

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : 20/D3C/2022
Série : 03/CH/2022

THESE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT *de troisième cycle LMD*

*Etude comparative de la photodégradation d'un produit
pharmaceutique par différents procédés d'oxydation*

Spécialité : Chimie analytique et Environnement
Par

Ibrahim MOUHOUB

Soutenu le: 26 /05 / 2022

Devant le jury :

Président :	Mr. A. BOULKAMH	Professeur	Université Mentouri, Constantine.
Rapporteur :	Mr. N. BOUANIMBA	MC.A	Université Mentouri, Constantine.
Examineur :	Mr. S. BEKKOUCHE	MC.A	Université Salah Bounider Constantine 3.
Examineur :	Mme. N.LAID	MC.A	Université Mentouri, Constantine.

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement **LSTE** à l'Université de Constantine 1.*

*Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur le directeur du **LSTE** pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordé.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur **N. BOUANIMBA** Maître de conférences A à l'Université de Constantine 1*

Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements, qui a dirigé et suivi mes travaux et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Je le remercie bien entendu pour sa vision singulière de la recherche et la confiance qu'il m'a apportée et l'autonomie qu'il m'a laissé pour réaliser un travail personnel. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour sa disponibilité et qu'il trouve ici mon estime pour sa grande personne ainsi que mon profond respect.

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr **A. BOULKAMH**, Professeur à l'Université de Constantine 1, non seulement pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner et de présider ce jury, mais également pour la gentillesse et l'aide qu'il m'a toujours prodiguées.*

*Je suis très honorée de la présence de Mme **N. LAID**, Maître de conférences A à l'Université de Constantine 1 dans ce jury et je la remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour son aide précieuse dans ce travail*

*Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur **S. BEKKOUCHE**, Maître de conférences A à l'Université Salah Boubnider Constantine 3 en acceptant d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury, ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.*

*Merci du fond du cœur à Mr **A. ZERTAL** et **Ahmad Djari** pour leur aide, leur gentillesse et leur soutien moral.*

Dédicace

A mon père

A ma mère

A ma femme

A ma sœur

A tous ceux qui me sont chères

Merci 

SOMMAIRE

<i>LISTE DES ABREVIATIONS</i>	
<i>LISTE DES FIGURES</i>	
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.	Généralités sur les produits pharmaceutiques	5
I.1.	Introduction	5
I.2.	Les antihistaminiques	6
I. 2.1.	La Cyproheptadine	7
I. 2.2.	Synthèse de la Cyproheptadine	8
I. 2.3.	Toxicité de la Cyproheptadine	10
I.3.	Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement	11
II.	Procédés de traitement des eaux contaminées	13
II.1.	Introduction	13
II.2.	Traitement des contaminants pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée	14
II. 2.1.	Généralités	14
II. 2.2.	Procédés basés sur le réactif de Fenton	15
II.2.2.1.	Procédé de Fenton	15
II.2.2.2.	Procédé de Photo-Fenton	16
II.2.2.3.	Procédé de Fenton hétérogène	17
II.2.2.4.	Procédé de photo-Fenton oxalate hétérogène	19
II. 2.3.	Catalyseurs solides utilisés en photo-Fenton hétérogène	21
II.2.3.1.	Généralités	21
II.2.3.2.	Magnétite	23
II.2.3.3.	Synthèse de la magnétite	25
II. 2.4.	Application environnementale et médicale des nano magnétites	26
(i).	Adsorbant	26
(ii).	Catalyseur	26
III.	III. Recherches antérieures sur l'application des procédés de Fenton à la dépollution des eaux usées	27
III.1.	Application du système photo-Fenton homogène	27
III.2.	Application du système photo-Fenton hétérogène	28
III.3.	Application du système photo-Fenton oxalate hétérogène	31

Chapitre II: Matériels et méthodes

I.	Produits utilisés	35
I.1.	Substrat	35
I.2.	Réactifs, additifs et solvants	35
II.	Appareillage analytique	36
II.1.	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	36
II.2.	La-spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	37
II.3.	pH-mètre	38
II.4.	Radiomètre	39
II.5.	Dispositifs expérimentaux	39
III.	Techniques expérimentales	39
III.1.	Préparation des solutions aqueuses de CPH	39
III.2.	Protocole expérimentale	41
III. 2.1.	Etude d'adsorption	41
III. 2.2.	Milieu homogène	41
III. 2.3.	Milieu hétérogène	41
IV.	Méthodes d'analyse	42
IV.1.	Spectre UV-Visible du CPH	42
IV.2.	Chromatographie liquide à haute performance HPLC	42
IV.3.	Dosage du Fe(II)	43
IV.4.	Dosage du peroxyde d'hydrogène	44
IV.5.	Détermination des radicaux •OH	45
IV.6.	Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	46
IV.7.	Mesures du carbone organique total (COT)	48
V.	Diffraction des rayons X de la magnétite (MGN)	48

Chapitre III: Application de photo-Fenton hétérogène à la dégradation du CPH

I.	Introduction	51
II.	Evaluation de la réaction de photo-Fenton hétérogène	51
II.1.	Expériences préliminaires	51
II.2.1.	Photolyse directe du CPH par l'Energie UV	51
II.2.2.	Adsorption du CPH sur la surface de MGN	53
II.2.	Dégradation du CPH par le processus de photo-Fenton hétérogène	54
II.3.	Taux de la minéralisation du CPH Suivi par la DCO	58
III.	Facteurs influençant le procédé photo-Fenton hétérogène	59
III.1.	Influence de la concentration du catalyseur	60
III.2.	Influence de la concentration initiale du CPH	61
III.3.	Influence du pH de la solution	63
III.4.	Influence de la concentration initiale de H₂O₂	65

III.5.	Influence de quelques anions	66
III.5.1.	Influence de l'ajout des ions Cl^-	66
III.5.2.	Influence de l'ajout des ions de HCO_3^-	68
III.6.	Influence de l'ajout d'isopropanol	69
IV.	Conclusion	70

Chapitre IV : Application de photo-Fenton oxalate **hétérogène à la dégradation du CPH**

I.	Introduction	72
II.	Evaluation de la réaction de photo-Fenton oxalate hétérogène	73
II.1.	Expériences préliminaires	74
II.2.	Photolyse directe du CPH par l'Energie UV	74
II.3.	Equilibre d'adsorption du CPH sur la surface de MGN	75
II.4.	Dégradation du CPH par le processus de photo-Fenton oxalate hétérogène	75
II.5.	Evolution de la génération de H_2O_2 et de $Fe(II)$	78
II.6.	Evolution de la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$)	79
II.7.	Taux de la minéralisation du CPH	81
III.	Facteurs influençant le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène	82
III.1.	Influence de la concentration du MGN	82
III.2.	Influence de la concentration initiale du CPH	84
III.3.	Influence du pH de la solution	86
III.4.	Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique	87
III.5.	Influence de quelques anions	90
III.5.1.	Influence de l'ajout des ions Cl^-	90
III.5.2.	Influence de l'ajout des ions de HCO_3^-	91
III.6.	Influence de l'ajout d'isopropanol	93
IV.	Conclusion	95

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES

101

Abréviation

Liste des abréviations

CPH	: Cyproheptadine
MGN	: Magnétite
ACO	: Acide oxalique
λ	: Longueur d'onde (nm)
ε	: Coefficients d'absorption molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
C_0	: Concentration initiale du CPH (mg L^{-1})
C_t	: Concentration du CPH en solution à l'instant t (mg L^{-1})
R	: Rendement d'élimination (%)
I	: Intensité lumineuse (mW cm^{-2})
V	: Volume de la solution (L)
C_e	: Concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption (mg L^{-1})
R	: Rendement d'adsorption du substrat sur le catalyseur (%)
k_1	: Constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1})
k_2	: Constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
T	: Température (K)
V	: Vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
k_{app}	: Vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
t	: Temps (min)
R^2	: Coefficient de détermination
$t_{1/2}$: Temps de demi-vie de la réaction photocatalytique
k_0	: Constante indépendante de la température (min^{-1})
DCO	: Demande Chimique en Oxygène (mg L^{-1})
COT	: Carbone organique totale
POA	: Procédé d'oxydation avancée
DRX	: Diffraction des rayons X
PCP	: Pentachlorophénol
SMZ	: Sulfaméthazine
US	: Ultrasons
ROS	: Espèces réactives de l'oxygène
CBZ	: Carbamazépine
IBP	: Ibuprofène
HRT	: Temps de rétention hydraulique
EF	: Electro-fenton
BC	: bande de conduction
BV	: bande de valence

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1: Les différents domaines d'application des oxydes de Fer. (P22)

Figure I.2: Structure spinelle inverse de la magnétite. Les ions Fe(II) occupent une partie des sites octaédriques symbolisés en jaune et les ions Fe(III) sont dans les sites octaédriques en jaune et tétraédriques en vert. (P24)

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1 : Structure moléculaire de la Cyproheptadine (CPH). (P35)

Figure II.2: HPLC Shimadzu LC 20. (P37)

Figure II.3 : Spectrophotomètre UV/Visible type Thermo Fischer Evolution 201. (P38)

Figure II.4 : Dispositif d'irradiation photocatalytique monochromatique UV-A (longueur d'onde à 365 nm). (P39)

Figure II.5: Spectre UV-Visible du Cyproheptadine ($3,47 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) en solution aqueuse à pH libre. (P42)

Figure II.6 : Spectre HPLC du Cyproheptadine ($3,47 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) en solution aqueuse. (P43)

Figure II.7 : Courbe d'étalonnage de CPH obtenue par HPLC. (P43)

Figure II.8 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Fe(II). (P44)

Figure II.9 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de H₂O₂. (P45)

Figure II.10: Courbe d'étalonnage du phénol. (P46)

Figure II.11 : bloc chauffant utilisé pour la DCO (CR2200). (P47)

Figure II.12 : Droite étalonnage de la DCO. (P48)

Figure II.13 : Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro Philips. (P49)

Figure II.14 : Diagramme de diffraction des rayons X de la magnétite (MGN). (P49)

Chapitre III : Application de photo-Fenton hétérogène à la dégradation du CPH

Figure III.1 : Cinétique de disparition de CPH par photolyse directe sous l'irradiation UV. [CPH]= 10 mg L⁻¹, pH=3, $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm et T = 20°C. (P52)

Figure III.2 : Cinétique de disparition de CPH par photolyse directe sous l'irradiation UV en présence de peroxyde d'hydrogène. ([CPH] = 10 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 1 mmol L⁻¹, pH = 3,03, $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm et T= 20°C). (P53)

Figure III.3 : Evaluation de l'adsorption de Cyproheptadine sur la surface de MGN. ([CPH] = 10 mg L⁻¹, [MGN] = 1 g L⁻¹, pH = 3 et T= 20°C). (P54)

Figure III.4 : Evolution de la concentration de CPH en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction de photo-Fenton hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la décomposition de H₂O₂ par le procédé de photo-Fenton hétérogène. **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe²⁺ par le procédé de photo-Fenton hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ à pH=3). (P55)

Figure III.5 : L'évolution de la génération de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) au cours de processus photo-Fenton oxalate hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ à pH=3). (P56)

Figure III.6 : Représentation de Ln (C₀/C_t) en fonction du temps d'irradiation : ([CPH] = 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]=1 mmol L⁻¹ à pH=3). (P57)

Figure III.7 : Évolution de la DCO et du TOC au cours de la dégradation du CPH par le processus de photo-Fenton hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ et pH 3 ± 0,2). (P59)

Figure III.8 : Influence de la concentration du MGN sur la réaction de dégradation du CPH par photo-Fenton hétérogène. ([CPH]=10 mg L⁻¹, [H₂O₂]=1 mmol L⁻¹, pH= 3±0,2). (P61)

Figure III. 9 : Influence de la concentration initiale du CPH sur la réaction de dégradation du CPH par photo-Fenton hétérogène: ([CPH]= 5-40 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ et pH= 3,1±0,2). (P62)

Figure III.10 : Influence du pH de la solution sur la dégradation de CPH par photo-Fenton hétérogène: ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹). (P64)

Figure III.11 : Influence de la concentration du H₂O₂ sur la réaction de dégradation du CPH par photo-Fenton hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGM]= 1 g L⁻¹ et pH= 3±0,2). (P65)

Figure III.12 : Influence du Cl⁻ sur la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène: ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [Cl⁻]=1 mmol L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ et pH=3 ±0,1). (P67)

Figure III.13 : Influence du HCO₃⁻ sur la dégradation du CPH par la réaction de photo-Fenton hétérogène: ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [HCO₃⁻]=1 mmol L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ et pH=8,3±0,1). (P68)

Figure III.14 : Influence de l'Isopropanol sur la dégradation du CPH par la réaction de photo-Fenton hétérogène : ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [Isopropanol]= 100 mmol L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ et pH=3,1±0,1). (P69)

Chapitre IV : Application de photo-Fenton oxalate hétérogène

Figure IV.1 : Cinétique de disparition de CPH en photolyse directe sous l'irradiation UV. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1g L⁻¹, pH= 3, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et T = 20°C). (P74)

Figure IV.2 : Cinétique d'adsorption du Cyproheptadine sur la surface de Magnétite. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1g L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹, pH=3 et T = 20°C). (P75)

Figure IV.3 : Comparaison de l'efficacité des procédés : photo-Fenton homogène, photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène à la dégradation du CPH. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH= 3 ± 0,2). (P76)

Figure IV.4 : Évaluation de la formation de Fe²⁺ par les procédés : photo-Fenton oxalate hétérogène et photo-Fenton hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH= 3 ± 0,2). (P78)

Figure IV.5 : Évaluation de la formation de H₂O₂ par photo-Fenton oxalate hétérogène et la décomposition de H₂O₂ par photo-Fenton hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH= 3 ± 0,2). (P78)

