs photochimiquement
- Acides qui ne forment pas de complexes avec le Fe(III)

Selon la littérature l'acide acétique et l'acide maléique ne forment pas de complexe avec le Fe(III), par contre le complexe Fe(III)-formiate n'absorbe pas dans l'UV-proche donc aucune activité photocatalytique n'a été observée. Seul le Fe(III)-oxalate qui présente une activité photocatalytique [18]. Il convient de noter que la quantité de Fe(II) obtenue en phase homogène peut aussi provenir d'un phénomène de solubilisation de Goethite par diminution de pH qui est voisin dans la majorité des cas de 2,5.

Nous avons observé que l'AOX dans nos conditions expérimentales est le plus efficace parmi les acides étudiés, ce qui nous a amené à réaliser une étude paramétrique sur la dégradation photocatalytique des PP en présence de la Goethite et de cet acide.

Photodégradation du PC dans le système PC-Goethite-AOX

Comme dans le cas du peroxyde d'hydrogène, une expérience préliminaire était nécessaire où une solution contenant du PC (10^{-4} M) en présence de AOX 5.10^{-4} M et à pH libre = 3 est soumise à une irradiation à 365 nm dans une perspective de mise en évidence de la contribution de telle réaction dans le mélange réactionnel,

La **figure III.86** montre l'évolution du mélange PC- AOX (10^{-4} M, 5.10^{-4} M) sous irradiation à 365 nm

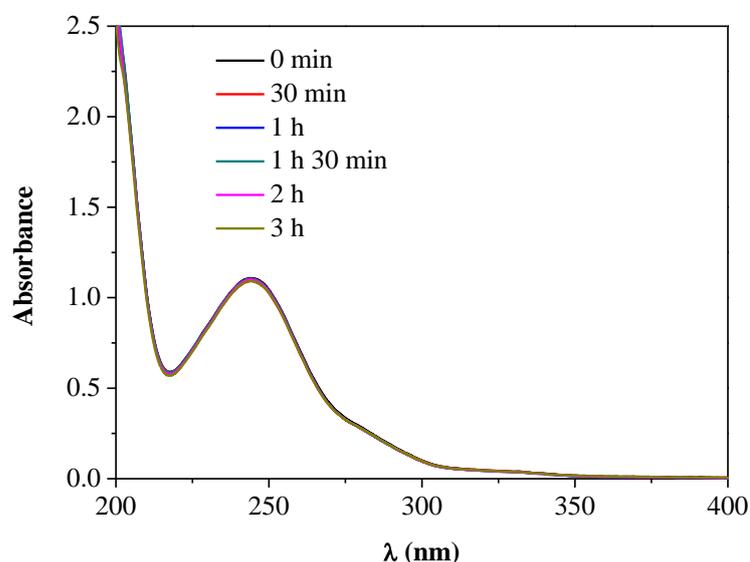


Figure III.86 Evolution spectrale du PC dans le mélange (PC- AOX) (10^{-4} M – 5.10^{-4} M, pH libre 2.5, $T = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$) lors de la photolyse directe à 365 nm

Il apparaît que l'apport de la photolyse à 365 nm au bout de 3 heures de réaction est insignifiant, ceci est expliqué par le recouvrement quasi nul entre les spectres d'absorption du mélange (PC-AOX) et celui de l'émission de la lampe à 365 nm.

Cependant le suivi du mélange PC-Goethite-AOX montre que l'élimination du PC est nettement améliorée par rapport au système PC-Goethite **figure III.87**.

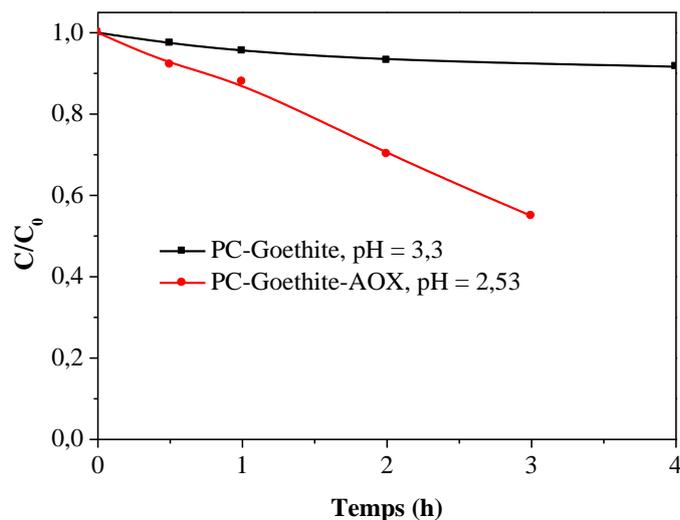


Figure III.87 Cinétique de disparition du PC dans le système :
 PC-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , pH libre 3.30, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)
 PC-Goethite-AOX (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , $5 \cdot 10^{-4}$ M, pH libre 2.53, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

- *Influence de la concentration initiale de l'AOX*

Pour optimiser le système PC-Goethite –AOX, différentes concentrations de cet acide ont été étudiées en tenant constants les concentrations du PC (10^{-4} M) et de la Goethite (1 g.L^{-1}).

Les expériences se sont déroulées au pH imposé par la concentration de l'acide dans le milieu. Les résultats expérimentaux reportés dans la **figure III.88** font ressortir que la meilleure efficacité est obtenue à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

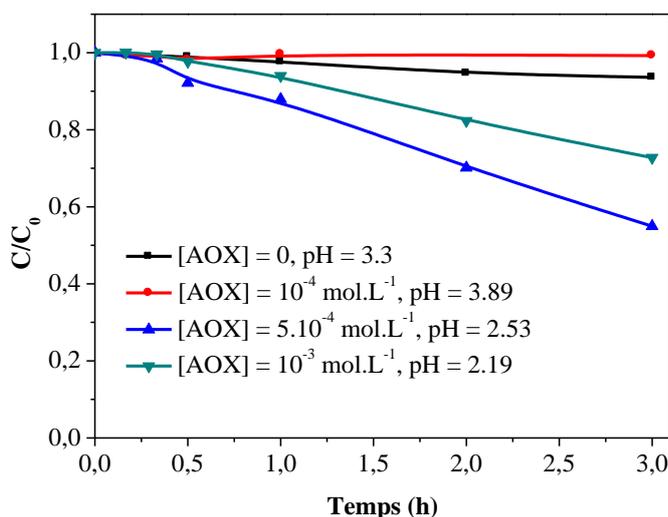


Figure III.88 Influence de la concentration de l'AOX sur la cinétique de disparition du PC ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de la Goethite (1 g.L^{-1}) et à différentes concentrations en AOX (10^{-4} – 10^{-3} M, pH imposé par l'acide, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Les vitesses initiales déduites des courbes de la **figure III.88** ainsi que les taux d'élimination en fonction du pH initial du milieu sont enregistrées dans le **tableau III.16**.

Tableau III.16 Vitesses initiales et taux d'élimination à $t = 3$ h dans les systèmes (PC-Goethite-AOX), $[PC]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

[AOX] ₀ mol.L ⁻¹	PC-Goethite-AOX			
	0	10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	10 ⁻³
pH	3,3	3,89	2,53	2,19
v ₀ (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)	4,80.10 ⁻⁶	3,84.10 ⁻⁶	11,93.10 ⁻⁶	9,71.10 ⁻⁶
Taux d'élimination après 3 h d'irr (%)	7,6	1,0	34,0	27,0

- *Formation du Fe(II)*

Au cours du processus photochimique, la formation du Fe(II) provenant de la photodissolution de la Goethite en présence d'AOX a été suivie et montre que les cinétiques de formation ont la même allure **figure III.89**. Elles sont caractérisées par une augmentation rapide de la concentration des ions Fe²⁺ qui tend vers une stabilisation au-delà de 3heures. Il ressort également que la plus forte concentration est obtenue à la plus forte dose d'acide introduit.

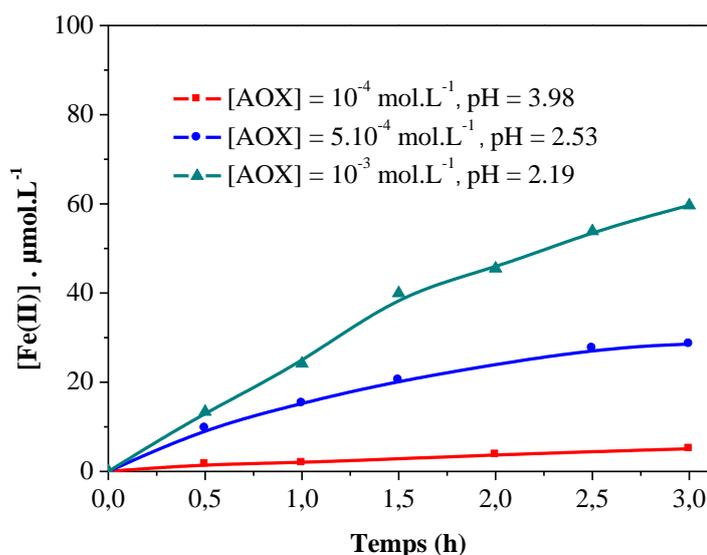


Figure III.89 Formation du Fe(II) lors de l'irradiation des mélanges PC-Goethite en présence de différentes concentrations en AOX (10⁻⁴–10⁻³ M, pH imposé par l'acide, T° = 20±1°C)

- *Formation du peroxyde d'hydrogène*

Le peroxyde d'hydrogène peut être produit au cours du processus photochimique par la réaction entre les radicaux HO₂[•] (Eq IV.6) et par la réaction des radicaux O₂^{•-}/HO₂[•] en présence de Fe²⁺ selon l'équation (Eq IV.7). En conséquence, la réaction de Fenton classique peut avoir lieu.