Figure IV.6 : Evolution de la génération de radicaux hydroxyle (•OH) au cours du processus photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène. (P80)

Figure IV.7 : Évolution de la DCO et du COT de CPH pendant le processus photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion:** Evolution du rapport DCO/COT avec le temps d'irradiation. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH 3 ± 0,2). (P81)

Figure IV.8 : Effet de la concentration de MGN sur la dégradation de CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H₂O₂ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion2:** Évaluation de la formation de Fe²⁺ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH = 3). (P83)

Figure IV.9 : Effet de la concentration de CPH sur la dégradation de CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H₂O₂ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe²⁺ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ([MGN]= 1 g L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH = 3). (P85)

Figure IV.10 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de la CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H₂O₂ par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Evaluation de la formation de Fe²⁺ par photo-Fenton oxalate hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹ et [AOx]= 1 mmol L⁻¹). (P86)

Figure IV.11 : Effet de la concentration initiale d'acide oxalique sur la dégradation du CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H_2O_2 par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe^{2+} par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3 \pm 0,2$). (P88)

Figure IV.12 : Influence du Cl^- sur la dégradation du CPH par le système de photo-Fenton oxalate hétérogène: **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H_2O_2 par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe^{2+} par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AOx}]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,3 \pm 0,1$). (P90)

Figure IV.13 : Effet de l'addition de HCO_3^- sur la dégradation de CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H_2O_2 par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Evaluation de la formation de Fe^{2+} par photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AOx}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 8,3 \pm 0,1$). (P92)

Figure IV.14 : Influence de l'isopropanol sur la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène: **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H_2O_2 par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** évaluation de la formation de Fe^{2+} par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{IP}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AOx}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,1 \pm 0,1$). (P94)

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Quelques généralités sur la Cyproheptadine. (P08)

Tableau I.2 : La présence des produits pharmaceutiques dans les eaux. (P12)

Tableau I.3 : Principaux procédés d'oxydation avancée. (P15)

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude. (P36)

Chapitre III : Application de photo-Fenton hétérogène à la dégradation du CPH

/

Chapitre IV : Application de photo-Fenton oxalate hétérogène

/

*INTRODUCTION
GENERALE*

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants: pharmaceutiques, l'agro-alimentaire, la transformation du papier, les matériaux de construction, les produits cosmétiques, les diagnostics médicales, la production d'énergie et le textile. etc.

C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Récemment, une grande attention a été accordée aux résidus pharmaceutiques connus pour leur effet potentiel sur la pollution de l'environnement, principalement en raison de leur forte teneur en produits chimiques bioactifs. En outre, les produits pharmaceutiques sont considérés comme des polluants émergents dans les eaux usées, car ils ne sont toujours pas réglementés [Klavarioti et al., (2009) ; Oller et al., (2011)].

La généralisation de l'usage des produits pharmaceutiques en particulier les antihistaminiques, a été l'un des progrès thérapeutiques les plus importants. Leur usage est massif. Faiblement métabolisés dans les organismes, ces composés ne sont ensuite que partiellement éliminés dans les stations d'épuration. En conséquence, certains sont rejetés dans l'environnement où ils sont susceptibles de s'accumuler.

De plus, les produits résiduels organiques (boues de stations d'épuration, lisiers, fumiers, etc), qui contiennent souvent des antihistaminiques, sont couramment recyclés en agriculture pour leurs valeurs amendantes et fertilisantes. Des résidus pharmaceutiques ont donc été détectés dans les différents compartiments de l'environnement [Tamtam et al, (2011) ; Tamtam et al., (2009)]. Même à de faibles teneurs, l'exposition à long terme des microorganismes à ces composés aboutit à une augmentation de la résistance microbienne, constituant un risque potentiel majeur pour la santé humaine [Hirsch et al., (1999) ; Lorphensri et al., (2006) ; Mascolo et al., (2010) ; Tamtam et al, (2009) ; Tamtam et al, (2011a)]. Parmi ces antihistaminiques, la « Cyproheptadine » qui a été sélectionnée dans ce travail comme

polluant modèle, car elle est faiblement biodégradable et fréquemment détectée dans l'environnement. Ses propriétés cancérigènes ainsi que les niveaux élevés de résistance microbienne conduisent à des impacts toxicologiques et écotoxiques néfastes.

Considérés comme des polluants « émergents », le devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement fait depuis quelques années l'objet d'une attention particulière. Cependant, leur transport comme leur dégradation reste moins bien connu que celui d'autres contaminants organiques plus classiquement étudiés (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc).

Afin de contrôler la dispersion de ces polluants et de limiter les risques de contamination des milieux naturels, il est indispensable de développer des techniques de remédiations innovantes et efficaces en terme de coût et de respect de l'environnement.

Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes: AOPs) sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), espèces très fortement oxydantes et extrêmement réactives. Ces radicaux sont capables de minéraliser n'importe quel composé organique et organométallique. Ces procédés incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc.; des procédés photochimiques: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})/\text{UV}$ (photo-Fenton ou photocatalyse homogène), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène); des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton); des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

Le procédé de Fenton est considéré comme l'un des procédés d'oxydation avancés les plus puissants. La réaction de Fenton est basée sur la production de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) résultant de la réaction du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec des ions ferreux du catalyseur (Fe^{2+}) dans des conditions acides [Barb et al., (1951)].

Le processus photo-Fenton oxalate hétérogène présente de nombreux aspects positifs, tels que le rapport coût-efficacité élevé par rapport à la réaction de Fenton classique, étant donné que le peroxyde d'hydrogène dans le processus photo-Fenton oxalate hétérogène n'est pas ajouté mais se forme pendant la réaction, cela explique l'intérêt croissant pour l'utilisation de cette technologie dans le traitement des polluants de l'eau [Jeong et Yoon, (2005) ; Zuo et Hoigne,

(1992)]. Sa performance repose sur la grande capacité de production des quantités de peroxyde d'hydrogène, ce qui conduit nécessairement à une augmentation de la quantité de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) générés dans différentes conditions.

Divers catalyseurs ont été utilisés pour les différents systèmes de Fenton hétérogène [Copper et DeGraff, (1972) ; Parker et Hatchard, (1959)]. La magnétite (Fe_3O_4) est considérée comme un catalyseur important dans les réactions hétérogènes de Fenton et plus particulièrement dans le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène [Velichkova et al., (2013) ; Neyens et Baeyens, (2003)]. En faite, la magnétite est le seul oxyde pur contenant à la fois des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} ; cette propriété devrait avoir un effet positif sur l'activité catalytique [Neyens et Baeyens, (2003)]. Son efficacité était corrélée à la coexistence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le milieu réactionnel, ce qui stimule la décomposition des molécules H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux $\bullet\text{OH}$ [Copper et DeGraff, (1972) ; Sedlak et Hoigne, (1993)].

De nombreux chercheurs ont étudié l'efficacité du photo-Fenton comme procédé d'élimination de composés pharmaceutiques dans une solution aqueuse [Klavarioti et al., (2009); Oller et al., (2011)]. Cependant, il semble que l'application du système de photo-Fenton oxalate hétérogène au traitement des eaux polluées par des produits pharmaceutiques nécessite encore des recherches supplémentaires. De plus, la dégradation de la Cyproheptadine (CPH), un produit pharmaceutique de la famille des antihistaminiques, en utilisant la magnétite comme oxyde de fer, par les deux systèmes (CPH/Magnétite/ H_2O_2 et CPH/Magnétite/Acide oxalique) sous l'irradiation UV, n'a pas été établie.

L'objectif principal de cette étude est de tester l'efficacité de deux procédés: le système photo-Fenton hétérogène (UV/CPH/Magnétite/ H_2O_2) et le système photo-Fenton oxalate hétérogène (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique) à la dépollution des eaux polluées par un produit pharmaceutique, la Cyproheptadine (CPH). Cette étude vise entre autre à comparer et optimiser les conditions maximisant l'élimination de Cyproheptadine par ces deux procédés. Une comparaison entre l'évolution de la dissociation de H_2O_2 par le système Magnétite/ H_2O_2 /UV et la formation de H_2O_2 par le système Magnétite/Acide oxalique/UV a été établie avec une détermination du taux du radical $\bullet\text{OH}$ formé par chacun des deux systèmes. Ensuite, le taux de H_2O_2 et d'ions $\text{Fe}(\text{II})$ formés dans le système photo-Fenton oxalate hétérogène a été déterminé dans diverses conditions. De plus, les méthodes de concentration de carbone organique total (COT) et de demande chimique en oxygène (DCO) ont également été

mesurées pour estimer le degré de minéralisation des molécules de CPH. Les propriétés structurales de la magnétite (MGN) ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX).

Ce travail se décompose en quatre grands chapitres. Le premier correspond à l'étude bibliographique, débute par une introduction sur les problèmes de pollution aquatique par les produits pharmaceutiques et plus particulièrement la Cyproheptadine, suivie d'une revue détaillée sur les procédés d'oxydation avancée appliqués pour réduire cette pollution. Avec un résumé des études antérieures sur la dégradation de différents produits pharmaceutiques par les différents systèmes de Fenton.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées dans cette étude en intégrant la description des dispositifs, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.

Le troisième chapitre est principalement concerné par la dégradation de Cyproheptadine par le système de photo-Fenton hétérogène (UV/CPH/Magnétite/H₂O₂), en présence de Magnétite et des rayonnements artificiels (UV à 365 nm). Le suivi des cinétiques de décomposition de ce produit pharmaceutique a été réalisé en utilisant une HPLC. En addition, la Demande Chimique en Oxygène (DCO) de la Cyproheptadine a été suivie durant la réaction de dégradation pour déterminer son état de minéralisation. L'étude de l'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que: la concentration du Cyproheptadine, la concentration du Magnétite, le pH initial, la concentration de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), la présence des sels (NaCl, NaHCO₃) et l'addition de l'Isopropanol, a été réalisée.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation de Cyproheptadine en solution aqueuse par le système de photo-Fenton oxalate hétérogène (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique)). Le taux de dégradation par ce dernier procédé a été comparé à celui de photo-Fenton hétérogène (UV/CPH/Magnétite/H₂O₂) et celui de photo-Fenton homogène (UV/CPH/Fe²⁺/H₂O₂). Une étude paramétrique a été développée en précisant les influences d'un certain nombre de facteurs sur les réactions de dégradation, comme : la concentration du Cyproheptadine, le pH initial de la solution du polluant, la concentration du Magnétite, la concentration de l'acide oxalique, l'addition des sels à différentes concentrations (NaCl, NaHCO₃) et l'addition de l'Isopropanol.

CHAPITRE I :
Synthèse Bibliographique

I. Généralités sur les produits pharmaceutiques

I.1. Introduction

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou vétérinaires. Elles sont issues soit de la synthèse chimique ou biochimique soit de l'extraction à partir des plantes.

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme appelée le principe actif et une partie inactive composée de plusieurs excipients qui jouent un rôle capital à plusieurs niveaux comme la solubilisation du principe actif dans le cas des médicaments liquide, la conservation et le contrôle de l'administration et la libération du principe actif dans le corps.

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 [Dangoumau et al., (2006)].

En 2019, le marché mondial du médicament a atteint 1106 milliards de dollars de chiffre d'affaires (environ 977 milliards d'euros), en croissance de plus de 5% par rapport à 2018.

En Algérie, les plus grands efforts effectués par le gouvernement Algérien ont été constatés dans l'industrie pharmaceutique. C'est l'une des rares filières à avoir gagné des parts de marché face à l'importation. L'évolution de la production nationale du médicament entre 2008 et 2016, est passée de 25% à 47% [Maghrebmergent, (2017)]. Le marché pharmaceutique algérien est le troisième marché en Afrique [Mouna, (2015)].

En 2015, la consommation des produits pharmaceutiques fabriqués localement a été de 160 milliards de DA, soit 45% de la consommation totale du pays. L'objectif à moyen terme est d'atteindre les 80% et 90%. Les chiffres qui concernent l'industrie pharmaceutique sont à la hausse en volume et en valeur [Serre, (2014)] et les parts de marché de la production nationale ont été multipliées par cinq ces cinq dernières années avec une baisse de l'importation de 14,5% sur la même période [L'ECO NEWS l'info économique et financière en continu, (2017)]. Aujourd'hui, l'industrie pharmaceutique comporte plus de 80 unités industrielles,

150 unités en cours de réalisation et une croissance annuelle qui varie de 17% à 19% [Djelouat et Lahlou, (2018)].

I.2. Antihistaminique

Les antihistaminiques sont des médicaments qui traitent la rhinite allergique et d'autres allergies. En général, les gens prennent des antihistaminiques comme un médicament générique bon marché en vente libre qui peut soulager la congestion nasale, les éternuements ou l'urticaire causée par le pollen, les acariens ou l'allergie animale avec peu d'effets secondaires. Les antihistaminiques sont généralement destinés à un traitement à court terme. Les allergies chroniques augmentent le risque de problèmes de santé que les antihistaminiques pourraient ne pas traiter, notamment l'asthme, la sinusite et les infections des voies respiratoires inférieures. La consultation d'un professionnel de la santé est recommandée pour ceux qui ont l'intention de prendre des antihistaminiques pour une utilisation à long terme. [Using Antihistamines to Treat Allergies, (2017)].

Bien que les gens utilisent généralement le mot «antihistaminique» pour décrire les médicaments pour traiter les allergies, les médecins et les scientifiques utilisent le terme pour décrire une classe de médicaments qui s'oppose à l'activité des récepteurs de l'histamine dans le corps. [Canonica et Blaiss, (2011)]. Dans ce sens du terme, les antihistaminiques sont sous-classés selon le récepteur d'histamine sur lequel ils agissent. Les deux plus grandes classes d'antihistaminiques sont les antihistaminiques H1 et les antihistaminiques H2.