Le suivi de la formation de H₂O₂ lors de l'irradiation du mélange Goethite-AOX (1g.L⁻¹, 5.10⁻⁴ M) a été accomplie par dosage au tétrachlorure de Titane.

La **figure III.90** montre que la formation de l' H_2O_2 est plus rapide en début d'irradiation et atteint un maximum au bout d'une heure puis diminue au fur et à mesure que la réaction évolue. La formation de H_2O_2 dépend essentiellement de la dose initiale de l'AOX.

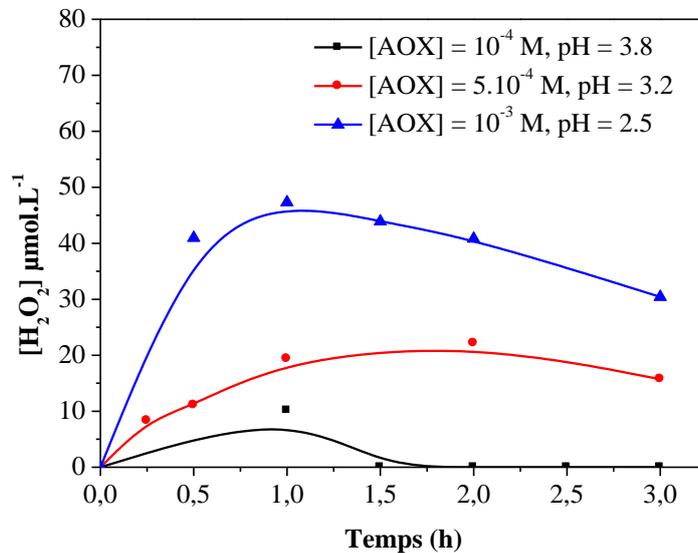


Figure III.90 Formation de l' H_2O_2 dans le mélange Goethite- AOX pour différentes concentrations d'AOX ($1\text{g.L}^{-1}-10^{-4}-10^{-3}\text{ M}$, pH imposé par l'acide, $T^\circ = 20\pm 1^\circ\text{C}$)

- *Dosage des radicaux $\cdot\text{OH}$*

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ ont été également mis en évidence dans le système AOX-Goethite-UV ($10^{-4}-10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$; 1g.L^{-1}) à pH libre en utilisant le benzène ($7.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$) comme piège de ces radicaux (**figure III.91**). Il ressort à travers les résultats obtenus que la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ augmente au fur et à mesure que la réaction évolue. Par ailleurs la concentration obtenue dépend essentiellement de la dose initiale de l'AOX.

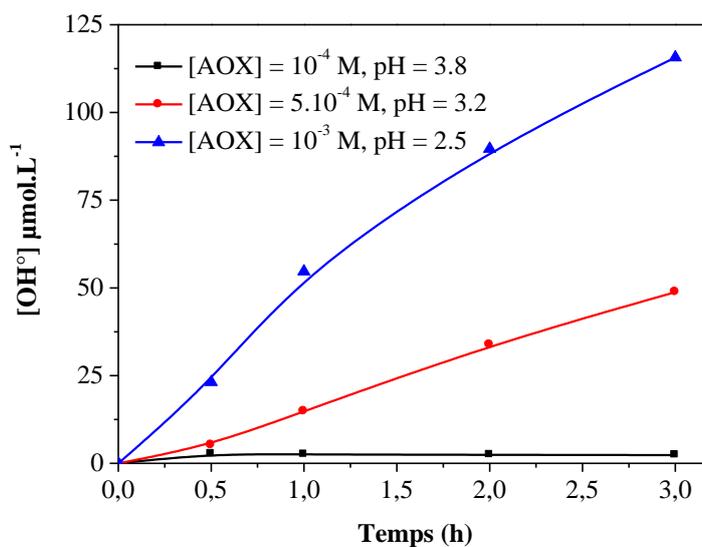


Figure III.91 Formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le système Goethite- AOX -UV (1g.L^{-1} , $10^{-4}-10^{-3}\text{ M}$, pH imposé par l'acide, $T^\circ = 20\pm 1^\circ\text{C}$)

Il convient de mentionner que dans le système PC-Goethite-AOX, la dose optimale est 5.10^{-4} M en AOX. Au-delà un phénomène d'inhibition a été constaté. Ceci est expliqué par le fait qu'à forte concentration d'AOX, la photolyse des complexes(Fe(III)-AOX) formés à la surface va générer des intermédiaires organiques qui consomment aussi les radicaux actifs et la concurrence est d'autant plus accentuée dans les solutions concentrées.

Photodégradation de ASP dans le système ASP-Goethite-AOX

Comme dans le cas du PC une expérience préliminaire a été entreprise pour vérifier dans quelle mesure la photolyse de l'aspirine en présence de l'AOX contribue à la dégradation du substrat dans nos conditions expérimentales. Comme on le voit sur la **figure III.92**, le substrat ne montre aucune disparition sous irradiation directe pour la longueur d'onde étudiée. On peut donc conclure que l'apport de la photolyse directe est insignifiant en raison du recouvrement quasi nul du spectre d'absorption du mélange (ASP- AOX) et du spectre d'émission de la lampe étudiée.

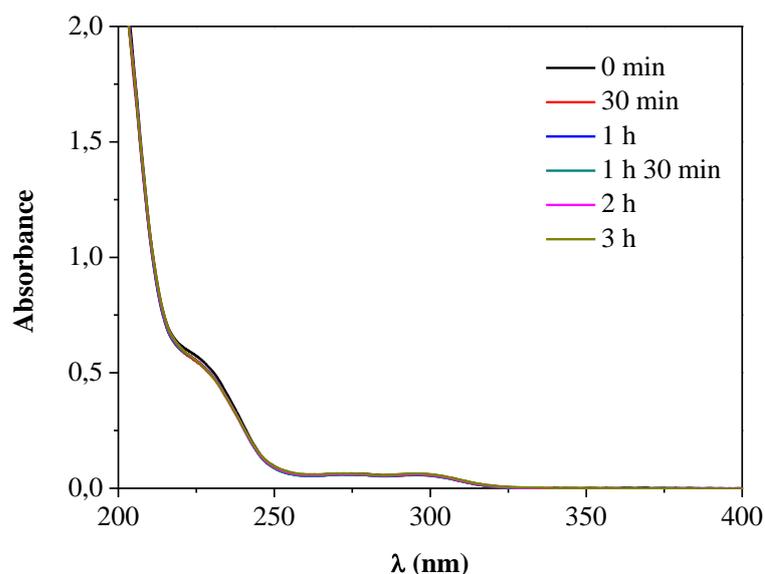


Figure III.92 Evolution spectrale de l'ASP dans le mélange (ASP - AOX) (10^{-4} M – 5.10^{-4} M, pH = 2.9, $T^\circ = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) lors de la photolyse directe à 365 nm

Nous avons suivi l'évolution de la concentration d'ASP dans le système ASP-Goethite -AOX (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g L^{-1} , 5.10^{-4} mol⁻¹) à 365 nm et à pH libre **figure III.93**.

Il ressort des cinétiques de disparition que la présence d'AOX inhibe la réaction photochimique au début de la réaction puis une amélioration devient appréciable après 1.5h.

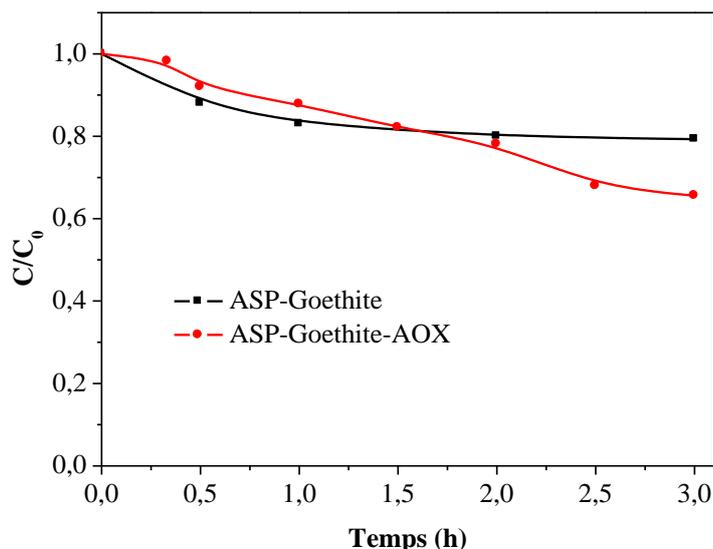


Figure III.93 Disparition de l'ASP lors de l'irradiation à 365 nm dans le système ASP – Goethite (10^{-4} M– 1 g L^{-1} , pH = 4.5, T = 20 ± 1 °C) et ASP – Goethite –AOX (10^{-4} M– 1 g L^{-1} – 5.10^{-4} M, pH = 2.48)

Cette inhibition peut être expliquée par une compétition de complexation de l'ASP et OXA à la surface de la Goethite vu que l'ASP comporte dans sa structure une fonction acide carboxylique. Rappelons que dans le cas du PC cette inhibition n'a pas eu lieu.

Dans la seconde phase l'amélioration du rendement de la réaction par rapport à la photocatalyse par la Goethite seule a été observée. En effet une disparition de 35 % d'ASP est atteinte au bout de 3 heures en présence de AOX alors qu'en son absence elle ne dépasse pas 20 %.

- Influence de la concentration initiale de l'AOX

La phototransformation de l'ASP par le système ASP – Goethite – AOX a été réalisée avec une concentration initiale du mélange ASP – Goethite (10^{-4} M, 1 g L^{-1}) et des concentrations en AOX allant de 10^{-4} M à 10^{-3} M sans ajustement du pH (**figure III.94**).

Les résultats expérimentaux reportés dans la **figure III.94** permettent de comparer les courbes de disparition du substrat à différentes concentrations d'AOX. Il apparaît donc, que la meilleure efficacité est obtenue pour une concentration initiale d'AOX de $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$.

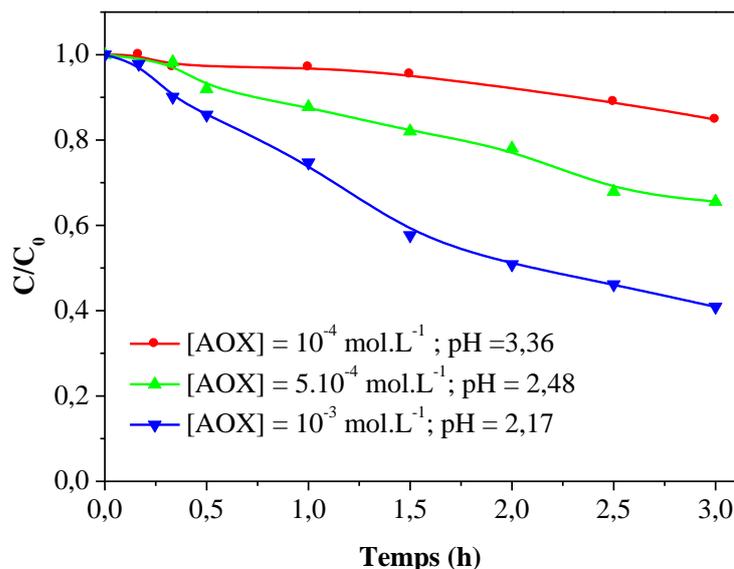


Figure III.94 Influence de la concentration de l'AOX (10^{-4} – 10^{-3} M) sur la cinétique de disparition de l'ASP (10^{-4} M) en présence de la Goethite (1 g.L^{-1}), pH imposé par l'acide

Les vitesses initiales déduites des courbes, taux d'élimination et les valeurs du pH initial du milieu réactionnel pour chaque concentration en AOX sont enregistrées dans le **tableau III.17**.

Tableau III.17 Vitesses initiales et taux d'élimination à $t = 3 \text{ h}$ du système (ASP-Goethite-AOX), $[\text{ASP}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{AOX}]_0 \text{ mol.L}^{-1}$	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}
pH	3,36	2,48	2,17
$v_0 \text{ (mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1})$	$3,4.10^{-6}$	$8,35.10^{-6}$	$19,96.10^{-6}$
Taux d'élimination %	15,0	34,0	59,0

- **Formation de Fe II**

Au cours du processus photochimique, la formation du Fe(II) provenant de la photodissolution de la Goethite en présence d'AOX a été suivie et montre que les cinétiques de formation ont la même allure (**figure III.95**) :

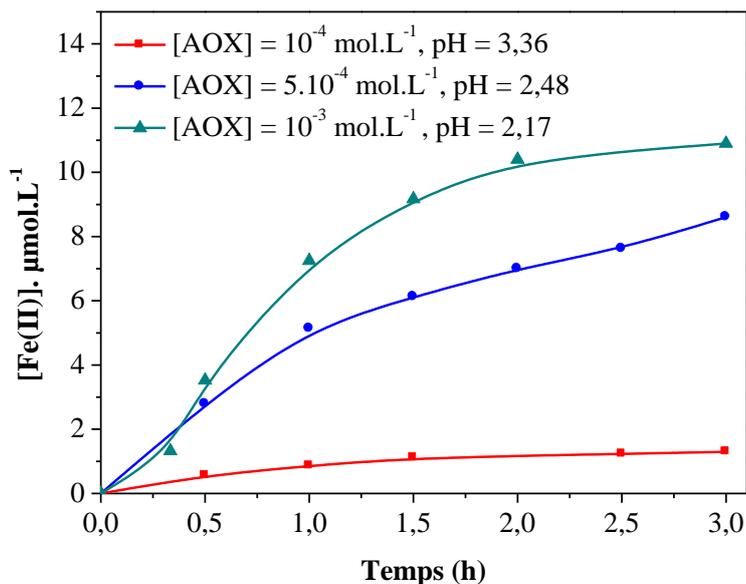


Figure III.95 Formation du Fe(II) lors de l'irradiation du mélange ASP-Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1}) en présence de différentes concentrations en AOX (10^{-4} – 10^{-3} M), pH imposé par l'acide, $T = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$

Il convient de mentionner que la concentration maximale en Fe(II) formée est d'autant plus importante que la concentration en AOX est forte.

Etude de la minéralisation des substrats

Le COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques en solution. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative.

- Cas du PC

Nous avons suivi la minéralisation du PC par le biais du carbone organique total (COT) des mélanges PC-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1}) et PC-Goethite- H_2O_2 ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1} ; $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Les résultats reportés sur la **figure III.96**, révèlent que l'abattement du COT évolue de façon plus lente que la dégradation du substrat.

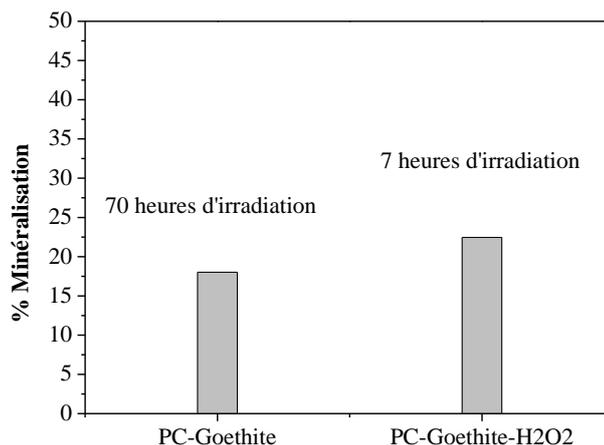


Figure III.96 Pourcentage de minéralisation du PC dans les mélanges PC-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ ; 1 g.L⁻¹) et PC-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹ ; 1 g.L⁻¹ ; $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) lors d'irradiation à 365 nm

Il ressort de cette figure, que le carbone organique total contenu dans une solution de PC 10^{-4} M, diminue au cours du temps pour atteindre un taux d'abattement qui est de 18,0 % pour le mélange PC-Goethite après 70 heures d'irradiation alors qu'il ne dépasse pas 22,5 % au bout de 7 heures d'irradiation pour le mélange PC-Goethite-H₂O₂.

- *Cas de l'ASP*

De la même façon la **figure III.97** représente le pourcentage de minéralisation en COT lors de la dégradation de l'ASP dans les mélanges ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ ; 1 g.L⁻¹) et ASP-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹ ; 1 g.L⁻¹ ; $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹). Le taux d'abattement de l'ASP est de 26,9 % et 56,1 % pour les mélanges ASP-Goethite et ASP-Goethite-H₂O₂ pendant 70 et 7 heures respectivement.

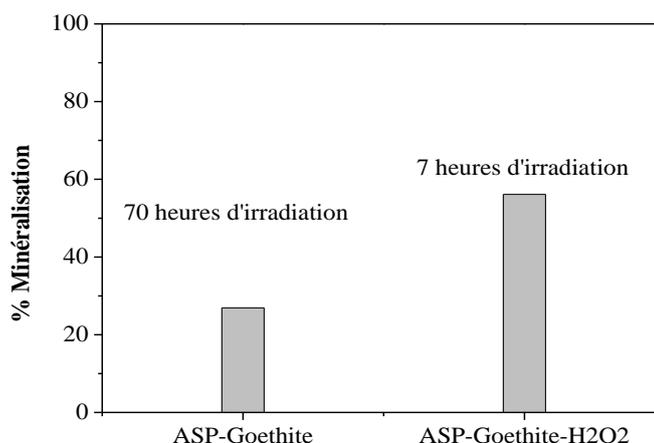


Figure III.97 Pourcentage de minéralisation de l'ASP dans les mélanges ASP-Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ ; 1 g.L⁻¹) et ASP-Goethite-H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹ ; 1 g.L⁻¹ ; $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) lors d'irradiation à 365 nm

Ce résultat s'explique par le fait que les photoproduits intermédiaires nécessitent des temps plus longs pour se dégrader que le produit initial.

- *Conclusion*

La dégradation des PP photoinduite par la Goethite en système simple et combiné (Substrat-Goethite-AOX et Substrat-Goethite-H₂O₂) a été amplement revue dans cette partie et a fait ressortir des informations intéressantes tant sur le plan mécanistique que sur le plan cinétique. L'étude de la photolyse des PP étudiés a montré qu'elle est insignifiante à 365 nm, alors qu'à 254 nm une légère dégradation a été observée. En effet, une diminution de 15% et 10 % de la concentration du PC et ASP est respectivement obtenue après 3 heures d'irradiation.

La photodégradation des substrats étudiés, catalysée par la Goethite en solution aqueuse en phase hétérogène, est un processus relativement lent pour les deux substrats, mais la cinétique de disparition de l'ASP évolue plus rapidement que celle observée avec le PC. Le comportement photocatalytique de la Goethite vis-à-vis de ces substrats dépend de leurs propriétés intrinsèques. L'influence des principaux paramètres réactionnels (comme le pH, la quantité de catalyseur et la concentration de substrat) ont été étudiés sur le PC en raison de l'absence d'interaction entre le PC et la Goethite et montre que :

- La dégradation du PC en présence de la Goethite est faiblement affectée dans un domaine de pH compris entre [3 - 6].
- La concentration optimale de la Goethite est égale à 1 g.L⁻¹.
- L'augmentation de la concentration du PC diminue l'efficacité de la réaction.

L'aspect mécanistique a été également envisagé dans cette étude et établit que :

Les radicaux HO• ne sont pas impliqués dans le processus de dégradation du PC en présence de la Goethite. En effet la dégradation du PC a probablement lieu par un mécanisme où la Goethite joue le rôle de semiconducteur.