Les antihistaminiques H1 agissent en se liant aux récepteurs de l'histamine H1 dans les mastocytes, les muscles lisses et l'endothélium dans le corps ainsi que dans le noyau tubéromammillaire du cerveau. Les antihistaminiques qui ciblent le récepteur de l'histamine H1 sont utilisés pour traiter les réactions allergiques du nez (par exemple, démangeaisons, écoulement nasal et éternuements). De plus, ils peuvent être utilisés pour traiter l'insomnie, le mal des transports ou les vertiges causés par des problèmes d'oreille interne. Les antihistaminiques H2 se lient aux récepteurs de l'histamine H2 dans le tractus gastro-intestinal supérieur, principalement dans l'estomac. Les antihistaminiques qui ciblent le récepteur H2 de l'histamine sont utilisés pour traiter les conditions d'acide gastrique (par exemple, les ulcères gastro-duodénaux et le reflux acide).

Les récepteurs de l'histamine présentent une activité constitutive, de sorte que les antihistaminiques peuvent fonctionner soit comme un antagoniste de récepteur neutre, soit comme un agoniste inverse au niveau des récepteurs de l'histamine.

I.2.1. Cyproheptadine

La cyproheptadine est un antihistaminique H1 à usage systémique, qui se caractérise par un effet sédatif marqué aux doses usuelles, lié à une activité antihistaminique, anticholinergique et adrénolytique centrale; un effet anticholinergique, à l'origine d'effets indésirables, et enfin un effet adrénolytique, pouvant retentir au plan hémodynamique (risque d'hypotension orthostatique).

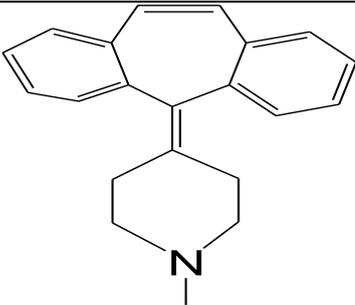
Les antihistaminiques ont en commun la propriété de s'opposer, par antagonisme compétitif plus ou moins réversible, aux effets de l'histamine, notamment sur la peau, les vaisseaux et les muqueuses conjonctivales, nasales, bronchiques et intestinales.

La cyproheptadine possède une activité antisérotonine, à l'origine d'effets utérotoniques.

La cyproheptadine est utilisée dans la prise en charge de manifestations allergiques (conjonctivites, rhinites, urticaires).

La dénomination chimique et quelques propriétés physico-chimique de la Cyprohéptadine sont présentés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Quelques généralités sur la Cyproheptadine.

Nom général	Cyproheptadine
Noms chimiques	4- (5H-Dibenzo [a, d] cycloheptén-5-ylidène) -1-méthylpipéridine; 1-méthyl-4- (5H-dibenzo- [a, d] cyclohepténylidène) pipéridine; 5- (1-méthyl pipéridylidène-4) -5H-dibenzo [a, d] cycloheptène; 1-méthyl-4- (5-dibenzo [a, e] cycloheptatriénylidène) pipéridine; 4- (1,2: 5,6-dibenzocycloheptatriénylidène)-1-méthyl pipéridine. [Grasselli et Ritchey, (1975)].
Nom commercial	Anarexol, Antegan, Nuran, Periactin, Vimicon, Cipractine, péritol, dronactine, périactinol.
Formule moléculaire	C ₂₁ H ₂₁ N
Structure moléculaire	
Masse moléculaire	Base anhydre 287,39, HCl anhydre 323,86 Sesquihydrate HCl 350,89 (g mol ⁻¹)
Composition élémentaire	C (87,76%), H (7,37%), N (4,87%)
Apparence, couleur, odeur et stabilité	Poudre cristalline blanche à légèrement jaune inodore ou pratiquement inodore et a un léger goût amer; relativement stable à la lumière, stable à température ambiante et non hygroscopique; le séquihydraté est stable à l'air [Mack Publishing Co., Easton, (1975)].
Solubilité	0,0136 mg/mL dans l'eau

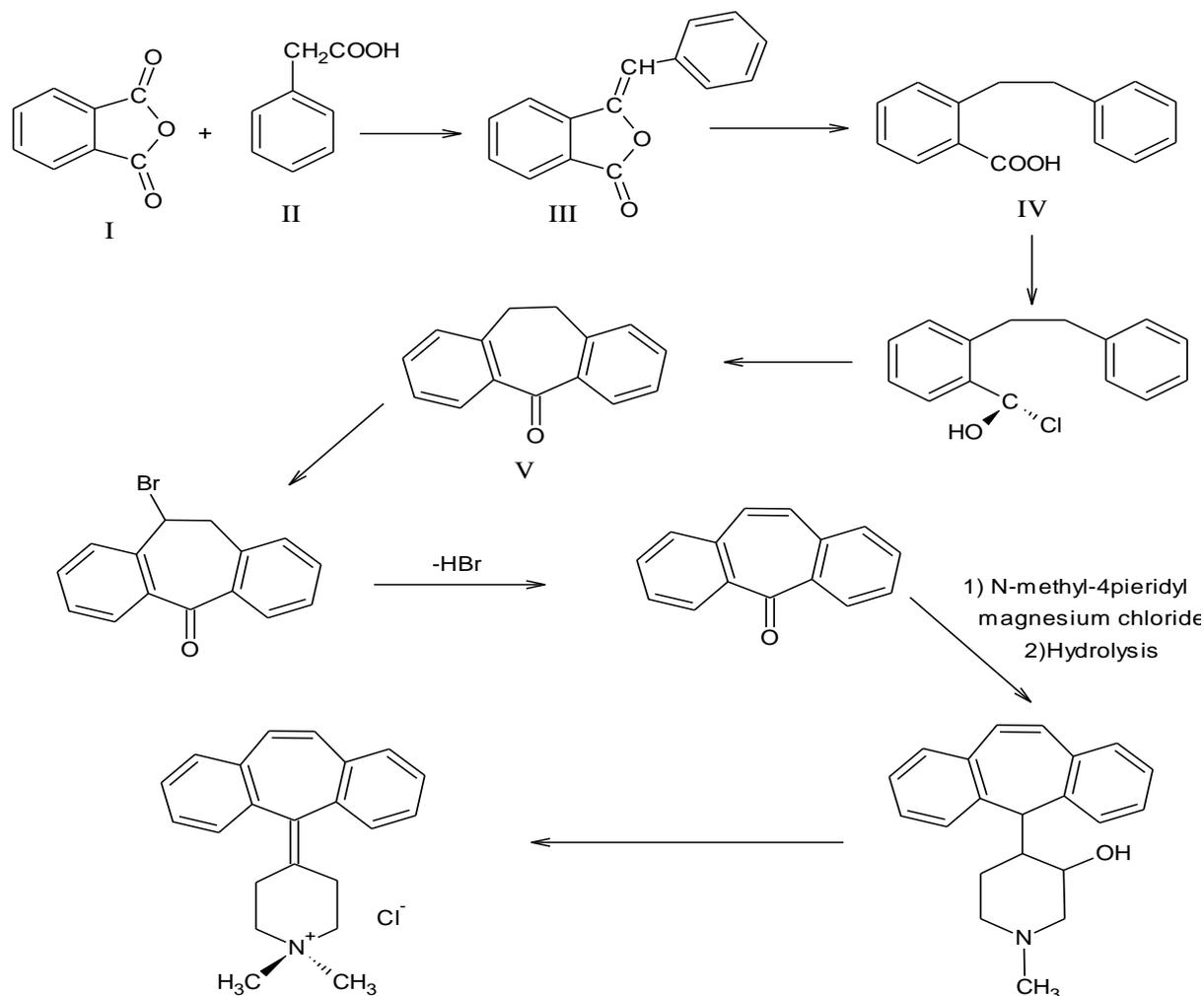
I.2.2. Synthèse de la Cyproheptadine

Plusieurs méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour la synthèse de la Cyprohéptadine:

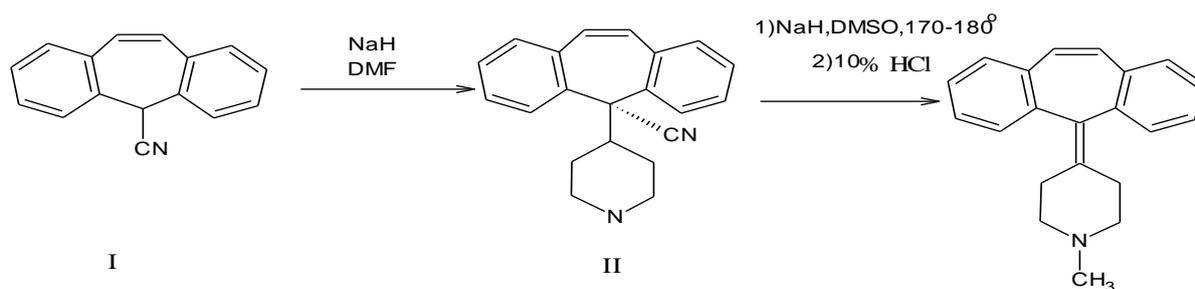
a) L'anhydride phtalique (I) est mis à réagir avec l'acide phénylacétique (II) pour former le 3-benzylidènephtalide (III) qui, par isomérisation et hydrogénation, donne l'acide 2-phénylbenzoïque (IV). Celui-ci est converti en son chlorure d'acide qui subit ensuite une condensation pour fermer le 7-membered et donnent 10, 11-déhydro-5H-dibenzo [a, d]

cycloheptène-5-one (V). La bromation à la 1-position suivie de la déshydrobromination introduit la double liaison 10, 11.

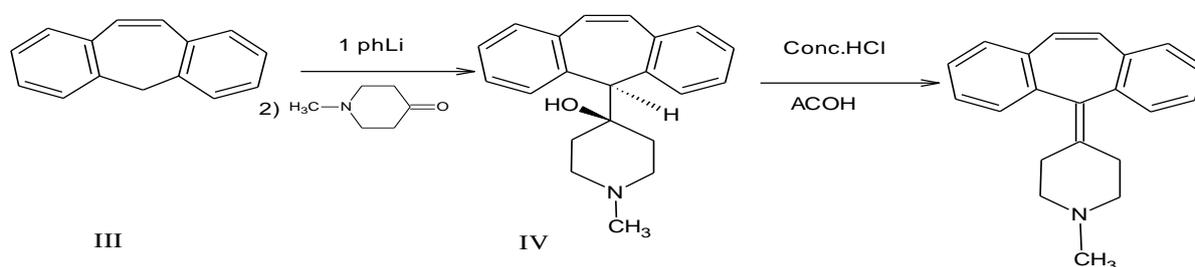
Cette cétone avec la 4-chloro-1-méthylpipéridine suivie d'une déshydratation du carbinol résultant donne de la Cyproheptadine (base) qui, par réaction avec une quantité équimolaire de chlorure d'hydrogène, forme le sel chlorhydrate [Atherden, (1969)].



b) Conversion de 5-cyanodibenzo [a, d] cycloheptadine (I) en son dérivé de pipéridine II correspondant qui, lors d'un traitement avec de l'hydrure de sodium, du diméthylsulfoxyde anhydre à 170-180° puis porté au reflux avec 10% de HCl donne le cyproheptadine avec un rendement de 87% [Vargha et al., (1970)].



c) Traitement de dibenzo [a, d] cycloheptène III avec du phényle lithuim dans le tétrahydrofurane et l'éther, l'anion généré réagit avec de la 1-méthyl-4-pipéridone pour donner IV qui se déshydrate par reflux avec de l'acide acétique dans le HCl concentré [Vargha et al., (1970)].



I.2.3. Toxicité de la Cyproheptadine

La Cyproheptadine est un antihistaminique de première génération ayant une activité anti-sérotinergique. Bien qu'il ait été démontré que les antihistaminiques en général provoquent la mort lorsqu'ils sont pris en excès, il n'y a que deux cas publiés de décès dus à la Cyproheptadine [Levine, et al., (1985)], et il y a au moins six cas rapportés de toxicité de la Cyproheptadine [Baehr et al., (1989)]. Les intoxications signalées concernaient principalement les nourrissons et les jeunes avec des doses d'ingestion allant de 12 à 332 mg.

Kinderheilkd (1978) ont évalué 113 cas d'ingestion accidentelle de Cyproheptadine par des enfants. Aucune altération menaçant le pronostic vital n'a été observée après des doses allant de 0,3 à 6,15 (x : 1,89) mg par kg de poids corporel. De la somnolence, de l'excitation, des hallucinations, de l'ataxie, de la tachycardie et des contractions musculaires ont été observés fréquemment, et parfois des douleurs gastriques, des surfaces muqueuses sèches, une mydriase et une rubéose du visage étaient présentes. Les symptômes sont apparus rapidement après l'ingestion et n'ont généralement pas duré plus de 6 à 12 heures. Lorsqu'elle est administrée à des doses thérapeutiques, la Cyproheptadine réduit la sécrétion de l'hormone corticotrope hypophysaire ou adrénocorticotrophine, de cortisol, de prolactine et d'hormone

de croissance, abaisse les concentrations de glucose dans le sang et augmente les niveaux d'acides gras libres non estérifiés. Les parents se plaignent fréquemment des habitudes alimentaires insatisfaisantes de leurs enfants, mais le manque d'appétit chronique nécessitant une attention thérapeutique. La Cyproheptadine est un agent aux effets secondaires considérables, et elle ne doit être prescrite, notamment aux enfants qu'après une délibération très prudente.

I.3. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Aujourd'hui, à cause d'une industrialisation grandissante et en perpétuelle évolution technique, des nouveaux produits font chaque jour leur entrée sur le marché. L'industrie pharmaceutique est un exemple de ces industries, qui est en constant développement de nouvelles molécules afin de répondre à la demande croissante des patients et consommateurs. Il existe une très grande diversité de médicaments, consommés par la population, à différentes fréquences [Buser et Muller, (1998) ; Garric et al., (2006)].