Dans la photodégradation de l'ASP dans le mélange ASP – Goethite, l'adsorption et la complexation sont à l'origine de cette élimination et ce processus est optimal en milieu acide.

Le système ASP-Goethite sous irradiation a confirmé l'implication des radicaux hydroxyle dans le processus photochimique.

La deuxième partie consacrée au système Substrat-Goethite-H₂O₂ pour la photodégradation des PP montre que dans le cas du PC, la réaction s'est largement accélérée avec une élimination de 45 % obtenue au bout de 3 heures. Cette amélioration trouve son origine dans la génération des radicaux OH• par le processus fenton hétérogène ainsi que le like fenton assistés par

l'introduction du peroxyde d'hydrogène dans le mélange. Par ailleurs, l'efficacité du processus est étroitement liée au pH et à la concentration de l' H_2O_2 .

Dans le cas de l'ASP, la réaction évolue de façon distincte que PC lors de l'ajout de H_2O_2 , où un effet modérateur a été observé au début de la réaction en raison de la compétition d'adsorption de H_2O_2 avec le substrat sur la surface de la Goethite puis la réaction s'accélère pour atteindre une élimination de 80 % pour la même période (3 heures). La réaction de Fenton dans le système hétérogène est majoritairement impliquée dans cette amélioration. Le pH optimal est voisin de 3, ce qui est en accord avec la théorie qui stipule que le Fenton est optimal à cette valeur de pH. L'effet de l'augmentation de la concentration de l' H_2O_2 se distingue par une amélioration de la performance de la réaction sans qu'il y ait d'effet inhibiteur.

Une autre partie a été consacrée à l'amélioration de l'activité photocatalytique par différents acides carboxyliques et les résultats obtenus montrent que l'AOX est meilleur que tous les acides carboxyliques testés.

Ce système a fait l'objet d'une optimisation de l'AOX et la concentration optimale obtenue vaut 5.10^{-4} M dans le cas de PC alors pour ASP la performance de la réaction est d'autant plus marquée que la concentration en AOX est forte sans qu'il y ait d'effet inhibiteur.

La structure moléculaire des deux substrats explique une fois de plus cette différence : La fonction carboxylique de ASP lui confère la possibilité de former des complexes à la surface de la Goethite en compétition avec l'AOX.

Au cours de la réaction photochimique, nous avons observé que la dissolution de la Goethite donnait lieu à la formation du Fe^{2+} et H_2O_2 et par conséquent un fenton et un photofenton ont été mis en évidence.

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ ont été également quantifiés et leur concentration semblent être essentiellement tributaire de la dose initiale de l'AOX.

Le carbone organique total diminue lors de l'irradiation du mélange PP-Goethite- H_2O_2 à 365 nm beaucoup plus vite que dans le mélange PP-Goethite dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, ce traitement permet de dégrader les deux substrats et leurs intermédiaires cependant la minéralisation totale nécessite des temps plus long.

Références bibliographiques

1. Benacherine, M.e.m., et al., *Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. **335**: p. 70-77.
2. Mameri, Y., et al., *Photo-oxidation of Octylbenzene Sulfonate at Goethite/H₂O Interface under Artificial and a Natural Light* Journal of Environmental Engineering and Technology, 2012. **1 No.3**: p. 12-20.
3. SARA, B., *Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène*, in *Magister Thesis*2009, Université des Frères Mentouri-Constantine 1.
4. Sarra, B., et al., *Catalytic degradation of 3,5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide* Journal of Environmental Engineering and Technology, 2012. **1**: p. 8.
5. Belatar, S., et al., *Catalytic degradation of 3,5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide*. Journal of Environmental Engineering and Technology, 2012. **1 No.3**(2165 - 8315): p. 08.
6. Xue, Y. and S.J. Traina, *Oxidation Kinetics of Co(II)-EDTA in Aqueous and Semi-Aqueous Goethite Suspensions*. Environmental Science & Technology, 1996. **30**(6): p. 1975-1981.
7. Vasudevan, D. and A.T. Stone, *Adsorption of Catechols, 2-Aminophenols, and 1,2-Phenylenediamines at the Metal (Hydr)Oxide/Water Interface: Effect of Ring Substituents on the Adsorption onto TiO₂*. Environmental Science & Technology, 1996. **30**(5): p. 1604-1613.
8. Wu, J.J., et al., *Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH*. Catalysis Communications, 2006. **7**(11): p. 901-906.
9. Yazid, M., et al., *Photo-oxidation of Octylbenzene Sulfonate at Goethite/H₂O Interface under Artificial and a Natural Light* in *Journal of Environmental Engineering and Technology*2012. p. 8.
10. Liou, M.-J. and M.-C. Lu, *Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2): p. 540-546.
11. Liu, X., F. Wu, and N. Deng, *Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(1): p. 296-299.
12. Gordon, S., K.H. Schmidt, and E.J. Hart, *A pulse radiolysis study of aqueous benzene solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1977. **81**(2): p. 104-109.
13. Stone, A.T., *Reductive Dissolution of Manganese(III/IV) Oxides by Substituted Phenols*. Environmental Science & Technology, 1987. **21**(10): p. 979-988.
14. Belaidi, S., et al., *Photodegradation kinetics of 2,6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012. **237**(0): p. 31-37.
15. Gulshan, F., et al., *Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution*. Water Research, 2010. **44**(9): p. 2876-2884.
16. Lan, Q., et al., *Effect of oxalate and pH on photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous irradiated maghemite System*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **328**: p. 198-206.
17. Miller, W.P., L.W. Zelazny, and D.C. Martens, *Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids*. Geoderma, 1986. **37**(1): p. 1-13.
18. Rodríguez, E.M., et al., *Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89**(1): p. 214-222.

III.4 Exposition en lumière naturelle

L'énergie solaire, inépuisable, gratuite et disponible en très grandes quantité, dans notre pays peut constituer une alternative très intéressante pour augmenter l'efficacité du procédé et réduire le coût de traitement (achat de lampes UV, consommation énergétique et entretien du matériel). Pour cela nous avons vérifié la faisabilité de ce système où les mêmes mélanges ont été exposés à la lumière solaire au niveau d'une plateforme du laboratoire LSTE.

Les irradiations solaires ont été réalisées durant le mois juillet 2016. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée, la valeur moyenne avoisine $2,840 \text{ mw.cm}^{-2}$.

Lors de cette étude réalisée sur le PP, nous avons suivi la réaction du mélange PP-Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1}) sous la lumière solaire par spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons également suivi la dégradation du substrat par HPLC, la formation du Fe (II) issus de la photoxydoréduction a été également suivie.

III.4.1 Système simple

Cas du PC

Etude par spectrophotométrie U.V. Visible

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange PC-Goethite (10^{-4} M ; 1 g/L , $\text{pH}=6,3$) lors de l'irradiation solaire est présentée dans la **figure III. 98**.

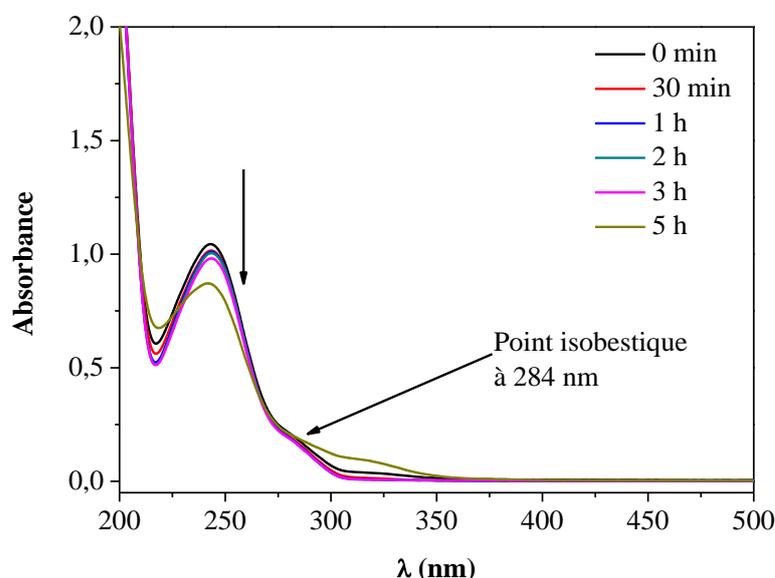


Figure III. 98 Evolution spectrale du mélange PC – Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , $\text{pH libre}=6,8$) lors de l'irradiation solaire

L'étude spectrale a permis de montrer une diminution de la bande caractéristique à 243 nm durant cette période de temps, outre cela la présence du point isobestique à une longueur d'onde (284 nm) distincte de celle trouvée pour le même système sous irradiation artificielle (236 nm) reflète une transformation des constituants différente de celle observée lors de l'irradiation à 365 nm. Ceci est normal car le spectre solaire possède une composante de longueurs d'onde très diversifiée qui va de l'ultraviolet au Visible.

Quantification de la disparition par CLHP

En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que l'allure des cinétiques est différente. En effet au début les cinétiques sont superposées pour les premiers temps (2 heures), cependant pour des temps plus long le système sous irradiation solaire est accéléré présentant un taux d'élimination plus élevé (**figure III. 99**).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III.1, la Goethite ayant un large spectre d'absorption une fois exposée au soleil dont le spectre d'émission se trouve constitué d'un nombre infini des rayons UV et visibles qui donnent naissance à des photons susceptibles d'exciter la Goethite.