Par conséquent, devant cette importante utilisation de produits pharmaceutiques par la population, il peut être suspecté que ces composés puissent être relâchés dans l'environnement là où une activité anthropique est présente. En effet, les composés pharmaceutiques peuvent être relâchés dans l'environnement à travers trois différentes voies:

- par le déversement des eaux usées,
- par les sites d'enfouissement sanitaire
- par l'usage agricole via l'excrétion des médicaments par les animaux.

Le rejet des eaux usées constitue la principale voie d'entrée des produits pharmaceutiques dans l'environnement. En effet, les eaux usées peuvent être contaminées par les composés pharmaceutiques à cause de l'excrétion par le corps du composé à un certain pourcentage.

Les améliorations analytiques observées ces dernières décennies et notamment l'abaissement impressionnant des seuils de détection ont permis la détection des produits pharmaceutiques en trace dans plusieurs systèmes aquatiques.

Depuis le premier rapport sur la présence des produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et les eaux de surface publiés par Hignite et Azarnoff en 1977 [Hignite et Azarnoff, (1977)], montrant la présence d'acide salicylique et d'acide clofibrique dans les eaux d'une station d'épuration de Kansas City. Plusieurs publications ont révélé la détection des produits

pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g L}^{-1}$ dans diverses matrices environnementales.

Dans un premier temps, les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à ce qu'un lien ait été fait entre l'œstradiol et ses effets sur la féminisation de la population des poissons [Carlsson et al., (2006)].

Les concentrations des produits pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement varient d'un composé à l'autre et également d'un site à l'autre. Le Tableau I.2 rassemble quelques données de littérature de la présence des produits pharmaceutiques dans les eaux superficielles.

Tableau I.2 : La présence des produits pharmaceutiques dans les eaux.

Groupe thérapeutique	Médicaments	Concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Références
Antihistaminique	Cyproheptadine	0,05	[Buser et Muller (1998)] [Garric et al., (2006)] [Hucker et Balleto,(1974)]
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole Triméthoprime Erythromycine	0,05 – 0,239 0,013 – 0,3 0,1 – 1,7	[Ashton et Hilton, (2004)] [Kolpin, (2002)] [Kolpin,(2004)]
Anti inflammatoires	Ibuprofène Diclofénac	0,08 – 0,22 0,002 – 0,069	[Bendz, (2005)] [Weigel, (2003)]
Analgésiques	Paracétamol	0,11	[Kolpin, (2004)]
antidépresseur	Fluoxétine	0,012	[Kolpin, (2002)]

La pollution des eaux constitue une grave menace pour la santé humaine mais aussi pour l'écosystème notamment l'épuisement des ressources en eau pure. Une des sources importantes qui causent la pollution des eaux, même en faibles concentrations, sont les produits pharmaceutiques et leurs métabolites. Les concentrations dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux partiellement traitées étaient généralement inférieures à $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (ou 100 ng L^{-1}), alors que dans les zones traitées les doses enregistrées sont restées généralement au-dessous de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ (ou 50 ng L^{-1}). Le problème de la présence dans l'eau de produits pharmaceutiques apparaît donc comme bien réel, même si ce n'est qu'à l'état de traces [Escher et al., (2011) ; Buser et al., (1998)].

Par ailleurs, la présence de produits pharmaceutiques spécifiques dans une source d'eau varie d'un endroit à l'autre selon le type de produit et les quantités déversées. La nature des

produits pharmaceutiques prescrits, utilisés ou fabriqués dans la zone et la taille de la population jouent également un rôle important.

Pour procéder à l'évaluation qualitative et quantitative des risques de ces substances, il faut connaître des relations dose-effet et l'estimation des expositions, s'agissent aussi bien des populations que des écosystèmes. On dispose actuellement des données sur l'impact significatif de ces substances sur la flore et la faune notamment en matière d'antibiorésistance, mais ces impacts écologiques sont encore insuffisamment évalués ainsi que les risques sanitaires sur l'homme et les animaux [Garric et al., (2006)].

II. Procédés de traitement des eaux contaminées

II.1 Introduction

Des études sur les risques pour l'homme et pour l'écosystème liés aux résidus médicamenteux présents dans l'environnement sont recommandées pour comprendre leurs comportements et leurs devenir dans l'environnement [Hirsch et al., (1999) ; Hernando et Mezcuca, (2006)]. Ces eaux usées contaminées sont amenées par le réseau d'assainissement aux stations d'épuration où ces affluents seront traités avant d'être rejetés dans le milieu récepteur. Cependant, le volume et la diversité des composés retrouvés sur le marché complexifient l'efficacité du traitement. En effet, certaines de ces molécules sont susceptibles, à cause de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, de passer à travers les différentes étapes de la filière de traitement d'épuration.

Ces composés seront ainsi rejetés, dans l'environnement, à l'état de trace via les effluents. Généralement, le traitement des eaux usées se fait de manière conventionnelle (traitement biologique, procédés membranaires, adsorption sur charbon actif, coagulation- floculation,..). Cependant, ces procédés ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées.

L'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA) a été largement étudiée et prouvée, depuis plusieurs décennies, sur la majorité des produits organiques : Solvants, pesticides, colorants et plus récemment d'autres contaminants dits émergents tels les composés pharmaceutiques, qui ne sont pas encore réglementés, mais qui sont susceptibles de l'être dans un avenir proche du fait de leur impact sur la santé et l'environnement.

II.2. Traitement des contaminants pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée

II.2.1. Généralités

Actuellement, il existe une variété de procédés et des technologies disponibles pour le traitement des eaux usées et ces derniers peuvent être classés en traitement primaire, secondaire ou tertiaire. Le traitement primaire aide à éliminer les particules en suspension et les graisses des eaux usées. Le traitement secondaire, qui enferme aussi les procédés biologiques, a pour but l'élimination de la matière organique dissoute et le traitement tertiaire (chloration, ultraviolet) est généralement destiné à la destruction des micro-organismes nocifs présents dans les eaux usées.

D'un côté les systèmes biologiques conventionnels sont inaptes d'éliminer les polluants toxiques et/ou récalcitrants et l'existence d'une législation plus stricte concernant le contrôle de la pollution d'autre côté, rendent nécessaire le développement de nouveaux procédés de traitements. Depuis les dernières années la nécessité de nouveaux systèmes de traitement d'eaux s'est imposée, et une attention particulière s'est portée sur les procédés d'oxydation avancée. Ces derniers représentent un complément ou une alternative utile aux techniques existantes comme la floculation, la précipitation, l'adsorption, l'osmose inverse, la combustion et les procédés biologiques [Sarria, (2003)].

Une variabilité de techniques de traitement peut être appliquée pour purifier l'eau usée contenant des composés pharmaceutiques. Les Procédés d'Oxydation Avancée sont connues pour être des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements [Glaze et al, (1987)]. Ces Procédés d'Oxydation Avancée sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) [Suty et al, (2003)].

Les radicaux hydroxyle ont la capacité d'oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée) [Parsons, (2004)]. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons $-\text{C}=\text{C}-$ et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires [Gogate et Pandit, (2004)]. Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Principaux procédés d'oxydation avancée.

Procédé non-photochimique	Procédé photochimique
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O ₂)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV/O ₃)
Radiolyse	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)

Le radical hydroxyle possède un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V). En générale, il est considéré comme l'espèce active responsable de la destruction des polluants. Les cinétiques des réactions chimiques faisant intervenir de telles espèces semblent être du premier ordre par rapport à la concentration en radical hydroxyle et à celle du polluant. Les constantes cinétiques (k) de ces réactions chimiques sont comprises entre 10⁸ et 10¹⁰ mol L⁻¹ s⁻¹, alors que la concentration en radicaux hydroxyles pour ces procédés est de l'ordre de 10⁻¹⁰ – 10⁻¹² mol L⁻¹. Par conséquent, la constante du pseudo premier ordre (k') est comprise entre 10⁻⁴ et 1 s⁻¹.



$$v = k [\bullet\text{OH}] [\text{polluant}] = k' [\text{polluant}] \quad (\text{I.2})$$

Néanmoins, certaines molécules organiques simples sont difficilement attaquées par ce radical comme les acides acétique, maléique, oxalique, l'acétone, le chloroforme et le tétrachloroéthane [Goi, (2005)].

II.2.2. Procédés basés sur le réactif de Fenton

II.2.2.1. Procédé de Fenton

L'une des réactions les plus connues parmi les réactions d'oxydations catalysées par un métal est l'oxydation par le procédé Fenton des composés organiques miscibles ou solubles dans l'eau [Tekin et al., (2006)]. Cette réaction donne une source rentable de radicaux hydroxyles ce qui engendre un rendement élevé de la réaction de dégradation, en plus de la simplicité à utiliser et à entretenir [Papic et al., (2009)], le réactif de Fenton peut être utilisé pour le traitement de la micropollution causée par les produits pharmaceutiques résiduels dans les eaux de surface, ainsi que des effluents industriels [Ay et Kargi, (2010)]. La possibilité d'adapter les conditions opératoires de la réaction tel que : la concentrations de catalyseur et l'oxydant par rapport à la charge en polluants rend ce procédé tout aussi bien adapté au

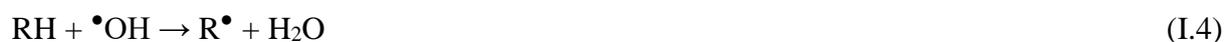
traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique ou des hôpitaux qu'à l'élimination de médicaments sous la forme de micropolluants des eaux de surface.

Les réactifs utilisés (le fer et le peroxyde d'hydrogène) sont très abondants et non toxiques et facile à manipuler et sans danger pour l'environnement [Papic et al., (2009)]. Le mélange de Fe_2SO_4 ou d'autre complexe ferreux (le réactif de Fenton) et H_2O_2 à pH acide, favorisant la décomposition de H_2O_2 via une série de réactions catalytiques par l'ion Fe^{2+} qui produisent des radicaux hydroxyles, généralement connus par leur capacité d'oxydation très élevée et peuvent oxyder les composés organiques récalcitrantes dans un temps plus au moins court [Tekin et al., (2006)].

La réaction globale est [Fenton, (1894)] :



Les radicaux hydroxyles générés de cette réaction sont des entités capables d'attaquer rapidement les substrats organiques (RH) ce qui provoque la décomposition chimique de ces derniers par addition sur la liaison insaturée $\text{C}=\text{C}$ [Lucas et Peres, (2006)].



De nombreuses réactions concurrentes, peuvent être impliquées. Les radicaux hydroxyles peuvent être aussi consommés avec le Fe^{2+} ou le peroxyde d'hydrogène selon les réactions (I.7 et I.8) [Lucas et Peres, (2006)]:



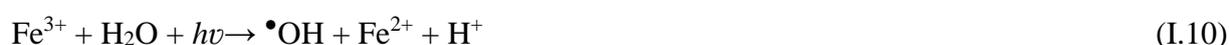
II.2.2.2. Procédé de Photo-Fenton

En présence de la lumière UV, la décomposition du peroxyde d'hydrogène lors de la réaction avec les ions ferreux produit les radicaux hydroxyles, ceci contribue à une voie supplémentaire pour la génération de radicaux libres, ce qui augmente la concentration des radicaux hydroxyles [González et al., 2007]. L'ion Fe^{3+} est capable d'absorber la lumière dans la plage allant jusqu'à 400 nm, ce qui permet d'utiliser la lumière solaire tout en favorisant la photo-réduction [Rozasa et al., (2010) ; Sires et al., (2007)] :

S'il n'existe pas d'interactions entre l'ion Fe^{3+} et le polluant, les complexes $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2$ sont les sources des radicaux $\bullet\text{OH}$ sous l'effet d'irradiation [Litter, (2005) ; Navarro et al., (2010)].

Si le polluant est un acide carboxylique, l'ion Fe^{3+} forme des complexes stables qui présentent des bandes de transfert de charge ligand-métal dans le spectre UV-Visible. Ces complexes sont actifs en général, sous irradiation ils génèrent de Fe^{2+} [Litter, (2005) ; Navarro et al., (2010)]:

En plus des réactions du procédé Fenton dans le procédé photo-Fenton, la formation du radical hydroxyle se produit également par les réactions suivantes [Litter, (2005)]:



I.2.2.3. Procédé de Fenton hétérogène

Le procédé de Fenton hétérogène est un processus d'oxydation catalytique qui se produit à la surface des sites actifs métalliques. La décomposition de H_2O_2 dans la réaction de Fenton hétérogène suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène [Hassan et Hameed, (2011)].

Pour surmonter les inconvénients des procédés de type Fenton, les catalyseurs hétérogènes impliqués dans les procédés de type Fenton ont récemment fait l'objet de beaucoup d'attention.

Les mécanismes possibles des semi-conducteurs y compris l'oxyde de fer peuvent être résumés comme suit. Dans la première étape, un photon d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite du matériau, qui sépare la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV), est absorbé par une particule semi-conductrice d'oxyde de fer. Ceci donne lieu à la génération de la paire électron/trou (Eq. (I.13)). Bien que la paire électron/trou excité puisse se recombiner et libérer l'énergie sous forme de chaleur, certains des électrons et des trous excités peuvent contribuer à des réactions redox à la surface d'une particule semi-conductrice d'oxyde de fer. Les processus redox les plus pertinents, qui ont lieu après la photo-génération d'électrons (e^-_{CB}) et de trous (h^+_{VB}) dans des particules semi-conductrices d'oxyde de fer en suspension dans un milieu aqueux, contenant également une substance organique (RX), sont

résumés dans les équations (I.11) à (I.15). (Fe^{2+} et Fe^{3+} représentent les espèces $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en phase solide ou en solution).