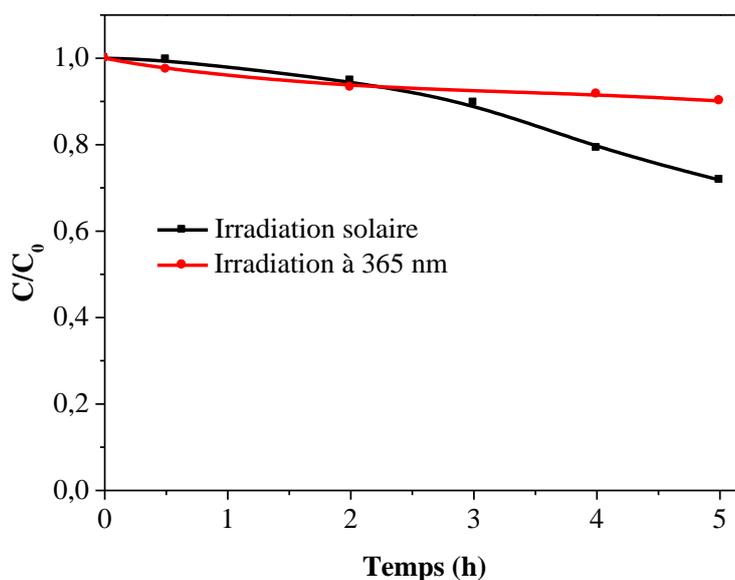


Figure III. 99 Cinétique de disparition du PC en présence d'une suspension de Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, pH = 6.8) sous irradiation naturelle et artificielle

Dosage de Fe(II)

Dans le but de voir l'influence de l'irradiation solaire dans la photodissolution de la Goethite, le Fe(II) photogénéré en solution dans le mélange PC-Goethite lors de l'exposition en lumière solaire a été dosé par complexométrie à l'orthophenantroline **figure III.100**.

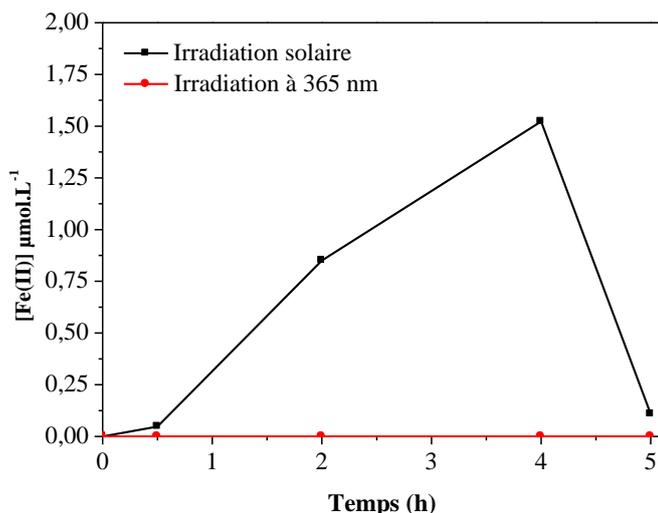


Figure III.100 Formation de Fe (II) dans le mélange PC– Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) lors d’irradiation artificiel à 365 nm et solaire

A partir de ces résultats, on peut voir que la dissolution de la Goethite est dépendante aussi de la source d’irradiation.

La cinétique de formation de Fe(II) est caractérisée par deux phases distinctes. La première phase correspond à une période d’induction qui s’étale sur une demi-heure. En effet, au départ une formation lente du Fe (II). Pour des temps plus longs, une seconde phase caractérisée par une cinétique rapide accédant à un maximum au bout de quatre heures. Toutefois il est à noter, que la quantité de Fe (II) formée est très faible et égale à environ 1,5 μM.

Cas de l’ASP

L’évolution du spectre UV-Visible du mélange ASP–Goethite (10^{-4} M ; 1g.L⁻¹, pH=4,5) sous irradiation solaire est présentée dans la **figure III.101**.

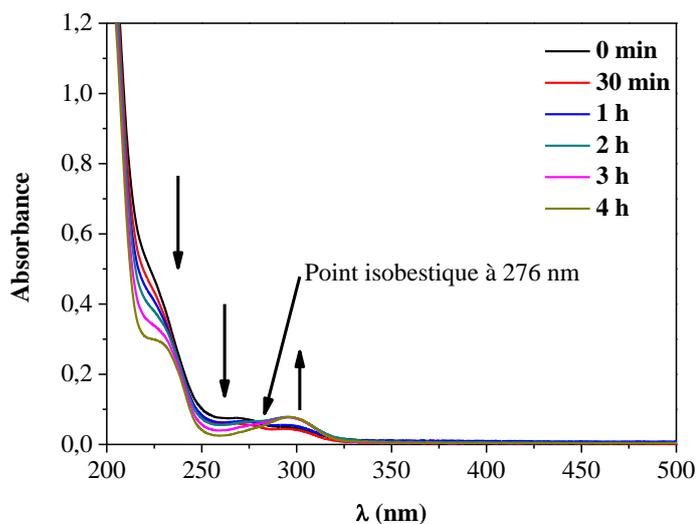


Figure III.101 Evolution spectrale du mélange ASP – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹) lors de l’irradiation solaire à pH libre 4,3

Cette évolution est marquée par la diminution du maximum d'absorption situé à 228 nm montrant une dégradation du substrat. Outre cela, la présence d'un point isobestique à la même longueur d'onde (276 nm) pour le même système sous irradiation artificiel reflète une transformation analogue des constituants du mélange.

Etude cinétique

En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que le taux de dégradation est plus important sous irradiation solaire (**figure III.102**).

Ce fait est attribué aux mêmes raisons citées précédemment.

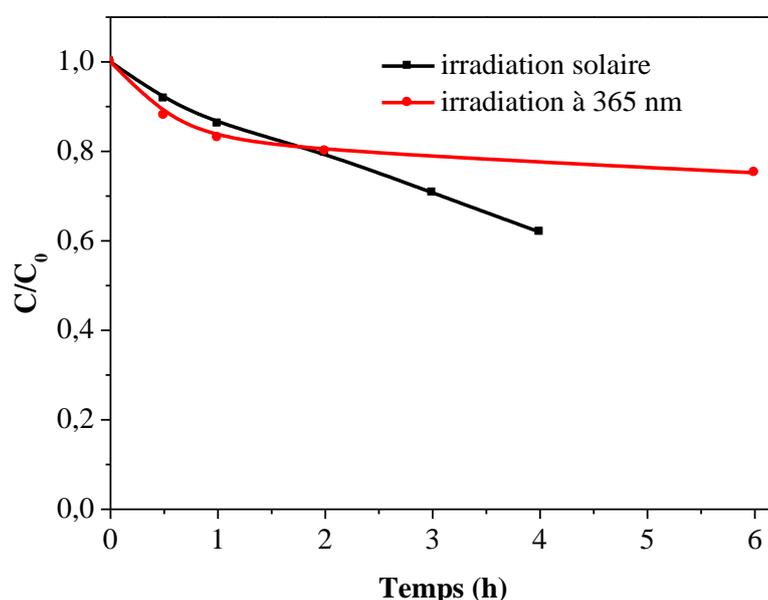


Figure III.102 Cinétique de disparition d'ASP en présence d'une suspension de Goethite (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , $\text{pH} = 4,5$) lors de l'exposition en lumière solaire

III.4.2 Système combiné

III.4.2.1 Etude du système Substrat-Goethite – H_2O_2

Cas du PC

Le mélange PC–Goethite– H_2O_2 (10^{-4} M, 1 g.L^{-1} , 5.10^{-3} M) a été exposé à la lumière solaire pendant 4 heures. La **figure III.103** qui présente l'évolution du spectrale UV-visible du mélange sous exposition solaire. Elle montre une diminution importante de la bande caractéristique de PC à 243 nm, et une augmentation de l'absorbance dans la zone située entre 300 et 350 nm, montrant une dégradation du substrat et la formation de photoproduits.

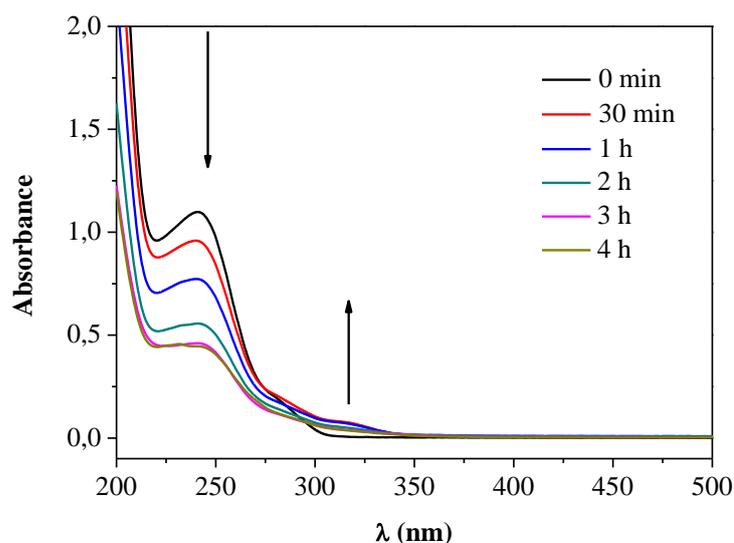


Figure III.103 Evolution spectrale du mélange PC – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ M, pH libre 6,15) lors de l’irradiation solaire

Il est a noté que cette évolution est différente que celle observée lors de l’irradiation artificielle à 365 nm du même système. Cette différence traduit une modification des constituants par un mécanisme différent.