L'irradiation peut également améliorer le processus hétérogène de Fenton en présence des particules contenant du fer, en favorisant la photo-réduction de Fe^{3+}OH en Fe^{2+} (Eq. (I.16)), qui réagit ensuite avec H_2O_2 générant des radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface des particules (Eq. (I.17)).



Dans le procédé Fenton hétérogène, les sels de fer sont adsorbés sur la surface des catalyseurs et dans un milieu aqueux approprié; les réactions de réduction-oxydation entre $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ ont lieu en présence de peroxyde d'hydrogène qui favorise la formation de composants réactifs tels que les radicaux ($\bullet\text{OH}$) et hydroperoxyde ($\text{HO}_2\bullet$). Les radicaux générés par la décomposition du peroxyde d'hydrogène peuvent oxyder les composés organiques adsorbés sur le catalyseur ou dégrader les composés organiques solubles au voisinage des ions de fer actifs présents à la fois à la surface du catalyseur et dans la phase liquide. Ainsi, le complexe $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ formé à la surface du catalyseur peut réagir avec H_2O_2 permettant ainsi aux ions de fer de participer au cycle catalytique de Fenton.

Les oxydes de fer sont parmi les composants les plus réactifs chimiquement des matières en suspension dans les systèmes aquatiques et peuvent être facilement préparés dans des conditions de laboratoire [Cornell et Schwertmann, (2003)]. De plus, ils sont considérés comme des composés non toxiques et respectueux de l'environnement, tout comme les ions de fer libres [Huang et al., (2012)]. La plupart d'entre eux révèlent des propriétés semi-conductrices et peuvent alors également agir comme photocatalyseurs, même si leur efficacité

globale peut être altérée par une recombinaison trou-électron très rapide [Zhangl, et al., (1993)].

Des catalyseurs hétérogènes à base de nanoparticules d'oxyde de fer (NPs) ont été utilisés pour contourner la limitation de pH du processus photo-Fenton hétérogène [Andreozzi et al., (2003); Yuan et al., (2013) ; Nieto-Juarez et Kohn, (2013)]. Les ions de fer sont immobilisés à la surface du catalyseur et ne sont pas soumis à des réactions de complexation à pH élevé [Andreozzi et al., (2003); Yuan et al., (2013)]. En particulier, la magnétite (Fe_3O_4) est considérée comme un catalyseur hétérogène efficace et a été utilisée dans l'oxydation de plusieurs composés organiques via le procédé Fenton [Nieto-Juarez et Kohn, (2013) ; Asadishad et al., (2013) ; Pecson et al., (2012) ; Cabiscol et al., (2000)]. Son activité était liée à l'existence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le site octaédrique de sa structure cristalline, qui activent la décomposition de la molécule H_2O_2 conduisant à la formation de radicaux $\bullet\text{OH}$ [Cartron et al., (2006) ; Andrews et al., (2003)]. Pendant ce temps, son magnétisme inhérent facilite la séparation des NPs du système réactionnel en fin d'opération [Upritchard et al., (2007)].

II.2.2.4. Procédé de photo-Fenton oxalate hétérogène

L'acide oxalique est omniprésent dans le sol, l'eau et l'atmosphère. Il est en principe sécrété par les racines des plantes [Balmer et al., (1999)] ou formé par la combustion incomplète d'hydrocarbures [Zuo et Hoigne, (1993) ; Zuo, J. Hoigne, (1992)]. La coexistence dans la nature du fer, de l'acide oxalique et de la lumière du soleil peuvent établir un système homogène de type photo-Fenton où le fer est sous forme dissoute, ou un système hétérogène de type photo-Fenton où le fer est sous forme solide. A cause de la présence des espèces de fer sous forme amorphe ou (hydr)oxydes, le système hétérogène Fe(III)-oxalate devrait être plus applicable à l'environnement naturel. Dans les années 1990, plusieurs auteurs de recherche [[Panias et al., (1996) ; Panias et al., (1996) ; Litter et al., (1991) ; Siffert et Sulzberger, (1991) ; Sulzberger et Laubscher (1995)] ont étudié les mécanismes de dissolution des (hydr)oxydes de fer dans une solution aqueuse d'oxalate.

Le complexes Fe-oxalate se forme principalement par l'adsorption chimique de l'acide oxalique à la surface de l'oxyde de fer, et simultanément la dissolution non réductrice/réductrice de l'oxyde de fer a lieu [Mazellier et Sulzberger, (2001) ; Li et al., (2007) ; Liu et al., (2006) ; Wang et al., (2008), Lan et al., (2008)]. La dissolution réductrice des complexes Fe(III)-oxalate peut significativement être améliorée par l'irradiation lumineuse, produisant Fe(II) et le radical oxalate $(\text{C}_2\text{O}_4)^{\bullet-}$ [Litter Siffert et Sulzberger, (1991) ;

Sulzberger et Laubscher (1995) ; Mazellier et Sulzberger, (2001) ; Li et al., (2007) ; Liu et al., (2006) ; Wang et al., (2008), Lan et al., (2008)]. En présence d'O₂, l'oxydant le plus réactif, •OH, peut être obtenu par la réaction de Fenton de H₂O₂ avec Fe(II), et le cycle du fer impliquant une série de radicaux actifs peut avoir lieu dans le système [Lan et al., (2008) ; Sedlak et Hoigné, (1993); Liu et al., (2007)].

En comparaison avec le procédé photo-Fenton classiques (Fe²⁺ ou Fe³⁺/H₂O₂), le système photo-Fenton-oxalate peut former H₂O₂ *in situ*, il a une efficacité plus élevée pour la dégradation des composés organiques [Sedlak et Hoigné, (1993); Safazadeh-Amiri et al., (1997)]. Les systèmes hétérogènes Fenton-oxalate, qui ne provoquent pas facilement la contamination secondaire d'ions Fe dissous abondants dans les applications pratiques, n'ont reçu que peu d'attention, contrairement aux systèmes homogènes Fenton-oxalate qui ont été explorés dans de nombreuses études antérieures [Sedlak et Hoigné, (1993) ; Liu et al., (2007) ; Safazadeh-Amiri, (1997) ; Zuo et Zhan, (2005) ; Faust et Zepp, (1993) ; Jeong et Yoon, (2005) ; Wu et al., (1999)].

Dans le système hétérogène, les nombreux (hydr)oxydes de fer utilisés montrent différentes propriétés de dissolution [Sulzberger et Laubscher (1995)]. Ces propriétés qui dépendent de leurs méthodes de préparation et leurs structures intrinsèques, ont une grande influence sur leurs activités [Wang et al., (2009) ; Yu et al., (2009a) ; Yu et al., (2009b)]. Aussi, les dopants affectent de manière significative l'activité photocatalytique des oxydes de fer [Zhou et al. (2006) ; Li et al. (2007)]. Dans le système hétérogène irradié oxyde de fer-oxalate, le cycle du fer, qui se produit à la fois de manière hétérogène et homogène [Litter et al., (1991) ; Siffert et Sulzberger, (1991) ; Sulzberger et Laubscher (1995)], est essentiel car il produit H₂O₂ et •OH en continu. Cependant, les études des dissemblances des oxydes de fer avec différentes structures cristallines dans la dégradation des contaminants et en particulier la génération de H₂O₂ et des différentes espèces de Fe sont rares, mais sont très importantes pour comprendre ces réactions hétérogènes compliquées.

Les systèmes photochimiques hétérogènes Fe(III)/oxalate devraient être plus viables pour une application industrielle en comparaison avec les systèmes photochimiques homogènes Fe(III)/oxalate, à cause de l'omniprésence des oxydes de Fe(III) naturels et leurs sensibilité à l'excitation lumineuse [Gulshan et al., (2010)]. Des études antérieures ont rapporté l'efficacité de ces systèmes photochimiques hétérogènes à la dégradation de nombreux polluants

organiques nocifs tels que le diuron, le pentachlorophénol, le bisphénol A et les colorants azoïques [Gulshan et al., (2010) ; Wu et al., (2012) ; Wei et al., (2012)].

Dans de tels systèmes, plusieurs oxydes de Fe(III) ont été étudiés, dont la goethite (α -FeOOH), l'hématite (α -Fe₂O₃), la maghémite (γ -Fe₂O₃), la magnétite (Fe_3O_4), la lépidocrocite (γ -FeOOH), la schwertmannite ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et les produits de corrosion du fer. Cependant, une différence certaine a été observée entre les efficacités de dégradation des matières organiques avec différents types d'oxydes de fer. C'est essentiellement à cause des réactions interfaciales à la surface des oxydes de fer qui sont l'étape déterminante de la vitesse de toutes les réactions dans les systèmes photochimiques oxydes de fer-oxalate [Balmer et Sulzberger, (2010) ; Gulshan et al., (2010)]. Les oxydes de fer ayant différentes caractéristiques (structures cristallines et surface spécifique) pourraient affecter fortement les taux de production des espèces réactives d'oxygène et de dégradation des polluants organiques cibles.

II.2.3. Catalyseurs solides utilisés en photo-Fenton hétérogène

II.2.3.1. Généralités

Le fer est un élément constitutif et fonctionnel essentiel des milieux naturels ; son caractère ubiquiste dans les environnements continentaux en fait un élément chimique de choix car son degré d'oxydation et sa spéciation (phases minérales solides de Fe(III) et/ou Fe(II), complexes organiques) constituent des marqueurs des conditions physicochimiques et du fonctionnement biologique des milieux. C'est le quatrième élément chimique (5,1 % en poids) le plus abondant dans la croûte terrestre, après l'oxygène (47 %), le silicium (28 %) et l'aluminium (8 %) [Butcher et al., (1994)]. Le fer est très réactif dans les milieux naturels, où il forme des minéraux stables et insolubles de fer ferreux (Fe(II)) et/ou ferrique (Fe(III)); il existe au moins 17 minéraux de type oxydes de fer au sens large, répartis entre oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes [Cornell et Schwertmann, (2003)].

En général, on peut les répartir en trois classes selon l'état d'oxydation du fer :

- Les oxydes ferriques tels que la maghémite (γ -Fe₂O₃), l'hématite (α -Fe₂O₃) et les oxyhydroxydes ferriques tels que la goethite (α -FeOOH), la ferrihydrite ($5\text{FeOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou la lépidocrocite (γ -FeOOH).
- 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 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), 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 $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2(\text{Cl}, 1/2\text{CO}_3, 1/2\text{SO}_4)_x$.

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 (C, N et P) et la mobilité d'un grand nombre de polluants organiques et inorganiques [Borch et al., (2010) ; Cooper, (2009) ; Cornell, (2003) ; Figueroa, (2005) ; Filius, (1997) ; Tofan-Lazar, (2012)].

Les oxydes de fer ont un intérêt pour des applications dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, y compris, les applications environnementales, la corrosion, la science du sol et de la biologie [Schwertmann et Cornell, (2000)]. La Figure I.1 résume l'ensemble de ces domaines.

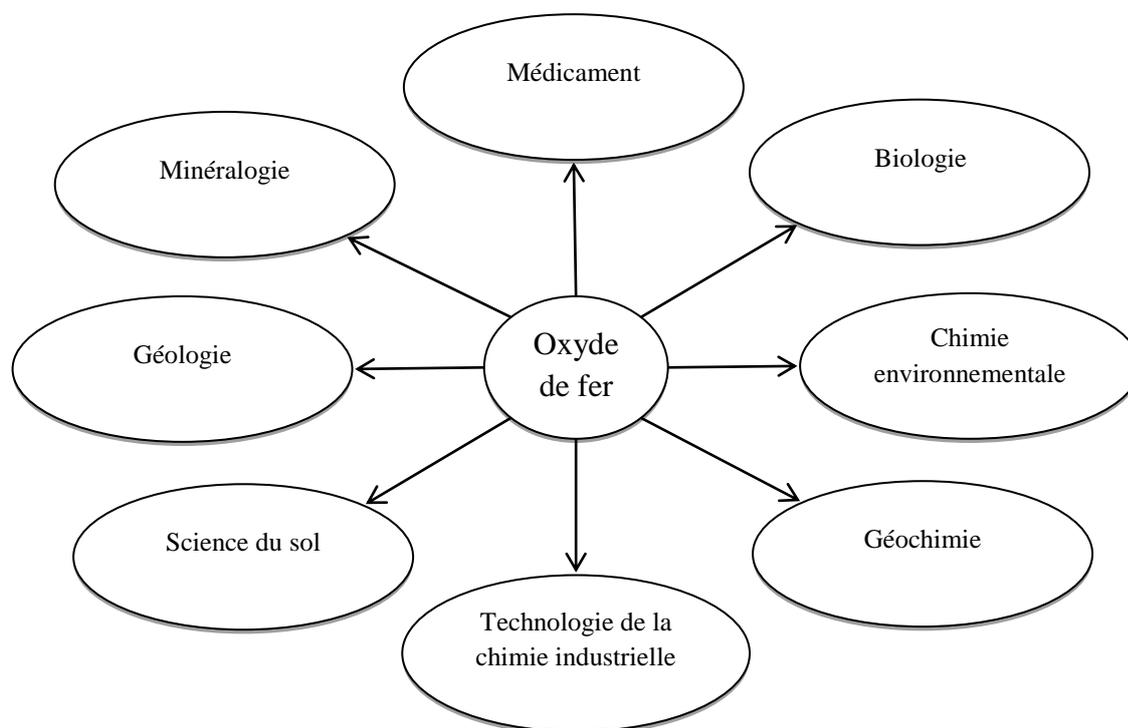


Figure I.1: Les différents domaines d'application des oxydes de Fer [Cornell et Schwertmann, (2003)].

Les oxydes de fer dans la nature existent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes. Ils sont produits par l'interaction chimique entre Fe et O et/ou OH. Les oxydes de fer diffèrent en composition, dans la valence de Fe (fer divalent, trivalent ou mixte divalent trivalent) et surtout dans la structure du cristal. La structure minéralogique de base des oxydes de fer est un octaèdre, dans lequel chaque atome de fer est entouré par un atome d'oxygène et/ou des ions hydroxyde [Schwertmann et Cornell, (2000)].