Etude cinétique

En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s’avère également dans ce cas que le taux de dégradation est plus important sous irradiation solaire **figure III.104.**

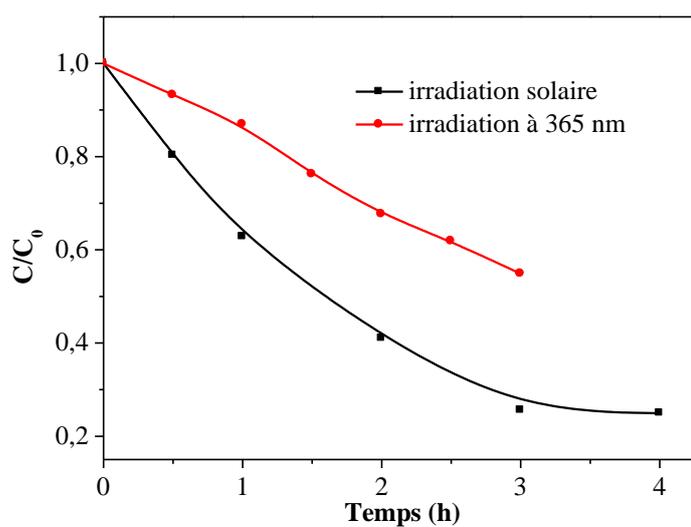


Figure III.104 Disparition de PC dans le mélange PC-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ M) lors de l’irradiation naturelle et artificielle à pH = 6,15

Dosage de Fe(II)

Nous avons suivi la formation du Fe(II) lors de l'irradiation du mélange PC-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ M) sous irradiation solaire et artificiel à 365 nm **figure III.105**.

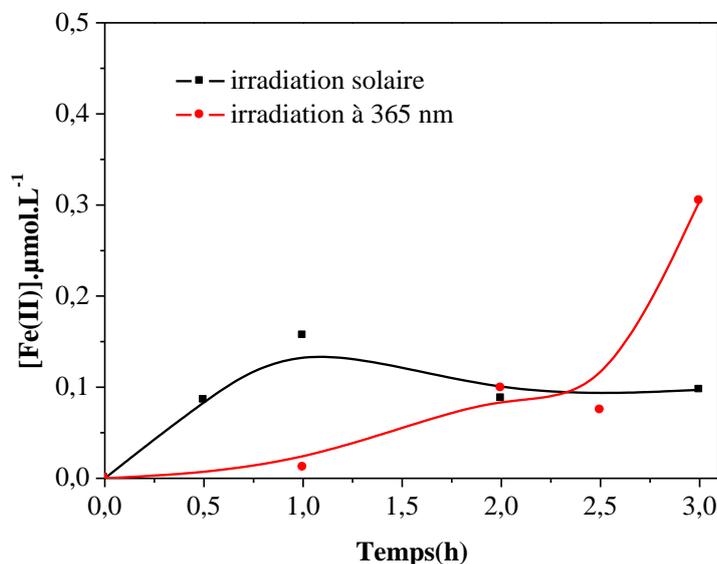


Figure III.105 Formation de Fe (II) dans le mélange PC-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g.L⁻¹, 5.10⁻³ M, pH 6.15) lors d'irradiation artificiel à 365 nm et solaire

On peut noter d'après la **figure III.89** que la quantité maximale des ions du Fe(II) obtenue par photoréduction sous irradiation solaire était égale à 0,15 µM, cette valeur est inférieure de celle obtenue durant l'irradiation artificiel à 365 nm (0,30 µM). Cependant, on peut noter aussi que cette concentration maximale des ions de Fe(II) a été obtenue après 1 heure d'irradiation solaire contre 3 heures sous l'irradiation artificielle, ce résultat prouve que la réaction de photo-Fenton-like possède une vitesse plus importante sous irradiation solaire.

Cas de l'ASP

Nous avons suivi la dégradation de l'ASP sous irradiation solaire. Pour cela le mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻³ M) a été testé. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée où la valeur moyenne avoisine 2,04 mW.cm⁻² et la température était d'environ de 35°C. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.106**.

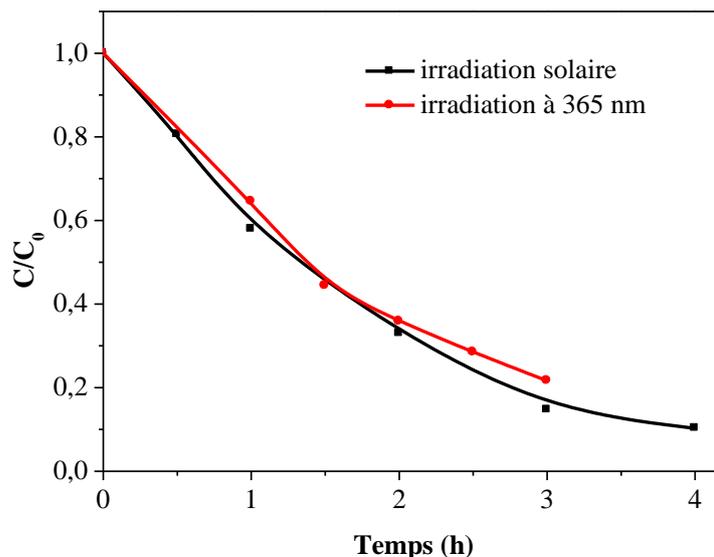


Figure III.106 Disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻³ M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=3,65

En examinant la **figure III.106**, nous retrouvons les mêmes tendances pour les deux systèmes artificiel et naturel, en effet l'efficacité est presque identique, donc le système solaire est plus intéressant du point de vue écologique.

III.4.2.2 Etude du système Substrat-Goethite -AOX

Cas du PC

Le mélange PC-Goethite-AOX (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M) a été exposé à la lumière solaire en été à Constantine. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée, la valeur moyenne avoisine 2,35 mw.cm⁻² **figure III.107**.

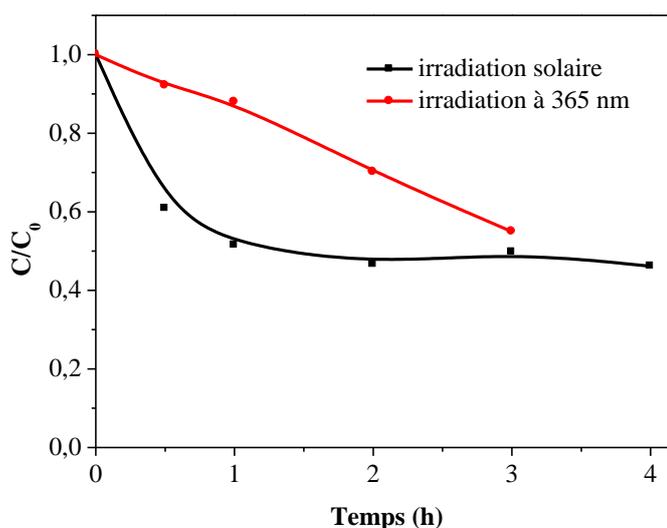


Figure III.107 Disparition de PC dans le mélange PC-Goethite-acide oxalique (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=2,53

Les résultats illustrés dans la **figure III.107** montrent que la dégradation de PC atteint un pourcentage de 50 % au bout d'une heure alors qu'en irradiation artificielle 3 heures sont nécessaires. Notons également qu'au-delà de 1 heure la réaction atteint un palier alors qu'en lumière artificielle elle continue au cours du temps.

Pour expliquer cette latence nous sommes intéressés aux éléments essentiels conduisant au Fenton à savoir le Fe(II) et le H₂O₂. Le suivi de la formation du Fe(II) dans le même mélange montre aussi une cinétique plus rapide où le maximum de 6,3 μM est obtenu après 30 minutes **figure III.108**.

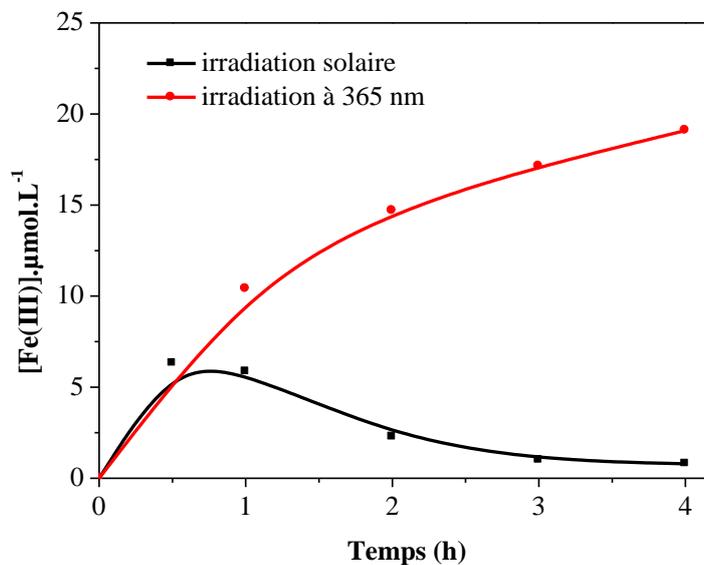


Figure III.108 Formation de Fe(II) lors de l'irradiation en lumière naturelle et artificielle de mélange PC–Goethite–acide oxalique (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M)

Mais au-delà cette valeur diminue pour devenir quasiment nulle et cause par conséquence l'affaiblissement du processus photocatalytique. L'épuisement rapide du Fe(II) observé au cours des irradiations solaire a été observé par plusieurs auteurs ou **Debbache et al** ont noté ce phénomène sur la photolyse des aquacomplexes de Fe(III) [1]. Par ailleurs **Seraghni et al** ont également signalé la baisse d'efficacité des complexes organiques dans l'élimination du crésol et l'ont attribué à un épuisement rapide du complexe sous irradiation solaire [2]. A travers ce résultat on peut affirmer que la carence en Fe(II) est la cause de l'affaiblissement du processus photocatalytique.

Cas de l'ASP

Le mélange ASP–Goethite–Acide oxalique (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5.10⁻⁴ M) a été exposé à la lumière solaire en été à Constantine. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été

mesurée, la valeur moyenne avoisine $2,14 \text{ mw.cm}^{-2}$. Les résultats illustrés dans la **figure III.109** montrent que les cinétiques ont la même allure et que la dégradation d'ASP atteint un pourcentage de 55 % au bout de 3 heures alors qu'en irradiation artificielle est de 35 % pour la même durée. Cette expérience montre l'efficacité du procédé Fe(III)-oxalate à dégrader le substrat sous irradiation solaire. Dans ce système nous avons noté également un ralentissement qui tend à apparaître après 2h mais qui reste moins prononcé que dans le cas du PC malgré que la concentration de AOX est la même. Ce fait peut s'expliquer par la nature de ASP (comportant une fonction la carboxy) produisant une quantité supplémentaire de fer $^{2+}$ qui va prolonger un peu la faisable du Fenton à quelque heures.