Les oxydes de fer naturels comprennent une combinaison d'un ou plusieurs oxydes ferreux ou ferriques et des impuretés, telles que du manganèse, de l'argile, ou des matières organiques.

Les oxydes de fer synthétiques peuvent être produits de différentes voies, y compris la décomposition thermique des sels de fer; la précipitation pour produire des oxydes jaunes, rouges, bruns et noirs; et la réduction des composés organiques par le fer pour produire des oxydes jaunes et noirs. Les différents types d'oxydes de fer peuvent se transformer entre eux par hydratation/déshydratation et/ou par oxydation/réduction partielle par voie thermique ou sous pression. Comme la taille de la plupart des oxydes de fer qui se produisent dans les conditions normales est inférieure à 2 μm .

Les formes existantes des oxydes de fer dans la nature sont généralement sous forme de poussière dans l'atmosphère et colloïde dans les eaux de surface [Cornell et Schwertmann, (2003)]. Les oxydes de fer ont une forte affinité pour les anions tels que AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} et le fer dans les oxydes de fer peut être partiellement remplacés par d'autres cations tels que Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} [Cornell et Schwertmann, (2003)]. Les oxydes de fer peuvent absorber la lumière jusqu'à 600 nm. La plupart d'entre eux ont des propriétés de semiconducteurs et peuvent en suite se comporter comme photocatalyseurs [Leland et Bard, (1987) ; Mazellier et Bolte, (2000)].

Selon leurs propriétés et leurs larges distributions dans la nature, les oxydes de fer jouent un rôle vital dans une variété de processus chimiques et biologiques dans l'environnement.

II.2.3.2. La Magnétite

Divers catalyseurs ont été utilisés pour les différents systèmes de Fenton hétérogène. La magnétite (Fe_3O_4) est considérée comme un catalyseur important dans les réactions hétérogènes de Fenton. De plus, la magnétite est le seul oxyde pur contenant à la fois des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} ; cette propriété devrait avoir un effet positif sur l'activité catalytique.

La magnétite (MGN) est un minéral courant dans la lithosphère, la pédosphère et la biosphère [Cornell and Schwertmann, (2003)]. C'est un cristal dense de couleur noire, non poreux, basé sur un empilement cubique compact des anions O^{2-} formant une maille cubique à face centrée de paramètre $a = 0,836$ nm. Sa structure spinelle inverse (Figure I.2) lui confère un moment magnétique permanent en dessous de la température de Curie qui correspond à la mise en ordre des sous-réseaux magnétiques octaédriques et tétraédriques de sa structure. Son point de charge, nulle correspondant au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nul,

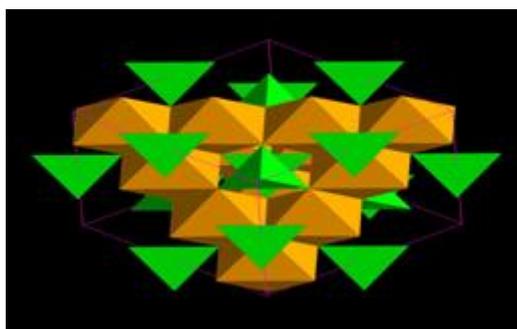


Figure I.2: Structure spinelle inverse de la magnétite. Les ions Fe(II) occupent une partie des sites octaédriques symbolisés en jaune et les ions Fe(III) sont dans les sites octaédriques en jaune et tétraédriques en vert.

Lors de son oxydation, la magnétite se transforme généralement en maghémite (γ - Fe_2O_3). On peut écrire le bilan de cette réaction d'oxydation de la façon suivante :



La maghémite (Mh) est isostructural avec la magnétite mais avec $1/6$ de lacunes dans les sites octaédriques dus à l'absence de Fe(II). Les ions Fe(III) occupent tous les sites tétraédriques et $5/6$ des sites octaédriques. Le mécanisme de transformation de magnétite en maghémite est relativement complexe et il a été proposé que cette oxydation puisse avoir lieu à l'état solide, en particulier lors de l'oxydation à l'air. L'échange électronique avec le milieu extérieur de la particule se passe à la surface de la particule et les atomes de Fe(II) diffusent du cœur de la particule vers sa surface qui est le lieu d'une surcroissance cristalline, par prélèvement d'atomes d'oxygène du milieu. Plus le diamètre des particules est grand, plus le temps nécessaire pour la diffusion vers la surface est long et plus grande est la quantité de Fe(II) conservée au cœur de la particule [Vikesland et al., (2007)]. Ce mécanisme est également invoqué en suspension aqueuse en présence d'oxygène dissous. Cependant, à pH acide, la

dissolution de la magnétite est également à prendre en compte (réaction I.19) [White et al., (1994)].



Le solide formé lors de d'oxydation de $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ peut alors potentiellement avoir une structure qui va dépendre des conditions expérimentales.

La magnétite possède des propriétés de surface intéressantes vis-à-vis des polluants. Sa surface spécifique peut varier de 4 m²/g à plus de 100 m²/g en fonction des conditions de formation [Cornell et Schwertmann, (2003)]. Un autre avantage que présentent les particules de ce minéral est qu'elles sont magnétiques et peuvent donc facilement être séparées en suspension aqueuse en utilisant de faibles champs magnétiques [Yavuz et al., (2006)]. La magnétite est formée lors des processus de corrosion abiotique du fer métallique [Kohn et al., (2005)]. A ce titre, elle est un intermédiaire minéral important dans les procédés de dépollution des eaux basés sur l'utilisation du Fe(0) [Manning et al., (2002)].

II.2.3.3. Synthèse de la magnétite

La façon dont les nanoparticules de magnétite sont synthétisées détermine leur taille et leur morphologie, qui sont les principaux facteurs influençant leur réactivité. Il existe trois principales voies de formation de la magnétite, soit chimiquement par :

- (i) Co-précipitation directe des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par ajout d'une base forte [Massart et Cabuil, (1987) ; Ona-Nguema et al., (2010)].
- (ii) Adsorption d'ions Fe^{2+} sur une oxyhydroxyde ferrique tel que la ferrihydrite [Troncet al., (1992)] ou la lépidocrocite [Tamura et al., (1983)] et neutralisation de cette suspension,
- (iii) Par réduction bactérienne d'un oxyhydroxyde ferrique, ferrihydrite [Glasauer et al. (2003) ; Lovley et al., (1987)] ou la lépidocrocite [(Cooper et al., (2000) ; Ona-Nguema et al., (2002b) ; (2002c)] en milieu neutre. Et plus classiquement, la magnétite peut être obtenue par précipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu basique suivant la « Méthode de Massart » [Massart et Cabuil, (1987)]. La taille des particules varie alors en fonction du pH, la concentration initiale des cations et le type de base utilisé [Jolivet et al., (2004)]. C'est une méthode très simple et rapide, la précipitation à lieu juste après avoir mélangé les réactifs.

II.2.4. Application environnementale et médicale des nano magnétites

En raison de leur taille, de leurs propriétés magnétiques et de leur réactivité, les nanoparticules de magnétite ont des applications anciennes et plus émergentes dans différents domaines. Par exemple, elles ont été proposées comme un agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) permettant de distinguer les tissus malades [Cheng et al., (2005) ; Weissleder et al., (1992)] et sont à l'étude comme vecteur de substances pharmaceutiques actives pour les applications thérapeutiques, notamment pour des tumeurs cancéreuses [Escobar Zapata et al., (2012)]. La magnétite est également proposée pour des applications environnementales en tant que :

(i) Adsorbant : En raison de sa grande surface spécifique, la magnétite (MGN) présente un fort potentiel vis-à-vis de l'adsorption de certains composés inorganiques tels que les carbonates [Roonasi et Holmgren, (2010)], silicates [Yang et al., (2009)], sulfates [Roonasi et Holmgren, (2009)], phosphates [Giannoulis et al., (2012)], du fluor [O'Loughlin et Burris, (2004)], de l'arsenic [Morin et al., 2009; Wang et al., (2011)], de l'antimoine [Mittal et al., (2013)], et du sélénium [Martinez et al., (2006)]. Par exemple, Shen et al., (2009) ont démontré que l'adsorption à la surface de la magnétite constitue une voie importante pour le traitement des eaux usées contaminées par les métaux tels que le chrome, le cuivre, le cadmium et le nickel.

La capacité d'adsorption des particules de la magnétite est inversement proportionnelle à la taille des particules et dépend largement du pH. L'intérêt de ses capacités d'adsorption a également été démontré pour des composés organiques, en particulier deux antibiotiques : la chlorotétracycline [Zhang et al., (2011)] et la ciprofloxacine, qui appartient à la famille des quinolones [Rakshit et al., (2013)].

(ii) Catalyseur : La présence de Fe(II) confère à la magnétite des propriétés catalytiques intéressantes. Sa réactivité de surface lui permet de réduire en conditions anoxiques (manque d'oxygène), certains composés adsorbés à sa surface tels que les chromates [Peterson et al., (1997)], les composés chlorés tels que les éthylènes chlorés [Lee et Batchelor, (2002)], le tétrachlorure de carbone [Danielsen et Hayes, (2004) ; Vikesland et al., (2007)], l'hexa chlorobenzène et le 4-chloronitrobenzène [Elsner et al., (2004)]. Le mécanisme réactionnel de la magnétite, sous des conditions anoxiques, implique le transfert d'un électron du Fe(II) structural au substrat qui est à la suite réduit. Cette réaction est plus importante à pH alcalin,

c'est-à-dire au-dessus du point de charge nulle de la magnétite, où les surfaces déprotonées présentent une densité électronique plus importante.

De plus, la magnétite peut catalyser des réactions de types Fenton en présence d'oxydants forts et/ou d'oxygène [Matta et al., (2007) ; Matta et al., (2008) ; Sabri et al., (2012); Usman et al., (2012a); (2012b); Zeng et al., (2011)]. Il a été récemment démontré qu'en présence d'oxygène, la magnétite catalyse l'oxydation de l'As(III) en As(V), moins toxique pour l'homme [Ona-Nguema et al., (2010)].

III. Recherches antérieures sur l'application des procédés de Fenton à la dépollution des eaux usées

Dans cette partie, un résumé des travaux antérieurs qui s'intéressent à la dégradation des composés organiques et notamment les produits pharmaceutiques en milieux aqueux, en utilisant divers procédés de Fenton en milieu homogène ou hétérogène et surtout en présence de l'oxalate, est présenté, avec une discussion des principaux résultats trouvés.

III.1. Application du système photo-Fenton homogène

Divers travaux ont appliqué le système photo-Fenton en milieu homogène à l'élimination de plusieurs produits pharmaceutiques individuellement ou simultanément, en utilisant des sources d'irradiation artificielles (lampe UV) ou naturelles (solaire). Divers sources de fer ont été testées. L'efficacité de la dégradation a été généralement optimisée en étudiant l'effet des paramètres opératoires.-

Parmi ces travaux, la dégradation simultanée des produits pharmaceutiques Gemfibrozil, Hydrochlorothiazide et Naproxène) par des processus de photo-Fenton a été évaluée par Paiva, et al. (2018) en utilisant différentes sources et concentrations de fer (Fe^{2+} , Fe^{3+} et les complexes de fer d'oxalate - FeOx), pH initial (2,6, 5,0 et 7,0) et en présence de H_2O_2 . La réaction de photo-Fenton classique (à pH initial de 2,6, en utilisant Fe^{2+} et Fe^{3+}) a montré une efficacité limitée de la dégradation du Gemfibrozil, qui, sur la base des preuves fournies par les mesures LC-MS, est liée à la formation d'associations entre ce composé et des ions de fer. La dégradation simultanée du Gemfibrozil et des autres composés a été améliorée en utilisant FeOx (1,0 mg L^{-1} en fer) à un pH initial de 2,0 et 2,6 mg L^{-1} de H_2O_2 . De plus, en utilisant ce catalyseur, il a été possible de dégrader efficacement les produits pharmaceutiques à un pH initial de 5,0, atteignant une dégradation complète de ces composés avec un temps de traitement variant entre 20 et 60 min et générant un effluent à faible toxicité. Ces résultats ont

met en évidence l'applicabilité potentielle du ferrioxalate en tant que photocatalyseur dans le procédé photo-Fenton comme méthode alternative pour dégrader ce type de polluant à un pH proche de la neutralité.

Le procédé photo-Fenton solaire en milieux homogène a été utilisé par [Alalm, \(2015\)](#) pour la dégradation de quatre types de produits pharmaceutiques, à savoir l'Amoxicilline, l'Ampicilline, le Diclofénac et le Paracétamol. Des expériences ont été réalisées par un collecteur solaire parabolique à concentration locale (CPC) avec des tubes en borosilicate et une capacité de 4,0 L. L'oxydation de chaque produit pharmaceutique a été étudiée individuellement en utilisant une solution synthétique de 100 mg/L. L'influence du temps d'irradiation, de la valeur initiale du pH et du dosage du réactif de Fenton a été étudiée. Le Paracétamol et l'Amoxicilline ont été complètement éliminés après 60 et 90 min d'irradiation, respectivement. La dégradation complète de l'Ampicilline et du Diclofénac s'est produite après 120 min. L'élimination des produits pharmaceutiques a été significativement affectée par le changement des valeurs de pH de 3 à 10. L'élimination complète de tous les produits pharmaceutiques a été obtenue dans des conditions acides (pH 3). Les dosages optimaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et H_2O_2 étaient respectivement de 0,5 et 1,5 g/L. L'estimation des coûts d'une usine de photo-oxydation solaire à grande échelle de $30 \text{ m}^3/\text{j}$ a été évaluée.