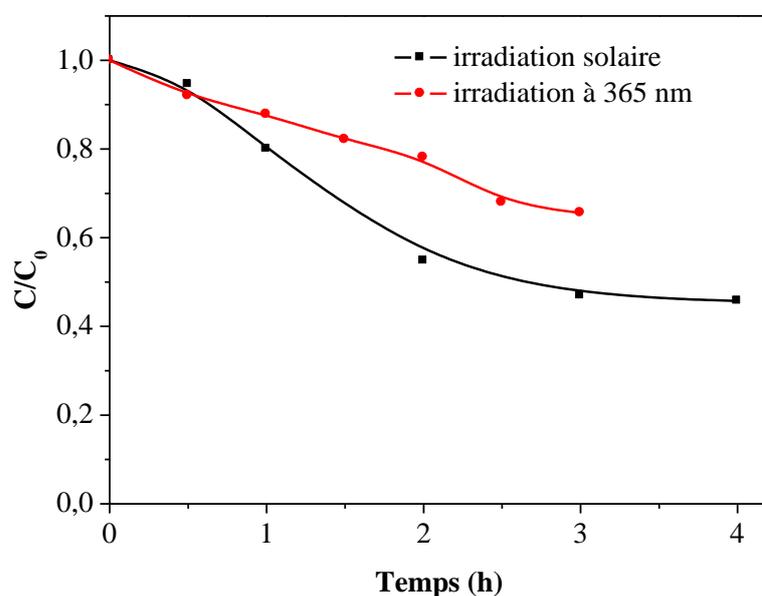


Figure III.109 Disparition de l'ASP dans le mélange ASP–Goethite–Acide oxalique (10^{-4} M, 1 g/L, 5.10^{-4} M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=2,48

Le suivi du Fe(II) dans ce cas est en faveur de notre hypothèse. En effet la **figure III.110** montre la même allure avec des quantités légèrement élevées avec un maximum obtenu pour des temps plus long que PC.

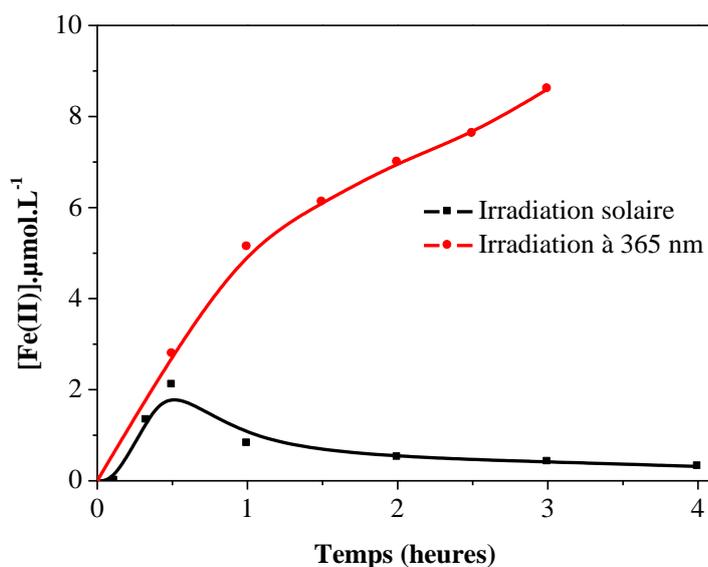


Figure III.110 Formation de Fe(II) lors de l'irradiation en lumière naturelle et artificielle de mélange ASP–Goethite–acide oxalique (10^{-4} M, 1 g/L, 5.10^{-4} M)

Conclusions :

L'exposition à la lumière solaire améliore la performance de la dégradation de PP par le système PP-Goethite, avec une dégradation atteignant jusqu'à 20 et 39 % pour PC et l'ASP respectivement en 4 heures.

Le système PP-Goethite- H_2O_2 a été vérifié dans l'environnement et a montré une faisabilité satisfaisante. En effet les cinétiques de disparition du PC dans le mélange PC-Goethite- H_2O_2 sous irradiation naturelle et artificielle présentent des tendances similaires mais se trouvent accélérées par rapport à l'irradiation artificielle. Pour des temps plus long le processus sous irradiation solaire ralentie suite à la carence en Fe(II). Ceci est attribué au flux photonique solaire dont l'intensité est supérieure à la lampe sans oublier le large spectre du rayonnement solaire.

Le système PP-Goethite-AOX a été également vérifié dans l'environnement et a montré une faisabilité satisfaisante. Les cinétiques ont été accélérées par rapport à l'irradiation artificielle cependant le phénomène fléchit également au-delà de 2heures pour les mêmes raisons citées précédemment.

Le suivi de la formation Fe(II) a confirmé notre hypothèse où la concentration de cet élément a été suivie dans les deux systèmes PP-Goethite- H_2O_2 et PP-Goethite-AOX sous irradiation solaire et a montré un épuisement du Fe(II) au-delà de 2 heures d'irradiation.

Références bibliographiques

1. Debbache, N., et al., *Fe(III) promoted LAS (linear alkylbenzenesulfonate) removal from waters*. Chemosphere, 2008. 72(3): p. 457-464.
2. Seraghni, N., et al., *Use of oxalic acid as inducer in photocatalytic oxidation of cresol red in aqueous solution under natural and artificial light*. Environmental Technology, 2017: p. 1-8.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a porté essentiellement sur la dégradation des produits pharmaceutiques par le procédé photo-Fenton et photo-Fenton-like hétérogène utilisant un oxy(hydroxyde) de Fer(III), dans un contexte d'application d'un procédé écologique sans post-traitement pour éliminer le Fer(II) dissous, ni neutralisation du milieu acide.

Lors de la mise en mélange des différents constituants, une étude en absence de la lumière a été réalisée pour déterminer la présence d'éventuelles interactions thermiques. En effet aucune interaction n'a été observée lors du vieillissement de la solution contenant le mélange PC-Goethite. Par contre une interaction entre la Goethite et ASP a été mise en évidence et a été attribuée à une oxydation de l'ASP à la surface de la Goethite ayant comme conséquence la formation d'intermédiaires.

L'irradiation à 365 nm du mélange Substrat-Goethite (10^{-4} M ; 1g.L^{-1}) conduit à une élimination des PP cependant ce processus est relativement lent. En effet le taux d'élimination de PC est de 33 % obtenue au bout de 48 heures, alors que la cinétique de disparition de l'ASP est légèrement plus rapide, avec un taux d'élimination et de 38,9 % pour la même période de temps.

L'optimisation des principaux paramètres réactionnels (comme le pH, la quantité de catalyseur et la concentration de substrat) a été réalisée sur le PC en raison de l'absence d'interaction entre le PC et la Goethite et montre que :

- dans un domaine de pH compris entre (3-6), la réaction de dégradation n'est pas affectée
- la vitesse de disparition de PC s'améliore avec l'augmentation de la concentration en Goethite jusqu'à une concentration optimale de 1g/L .
- L'augmentation de la concentration de PC réduit sa vitesse d'élimination.

L'étude mécanistique révèle que :

-Le tertibutanol n'a aucun effet sur la cinétique de disparition du PC en présence de la Goethite et par conséquent les radicaux $\bullet\text{OH}$ ne sont donc pas responsables de la phototransformation. Par ailleurs, l'absence de la formation du Fe(II) montre que l'activité photochimique de la Goethite via un mécanisme LMCT (Transfert de charge du ligand vers le métal) est exclue. L'oxyde de fer se comporte alors comme semi-conducteur. A 365 nm, il absorbe une quantité d'énergie supérieure à celle de sa bande interdite et réagit par le couple trous/ électron généré.

Dans la photodégradation de l'ASP dans le mélange ASP-Goethite, l'adsorption et la complexation sont à l'origine de cette élimination.

Le système ASP-Goethite sous irradiation a confirmé l'implication des radicaux hydroxyle dans le processus photochimique.

Dans le système combiné PP-Goethite-H₂O₂-UV, la photodégradation des PP montre que dans le cas du PC, une dégradation très rapide avec une élimination de 45 % obtenue au bout de 3 heures, ceci en utilisant une concentration en H₂O₂ égale à 5.10⁻³ M. Cette amélioration trouve son origine dans la génération des radicaux OH[•] par le processus fenton hétérogène ainsi que le like fenton assistés par l'introduction du peroxyde d'hydrogène dans le mélange. Par ailleurs, l'efficacité du processus est étroitement liée au pH et à la concentration de l'H₂O₂.

De plus l'augmentation progressive de la concentration de H₂O₂ au-delà de la valeur optimale inhibe la dégradation. Le système étudié à différent pH montre que la réaction présente un optimum obtenu pour une valeur du pH = 3.

Dans le cas de l'ASP et lors de l'ajout de H₂O₂ à une concentration 5.10⁻³ M, la réaction s'est largement accélérée avec une élimination de 80 % obtenue au bout de 3 heures du fait de l'intervention des radicaux [•]OH générés par la réaction de Fenton et photo-Fenton. Par ailleurs dans ce cas on n'a pas observé d'inhibition quelle que soit la dose du H₂O₂ [10⁻³-5.10⁻² M].

Le suivi de la minéralisation en termes de COT a montré que les intermédiaires réactionnels nécessitent des temps plus longs que le substrat de départ.

Les résultats obtenus lors de la dégradation des PP par le système Goethite-acide carboxylique-UV montrent que l'AOX est meilleur que tous les acides carboxyliques testés.