III.2. Application du système photo-Fenton hétérogène

Pour surmonter les inconvénients des procédés de type Fenton, les catalyseurs hétérogènes impliqués dans les procédés de type Fenton ont récemment fait l'objet de beaucoup d'attention. Les catalyseurs hétérogènes actuellement appliqués ont été pris en compte dans les différentes études réalisées récemment, notamment les catalyseurs d'oxydes de fer, les catalyseurs composites à base de fer et les semi-conducteurs à base de fer.

La dégradation de l'acide herbicide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) en solution aqueuse a été réalisée par [Chen, et al. \(2015\)](#) en utilisant un procédé hétérogène de type Fenton et en utilisant du FeS synthétique comme catalyseur. Les propriétés du FeS ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS). Plusieurs paramètres opératoires, y compris le pH, le dosage de FeS, la concentration de H_2O_2 et la température, ont été étudiés et les résultats ont montré que le 2,4-D était efficacement éliminé de la solution aqueuse en utilisant FeS comme catalyseur sur une large gamme de valeurs de pH de 2,0 à 6,5. Au pH initial de 4,5 (sans ajustement du pH), 10 mM de H_2O_2 , 10 mg/L de 2,4-D et une dose de FeS

de 0,5 g/L, le 2,4-D a été presque complètement éliminé en 300 min et l'élimination du carbone organique total (COT) pourrait atteindre 70,4 %. Les intermédiaires de dégradation tels que le 2,4-dichlorophénol, la 2-chlorohydroquinone, le 4,6-dichlororésorcinol, la 2-chlorobenzoquinone, plusieurs acides à chaîne courte et l'ion chlorure ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) et une chromatographie ionique (IC). Sur la base des résultats, une voie de réaction possible a été proposée. Les résultats de cinq expériences consécutives ont indiqué la bonne stabilité et la réutilisabilité de FeS et les expériences de piégeage ont révélé que le 2,4-D était principalement décomposé par l'attaque des radicaux $\bullet\text{OH}$, en particulier les $\bullet\text{OH}$ liés en surface.

Ulloa-Ovares et al (2021) ont évalué l'efficacité de la diatomite modifiée par le fer (DMF) comme catalyseur dans le procédé de Fenton hétérogène pour l'élimination de la Carbamazépine, de la Clindamycine, du Gemfibrozil, du Kétoprofène, du Florfénicol et de la Sulfaméthazine, et de comparer ses performances dans des configurations de réacteur à lit fixe et fluidisé. Les pastilles de catalyseur préparées ont été caractérisées par XRD, SEM, ED-XRF, BET. En appliquant une conception d'expériences Taguchi L9, l'oxydation d'un mélange de six produits pharmaceutiques courants a été étudiée dans différentes conditions opératoires (pH initial, taille des particules et concentration initiale en H_2O_2) pour les deux configurations de réacteur. Dans les meilleures conditions opératoires, les dégradations pharmaceutiques globales par la réaction de Fenton étaient de 32,6 % et 31,8 % dans les réacteurs à lit fluidisé et fixe, respectivement. Parmi les produits pharmaceutiques analysés, la Clindamycine était celle présentant l'élimination la plus élevée (88,8 % fixe, 89,7 % fluidisé), suivie du Gemfibrozil (70,4 % fixe, 100 % fluidisé), du Kétoprofène (36,2 % fixe, 35,1 % fluidisé), de la Carbamazépine (19,0 % fixe, 21,1 % fluidisé), Sulfaméthazine (18,1 % fixe, 21,1 % fluidisé) et Florfénicol (4,6 % fixe, 7,0 % fluidisé). Le pH initial était la variable la plus sensible, présentant les meilleures performances à pH 3. Après 10 h de fonctionnement, le catalyseur a subi une diminution de 27,9 % de son activité lorsqu'il fonctionnait dans le réacteur à lit fixe, alors que dans le réacteur à lit fluidisé sa désactivation était de 52,1 %. Le catalyseur a également été évalué dans une matrice d'eaux usées réelles, montrant essentiellement la même activité que dans les eaux usées synthétiques. L'élimination globale du COT était de 31 % pour le lit fixe et de 36 % pour le réacteur à lit fluidisé. Enfin, l'énergie électrique (EEO) consommée dans les deux réacteurs a été calculée pour comparer leur efficacité énergétique ; la configuration à lit fixe présentait la valeur la plus faible (1,01

Wh/m³/commande), suggérant qu'il s'agit d'une configuration plus économe en énergie pour les applications commerciales de traitement des eaux usées.

Dans une étude réalisée par **Ruales-Lonfat, et al. (2015)**, les activités photocatalytiques de quatre différents semi-conducteurs d'hydroxydes de fer disponibles dans le commerce, c'est-à-dire l'hématite ($\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la goethite (-FeOOH), la wüstite (FeO) et la magnétite (Fe_3O_4), ont été évaluées pour l'inactivation des bactéries à pH neutre en absence ou en présence de H_2O_2 . Les résultats ont montré que les processus photo-Fenton catalysés par de faibles concentrations de réactifs ($0,6 \text{ mg/L Fe}^{3+}$ et $10 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$) sous la lumière du soleil peuvent servir de méthode de désinfection pour les pathogènes bactériens d'origine hydrique. En particulier, il a été constaté qu'à l'exception de la magnétite qui nécessite un accepteur d'électrons H_2O_2 , tous les autres oxydes de fer semi-conducteurs étaient photoactifs sous la lumière du soleil en l'absence de H_2O_2 (en utilisant uniquement l'oxygène comme accepteur d'électrons). De plus, pour tous les hydroxydes de fer étudiés dans ce travail, aucune réactivation et/ou croissance bactérienne n'a été observée après le traitement par photo-Fenton. La même activité antimicrobienne a été obtenue pour l'action semiconductrice photocatalytique de l'hématite et de la goethite. De plus, il a été observé qu'un effet de désinfection retardée se poursuivait dans l'obscurité pour le traitement photo-assisté à base de wüstite. Dans l'ensemble, les résultats de cette étude ont démontré, pour la première fois, qu'une faible concentration d'hydroxydes de fer, agissant à la fois comme semi-conducteurs photocatalytiques ou catalyseurs du processus photo-Fenton hétérogène à pH neutre, peut fournir une stratégie utile pour une désinfection bactérienne efficace.

L'étude réalisée par **Görmez et al (2021)** a comparé l'effet des processus électro-Fenton (EF) homogène et hétérogène sur la dégradation du métronidazole (MTZ). L'oxyde de graphène (GO)- FePO_4 a été synthétisé pour une utilisation dans l'hétérogénéité. L'activité du catalyseur GO- FePO_4 était plus efficace à pH 3 qu'à pH 5 qui est la valeur de pH naturel du métronidazole. Dans le procédé EF hétérogène, le pourcentage de minéralisation après 5 h a été déterminé à 66 % à pH 3, dosage de catalyseur de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Aucune différence n'a été observée dans la structure de GO- FePO_4 , qui peut être utilisé de manière répétée avec des performances élevées, même après 4 cycles. Dans le procédé EF homogène, $0,2 \text{ mM}$ d'ions Fe^{2+} et un complexe Fe(III)-oxalate contenant la même quantité d'ions Fe ont été utilisés à des fins de comparaison dans les mêmes conditions. Lorsque l'ion Fe^{2+} et le complexe Fe(III)-oxalate ont été utilisés à pH 3, des pourcentages de minéralisation de 57 % et 70 % ont été atteints respectivement, en 5 h. Cependant, les efficacités de minéralisation du complexe

Fe(III)-oxalate ont diminué à 47 % à pH 5 et 41 % à pH 7. Enfin, les espèces d'oxygène actif ont été déterminées en tant que radicaux hydroperoxyde pour la méthode EF hétérogène et en tant que radicaux hydroxyle pour la méthode EF homogène.

Les travaux récents sur la dégradation par le procédé photo-Fenton homogène et hétérogène des fluoroquinolones ont été résumés dans une revue réalisée par Gou et al (2021). Les efficacités de dégradation des fluoroquinolones ont été discutées ainsi que les constantes de vitesse pour une comparaison distincte. Les influences de la concentration initiale en fluoroquinolone, H_2O_2 , Fe^{2+} , du pH et de la température ont également été étudiées sur la dégradation photo-Fenton homogène des fluoroquinolones. Les catalyseurs hétérogènes actuellement appliqués ont été pris en compte, notamment les catalyseurs d'oxydes de fer, les catalyseurs composites à base de fer et les semi-conducteurs à base de fer. De plus, les voies de dégradation des fluoroquinolones typiques ont été proposées avec les produits identifiés dans la littérature. Les résultats ont indiqué les meilleures performances à l'aide de catalyseurs hétérogènes en raison de la génération d'espèces plus actives. Des produits intermédiaires au plus petit poids moléculaire ont été obtenus par différents types de voies sous photo-Fenton hétérogène.

III.3. Application du système photo-Fenton oxalate hétérogène

En comparaison avec le procédé photo-Fenton classiques (Fe^{2+} ou Fe^{3+}/H_2O_2), le système photo-Fenton-oxalate peut former H_2O_2 *in situ*, il a une efficacité plus élevée pour la dégradation des composés organiques [Sedlak et Hoigné, (1993); Safazadeh-Amiri et al., (1997)]. Les systèmes hétérogènes Fenton-oxalate, qui ne provoquent pas facilement la contamination secondaire d'ions Fe dissous abondants dans les applications pratiques, n'ont reçu que peu d'attention, contrairement aux systèmes homogènes Fenton-oxalate qui ont été explorés dans de nombreuses études antérieures.

La photodégradation hétérogène du pentachlorophénol (PCP) dans les systèmes goethite (α - $FeOOH$) et hématite (α - Fe_2O_3) avec oxalate sous illumination UVA a été étudié par Lan et al. (2011). De plus, la formation de H_2O_2 au cours de la photoréaction a été étudiée pour explorer sa relation avec l'efficacité de la photodégradation. La dégradation, la déchloration et la détoxification du PCP, en termes de toxicité aiguë Microtox, ont toutes été réalisées avec une efficacité plus élevée dans la suspension d'hématite que dans la suspension de goethite. La concentration initiale optimale d'acide oxalique (C_{0ox}) pour la dégradation du PCP avec la

goethite et l'hématite dans les conditions expérimentales s'est avérée être de 1,2 mM, car suffisamment de Fe(III) sous forme de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ et de Fe(II) sous forme de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ peuvent être formés à $\text{C}_{0\text{ox}} \geq 1,2$ mM. Les principaux intermédiaires de dégradation du PCP ont été identifiés par les analyses GC-MS, HPLC et IC. Il a été constaté que le processus de l'interconversion entre Fe (III) et Fe (II) dans les systèmes de goethite et d'hématite se produisait au stade initial et devenait progressivement doux, tandis que le taux de photodégradation du PCP variait de rapide à lent pendant le temps de la réaction.

En plus, [Lan et al.\(2011\)](#), ont étudié l'effet du pH sur la dégradation du Pentachlorophénol dans les systèmes fer/oxalate irradiés. Cette étude a examiné la photodégradation du Pentachlorophénol (PCP) dans deux types de systèmes d'oxyde de fer/oxalate en fonction du pH. Deux oxydes de fer d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ont été sélectionnés. Les expériences menées à des valeurs de pH de 3,5, 5,0 et 7,0 ont montré que la photodégradation du PCP se déroulait rapidement à pH 3,5 et ralentissait avec l'augmentation du pH. Pour tenir compte de l'effet du pH sur la cinétique de dégradation, la charge superficielle des oxydes de fer, ainsi que l'adsorption du PCP et de l'acide oxalique sur les oxydes de fer à différentes valeurs de pH, ont été recherchées. La présence de l'acide oxalique a donné aux oxydes de fer une charge négative à des valeurs de pH supérieures à 3, ce qui a provoqué la diminution de l'adsorption de PCP avec l'augmentation de la valeur du pH. Une adsorption de PCP plus élevée à faible pH peut contribuer à la photodégradation du PCP. D'autre part, les oxydes de fer ont adsorbé l'acide oxalique pour former des complexes photoactifs Fe(III)-oxalate. Comparé à $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ avait une capacité beaucoup plus forte à adsorber l'acide oxalique et a montré une meilleure activité photocatalytique. De plus, les résultats de détection de H_2O_2 au cours du processus de photodégradation ont montré qu'un pH bas favorisait la génération de H_2O_2 . La combinaison de la photodégradation de l'acide oxalique et des intermédiaires au cours du processus de photodégradation du PCP a indiqué qu'à un pH initial de 3,5, la photodégradation du PCP se produisait principalement via l'attaque par $\bullet\text{OH}$, et qu'aux valeurs de pH initiales de 5,0 et 7,0, un mécanisme de photolyse directe était dominant.

[Xu et al \(2021\)](#) ont étudié les propriétés photochimiques du système hématite-oxalate à partir de tests de complexation, de photolyse et de génération de ROS. Les résultats impliquaient que l'oxalate adsorbé sur la surface de l'hématite était dégagé par dissolution non réductrice sous irradiation UV. Ensuite, la photolyse des complexes Fe(III)-oxalate à la surface de l'hématite ou dissous en solution a été suivie par un mécanisme de photodissociation, dans

lequel chaque complexe Fe(III)-oxalate a conduit à la formation de deux $\text{CO}_2^{\bullet-}$. De plus, les quantités d' $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{O}_2\text{H}^{\bullet}$ et OH^{\bullet} induites par le mécanisme de photodissociation étaient beaucoup plus élevées que celles induites par le mécanisme classique de transfert de charge intramoléculaire ligand-métal dans un système homogène Fe^{3+} -Acide oxalique. La photo-dégradation et la minéralisation de la sulfadimidine (5 mg/L) ont atteint 95 % et 59 % en 2 h en utilisant le système hématite- Acide oxalique. Ces découvertes peuvent aider à mettre en œuvre la remédiation environnementale en utilisant des hydroxydes de fer et de l'oxalate dans un environnement naturel.