L'ajout d'acide oxalique améliore l'efficacité de dégradation au même titre que le peroxyde d'hydrogène. En effet dans le cas de PC une dégradation de 45 % est obtenue au bout de 3 heures. Alors que pour l'ASP la présence d'AOX inhibe la réaction photochimique au début de la réaction puis une amélioration devient appréciable avec un taux d'élimination de 35 % au bout de 3 heures. Ce système a fait l'objet d'une optimisation de l'AOX et la concentration optimale obtenue vaut 5.10⁻⁴ M dans le cas de PC cependant la performance de la réaction est d'autant plus marquée que la concentration en AOX est forte sans qu'il y ait d'effet inhibiteur pour ASP.

La dégradation des PP en présence d'AOX s'accompagne par la formation de H₂O₂ et Fe²⁺. Les radicaux [•]OH ont été également quantifiés et leur concentration semblent être essentiellement tributaire de la dose initiale de l'AOX.

L'utilisation d'un deuxième réacteur photochimique a montré que la géométrie, l'intensité du flux photonique et la nature de la lumière imposent des comportements différents en termes cinétique et mécanistique.

Sous irradiation solaire la photodégradation des PP pour les trois systèmes étudiés Substrat-Goethite, Substrat-Goethite-H₂O₂, Substrat-Goethite-AOX a été vérifiée avec une vitesse de même ordre de grandeur que celles observés en irradiations artificielles.

En fin, ces méthodes apparaissent donc efficaces dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les produits pharmaceutiques. Ils présentent l'avantage d'utiliser des réactifs sans risque (Goethite, H₂O₂, AOX) faciles à manipuler et sans menace pour l'environnement.

Perspectives :

- Application des oxydes de fer à d'autres produits pharmaceutiques.
- Essai avec des nanoparticules de fer afin de comparer l'efficacité des deux systèmes (Oxyde de Fe-Substrat et Nanoparticule de Fe-Substrat).
- Réacteur à l'échelle pilote et application dans une plateforme solaire.

Abstract

The photodegradation of two pharmaceuticals (PP), paracetamol (PC) and aspirin (ASP), induced by an iron (III) oxyhydroxide (Goethite) was studied in aqueous solution in heterogeneous phase. The phototransformation of the substrates was followed by spectrophotometry and HPLC in various mixtures namely: PP-Goethite, PP-Goethite-H₂O₂ and PP-Goethite-carboxylic acid.

In absence of light both substrates showed different behavior with regard to Goethite in aqueous solution. Indeed, no interaction was observed in the case of the PC whereas a particular reaction was highlighted in the case of the ASP.

Under irradiation, photodegradation of PP induced by Goethite shows slow kinetics and is dependent on several parameters such as pH, substrate concentration and catalyst. Fe (II) formed exclusively in the ASP-Goethite mixture shows the photocatalytic dissolution of Goethite.

The mechanistic study reveals that hydroxyl radicals are not involved in the photocatalytic process of PC, however they govern on the photodegradation mechanism of ASP.

The addition of hydrogen peroxide in the PP-Goethite mixture improves significantly the rate of disappearance of the substrates following a large production of •OH radicals generated by a heterogeneous photo Fenton reaction. Different parameters have been studied, the effect of pH, as well as the concentration of H₂O₂.

The addition of carboxylic acid to the PP-Goethite system has also been studied and shows that oxalic acid has the most important photoactivity following the involvement of the heterogeneous like-Fenton process resulting from the photoreductive dissolution of the complex surface formed between Fe (III) of Goethite and oxalic acid.

The following of the mineralization shows that the life of intermediates reaction is much greater than the starting product.

In order to verify the feasibility of the photochemical process in the environment, the same systems were studied under solar irradiation. The results show that such systems operate with kinetics of the same order as those observed in artificial irradiations. These results provide some knowledge about the fate of PP in the aquatic environment as well as the photocatalytic treatment with oxy (hydroxides) of Fe (III). These results are very promising for the application of this system under pH conditions close to those met in the environment.

Key Words: Paracetamol; Aspirin; Photodegradation; Hydroxyl radicals; goethite; Fenton

ملخص

تمت دراسة التفكك الضوئي لنوعين من المواد الصيدلانية (PP) ، الباراسيتامول (PC) والأسبرين (ASP) بواسطة أوكسيهيدروكسي الحديد الثلاثي (Goethite) في محلول مائي و في وسط غير متجانس. وقد تمت متابعة التحوّل الضوئي للمركبين بواسطة spectrophotométrie و CLHP في مختلف الخلائط وهي: PP-Goethite، و PP-Goethite-H₂O₂ و PP-Goethite-acide carboxylique.

في غياب الضوء، أظهر المركبان سلوكًا مختلفًا في وجود Goethite في المحلول المائي حيث أنه لم يلاحظ أي تفاعل في حالة PC على عكس ASP .

عند التحفيز بواسطة الإشعاع الضوئي ، يظهر التفكك الضوئي لـ PP في وجود Goethite حركية بطيئة ويعتمد على عدة عوامل مثل درجة الحموضة ، تركيز الملوث والمحفز، كما يظهر الحديد الثنائي المشكل في الخليط ASP -Goethite التحلل الضوئي لـ Goethite .

من جهة أخرى كشفت الدراسة الآلية أن جذور الهيدروكسيل لا تتحكم في عملية التحفيز الضوئي في حالة PC ، و لكنها تحكم آلية تفاعل التحلل الضوئي لـ ASP.

أثبتت الدراسة أن إضافة H₂O₂ إلى الخليط PP-Goethite يحسن بشكل كبير سرعة اختفاء PP متبوع بإنتاج كبير من جذور الهيدروكسيل • OH الناتجة عن تفاعل فانتون الضوئي الغير المتجانس. وقد تم دراسة تأثير مختلف العوامل كدرجة الحموضة وكذا تركيز H₂O₂ .

بطريقة مماثلة تمت دراسة إضافة الحمض الكربوكسيلي إلى نظام PP-Goethite حيث أظهرت النتائج أن حمض الأكساليك يظهر أكثر فعالية ضوئية من خلال تدخل عملية الشبيه بالفانتون الغير المتجانس والنتائج من الذوبان الضوئي للمعقد المكون من الحديد الثلاثي لـ Goethite وحمض الأكساليك.

متابعة التحلل بينت أن مدة حياة وسائط التفاعل أكثر بكثير من المركب الأولي.

من أجل تحقيق قابلية تنفيذ العملية في الطبيعة ، تمت دراسة نفس الأنظمة تحت أشعة الشمس. وأظهرت النتائج أن هذه الأنظمة تعمل بنفس الحركات المحصل عليها عند التحفيز باستعمال أشعة اصطناعية. هذه النتائج توفر بعض المعرفة حول مصير PP في الوسط المائي وكذا معالجتها بالتحفيز الضوئي باستعمال أوكسيهيدروكسي الحديد الثلاثي.

هذه النتائج جد مشجعة من أجل تطبيق هذا النظام في شروط قريبة من تلك التي نصادفها في البيئة.

الكلمات المفتاحية: الباراسيتامول; الأسبرين; التفكك الضوئي; جذور الهيدروكسيل; فانتون.

Résumé

La photodégradation de deux produits pharmaceutiques (PP), le paracétamol (PC) et l'aspirine (ASP), induite par un oxyhydroxyde de Fer(III) (Goethite) a été étudiée en solution aqueuse en phase hétérogène. La phototransformation des substrats a été suivie par spectrophotométrie et HPLC dans différents mélanges à savoir : PP-Goethite, PP-Goethite-H₂O₂ et PP-Goethite-Acide carboxylique.

En absence de lumière les deux substrats ont montré un comportement différent vis-à-vis de la Goethite en solution aqueuse. En effet, aucune interaction n'a été observée dans le cas du PC alors qu'une réaction particulière a été mise en évidence dans le cas de l'ASP.

Sous irradiation lumineuse, la photodégradation des PP induite par la Goethite montre une cinétique lente et dépendante de plusieurs paramètres comme le pH, la concentration du substrat et du catalyseur. Le Fe(II) formé exclusivement dans le mélange ASP- Goethite montre la dissolution photocatalytique de la Goethite.

L'étude mécanistique révèle que les radicaux hydroxyle ne sont pas impliqués dans le processus photocatalytique dans le cas du PC, cependant ils gouvernent le mécanisme réactionnel de photodégradation de l'ASP.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le mélange PP –Goethite améliore nettement la vitesse de disparition des substrats suite à une production importante de radicaux OH* générés par une réaction de photo Fenton hétérogène. Différents paramètres ont été étudiés, l'effet du pH, ainsi que la concentration de H₂O₂.

L'addition d'acide carboxylique au système PP-Goethite a été pareillement étudiée et montre que l'acide oxalique présente la photo-activité la plus importante suite à l'implication du processus like-Fenton hétérogène issu de la photo dissolution réductrice du complexe de surface formé entre le Fe(III) de la Goethite et l'acide oxalique.

Le suivi de la minéralisation montre que la durée de vie des intermédiaires réactionnels est beaucoup plus étendue que le produit de départ.

Afin de vérifier la faisabilité du processus photochimique dans l'environnement, les mêmes systèmes ont été étudiés sous irradiation solaire. Les résultats montrent que de tels systèmes opèrent avec des cinétiques de même ordre de grandeur que celles observés en irradiations artificielles. Ces résultats fournissent une certaine connaissance sur le devenir de PP dans l'environnement aquatique ainsi que sur le traitement photocatalytique par les oxy(hydroxydes) de Fe(III). Ces résultats sont très encourageants pour l'application de ce système dans des conditions de pH proches de celles rencontrées dans l'environnement.

Mots Clés : Paracétamol ; Aspirine ; Photodégradation ; Radicaux hydroxyle ; Goethite ; Fenton