Le complexe ferrique-nitrilotriacétate (FeIII-NTA) a été adopté comme catalyseur dans la dégradation photo-Fenton des micropolluants pharmaceutiques dans l'eau et les eaux usées à pH neutre par [Dong et ses collaborateurs \(2019\)](#). La génération de radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) dans le système UVA/FeIII-NTA/ H_2O_2 a été identifiée en utilisant la technique de piégeage par résonance de spin électronique (ESR). Les effets des paramètres critiques (par exemple, le rapport molaire NTA:FeIII, les dosages FeIII-NTA et H_2O_2) sur les concentrations de OH^{\bullet} à l'état d'équilibre ont été étudiés en termes de dégradation de la Carbamazépine (CBZ, en tant que composé modèle) dans l'eau. De plus, la dégradation de mélanges pharmaceutiques (dont CBZ, Crotamiton (CRMT) et Ibuprofène (IBP)) dans les effluents d'eaux usées d'un filtre biologique aéré (BAF) par UVA/FeIII-NTA/ H_2O_2 a été étudiée en mode flux continu. Les résultats ont montré que les efficacités de FeIII-NTA pour catalyser la dégradation photo-Fenton des produits pharmaceutiques dans les effluents d'eaux usées étaient comparables à celles obtenues par l'acide FeIII-éthylènediamine-N, N'-disuccinique (FeIII-EDDS), et dépassaient de loin les autres FeIII- Complexe L (p. ex., acide citrique, acide malonique, acide oxalique et acide tartrique). Des efficacités de dégradation de plus de 92% de CBZ, CRMT et IBP ont été obtenues en mode flux continu dans les conditions données de 0,178 mM FeIII-NTA (1:1), 4,54 mM H_2O_2 , intensité UVA 4,05 mW cm^{-2} , temps de rétention hydraulique (HRT) 2 h, pH influent 7,6 ($\pm 0,2$) et température 20 °C. Les résultats présentés dans cette étude suggèrent que la réaction de photo-Fenton neutre catalysée par FeIII-NTA peut être un procédé tertiaire alternatif pour le traitement des micropolluants pharmaceutiques dans les effluents d'eaux usées secondaires.

Un nouveau système sonophotochimique de type Fenton a été étudié pour la dégradation de l'antibiotique Sulfaméthazine (SMZ) par [Zhou, et al., \(2014\)](#). En présence d'acide oxalique, le système hétérogène catalysé par la magnétite Fe_3O_4 (US/UV/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ox}$) pourrait induire une génération *in situ* de H_2O_2 et également une réaction de type Fenton. Une dégradation

synergique significative de la SMZ, y compris une minéralisation et une détoxification de la SMZ considérablement améliorées, ont été obtenues dans le système couplé, en comparaison à chaque système individuel correspondant. Le traitement par ultrasons (US) pourrait écarter la période d'attente initiale de la dégradation de la SMZ qui est apparue dans le système UV/Fe₃O₄/Ox sans la phase de pré-dissolution. Ce phénomène a été mis en évidence par des améliorations significatives du taux de dissolution initial des oxydes de fer ainsi que du taux de production des ROS. Un mécanisme réactionnel impliquant un cycle du fer hétérogène/homogène et une série de réactions radicalaires homogènes a été proposé. Le rôle promotionnel de l'US pourrait être principalement attribué à l'effet de cavitation sonochimique dans les réactions d'interphase solide-liquide hétérogènes et les réactions radicalaires homogènes. Le clivage de la liaison S-N via l'attaque •OH serait la principale voie de décomposition du SMZ. Le pH de la solution et le rapport [Fe₃O₄/Acide oxalique] étaient les deux facteurs les plus importants pour la dégradation de la SMZ. Les tests répétés de dégradation SMZ par le système US/UV/ Fe₃O₄/Ox ont également suggéré que Fe₃O₄ était un catalyseur favorable pour l'application des systèmes de traitement des eaux usées.

CHAPITRE II :
Techniques expérimentales et
méthodes analytiques

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes de l'ensemble des deux systèmes étudiés (le système photo-Fenton hétérogène (UV/CPH/Magnétite/H₂O₂) et le système de photo-Fenton oxalate hétérogène (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique)) avec une description de l'ensemble des protocoles expérimentaux et des réacteurs utilisés pour chaque procédé.

I. Produits utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche, dans diverses conditions, ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes.

I.1. Substrat

Le composé pharmaceutique Cyproheptadine (CPH, formule moléculaire C₂₁H₂₁N, M_M = 287,398 g mol⁻¹) a été obtenu auprès d'une société de production pharmaceutique à Constantine, Algérie. La structure de la Cyproheptadine est représentée sur la [Figure II.1](#).

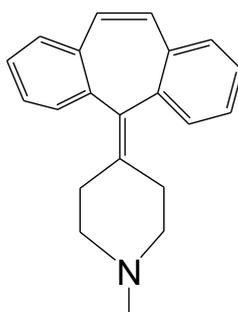


Figure II.1 : Structure moléculaire de la Cyproheptadine (CPH).

I.2. Réactifs, additifs et solvants

Les nanoparticules de magnétite (MGN) d'oxyde de fer Fe₃O₄ ont été fournies par Sigma-Aldrich. Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont regroupés dans le [Tableau II.1](#).

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produit	Formule	Pureté (\geq %)	Provenance
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30%	labosi
Acide chloridrique	HCl	37%	Merck
Hydroxyde de sodium	NaOH	97%	Carlo Erba
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	99 %	Prolabo
Acide oxalique	C ₂ H ₂ O ₄	99,5%	Merck
Chlorure de sodium	NaCl	99,5 %	Labosi
Fer (III) Sulfate	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .n H ₂ O	99 %	Sigma Aldrich
Sulphate de sodium	Na ₂ SO ₄	99 %	Aldrich
Benzene	C ₆ H ₆	99 %	Prolabo
Acétonitrile (pour HPLC)	C ₂ H ₃ N	99 %	Carlo Erba
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	99%	Merck
Chlorure de sodium	NaCl	99,5%	Labosi
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	99%	Prolabo
Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	99%	Prolabo
Sulfate de mercure	HgSO ₄	99%	Sigma Aldrich
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	99%	Sigma Aldrich
1,10-phénantroline	C ₁₂ H ₈ N ₂	99%	Fluka
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	75 %	Merck
Acétate de sodium	CH ₃ COONa	99%	Prolabo
Titanium chloride	TiCl ₄	99%	Sigma Aldrich

II. Appareillage analytique

II.2.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. La séparation des constituants du mélange étudié est basée sur les différences d'affinité entre deux phases:

- Une phase stationnaire constituée d'un lit de matériau fixe, dans le cas de notre étude, on a utilisé une colonne chromatographique apolaire en phase inversée C-18.
- Une phase mobile traversant en continu la phase stationnaire sous l'effet d'une pression.

La concentration de CPH a été quantifiée par Chromatographie en phase Liquide Haute Performance (HPLC) de la société Shimadzu LC-20C fonctionnant en mode isocratique, équipé d'une colonne Supelco HC-C18 (5µm, 250 mm×4,6 mm) et d'un détecteur UV-Visible.

Les chromatogrammes obtenus sont traités à l'aide du logiciel Labsolution. Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement filtrés grâce à des filtres millipore de 0,45 µm.



Figure II.2: HPLC Shimadzu LC 20.

II.2.2. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.1})$$

La loi de Beer-Lambert pour une longueur d'onde λ donnée

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times L \times C \quad (\text{II.2})$$

Où

ε_{λ} = coefficient d'extinction du chromophore ($\varepsilon = f(\lambda)$)

L = longueur de l'échantillon en cm

C = concentration molaire de la solution

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé dans cette étude est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre «Thermo Fischer Evolution 201» piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité est de 0,1 nm. Une cellule en quartz de 10 mm a été employée. Deux sources de lumière sont utilisées: une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm min⁻¹. Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau ultra pure. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure II.3 : Spectrophotomètre UV/Visible type Thermo Fischer Evolution 201.

II.2.3. pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type *HANNA HI 8521*. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH= 4, pH= 7 et pH= 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide sulfurique (H₂SO₄) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

II.2.4. Radiomètre

Le flux lumineux émis par la lampe équipant le réacteur utilisé dans cette étude a été mesuré par un radiomètre (VLX 3W) équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. La longueur d'onde qui correspond au maximum d'intensité de la lampe UV-A utilisée est de 365 nm.

La largeur spectrale de la bande de détection de la sonde est d'environ 2 nm.

II.2.5. Dispositifs expérimentaux

Les irradiations ont été effectuées à la longueur d'onde 365 nm à l'aide d'un dispositif équipé d'une lampe de 125 W types Philips (HPW 125 w e 27), entouré d'un miroir cylindrique et placé sur une plaque d'agitation (**Figure II.4**). Cette lampe est une lampe à vapeur de mercure moyenne pression, dont l'émission est filtrée par un globe noir qui laisse principalement passer la raie à 365 nm (environ 85% de l'énergie). Le réacteur en Pyrex, muni d'une chemise de refroidissement par eau, est placé dans l'axe du système.

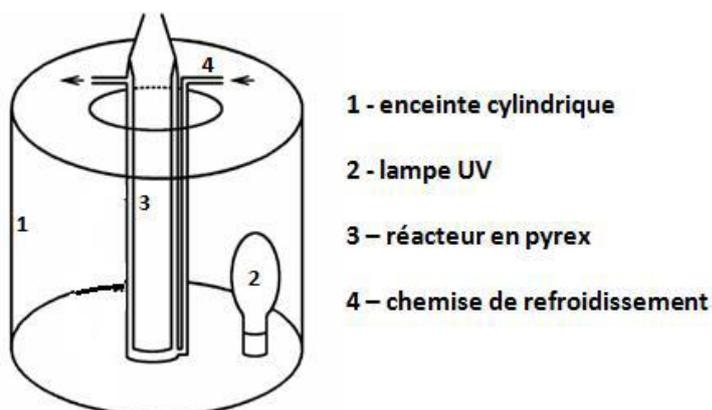


Figure II.4 : Dispositif d'irradiation photocatalytique monochromatique UV-A (longueur d'onde à 365 nm).

Le même dispositif a été utilisé dans l'étude du phénomène d'adsorption, sauf que dans ce cas, la lampe UV est omise.

III. Techniques expérimentales

III.1. Préparation des solutions aqueuses de CPH

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (Millipore). Les solutions mères de CPH ont été préparées en grande quantité et renouvelées chaque mois.

- **Solution mère du Cyproheptadine (500 mg L⁻¹):**

Une solution mère de Cyproheptadine de concentration égale à 500 mg L⁻¹ a été préparée à partir de la dissolution de 0,05 g de la poudre du Cyproheptadine dans 100 mL de l'eau ultra pure

On dispose donc d'une solution aqueuse de CPH de concentration massique $C_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Des solutions filles de CPH aux concentrations désirées sont réalisées par dilution de cette préparation est suivie d'une homogénéisation sur une plaque à agitation magnétique.

- **Solution mère de l'acide oxalique (10⁻² mol L⁻¹):**

0,63 g de l'acide oxalique ont été dilués dans 50 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

- **Solution mère du Fe(II) (10⁻² mol L⁻¹) :**

0,196 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été dilués dans une fiole de 50 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue, la solution est fraîchement préparée

- **Solution mère du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (1 M) :**

0,0458 mL du peroxyde d'hydrogène ont été dilués dans 50 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue. Après préparation, la solution est conservée au réfrigérateur, une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

- **Solution mère de 1,10-phénantroline (1 g L⁻¹) :**

0,1 g de la 1,10-phénantroline ont été dilués dans 1000 mL à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue

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

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

III.2. Protocole expérimentale

III.2.1. Etude d'adsorption

L'étude d'adsorption du CPH sur la surface de la magnétite (MGN: Fe_3O_4) a été menée dans un réacteur de 250 mL parfaitement agité par un agitateur magnétique et sa température est contrôlée par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur et assurée par un bain thermostaté.

La solution du CPH ($V = 100$ mL) à une concentration désirée est introduite dans le réacteur avec une teneur donnée du catalyseur sous forme de poudre d'oxyde de fer.

A l'instant $t = 0$ min, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés par une seringue à différents temps de contact. Les échantillons contenant de la poudre de Fe_3O_4 sont filtrés par des filtres Millipores $0,45 \mu\text{m}$. Après les séparations par centrifugeuse, les concentrations en CPH sont analysées par HPLC à 285 nm .

III.2.2. Milieu homogène

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse de Cyproheptadine est irradiée par une lampe UV émettant à 365 nm , en absence des particules de MGN. Le même mode opératoire du protocole d'adsorption est suivi pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, sans passage par l'étape de filtration.

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation de CPH par le procédé photo-Fenton en milieu homogène est décrit ci-dessous. Une solution aqueuse du CPH est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en générale 500 mg L^{-1} . Un volume de 100 mL de la solution du CPH à une concentration 10 mg L^{-1} est introduit dans le réacteur avec une concentration par mol L^{-1} de (H_2O_2 et Fe^{2+}).

III.2.3. Milieu hétérogène

Des suspensions de magnétite avec le polluant (seul ou en mélange avec l'acide oxalique, peroxyde d'hydrogène, ions inorganiques...) en concentrations appropriées sont maintenues sous agitation magnétique afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel et irradiées à 365 nm , cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle et fait partie du spectre d'émission solaire. Les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction. Les

particules du MGN sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0,45 μm). Un ajustement du pH est fait par du H_2SO_4 ou du NaOH si nécessaire.

IV. Méthodes d'analyse

Les deux méthodes d'analyse utilisées dans notre étude pour le suivi de la dégradation sont la spectrophotométrie UV-Visible et l'HPLC. Les deux méthodes de la demande chimique en oxygène (DCO) et le carbone organique total (COT) sont utilisées pour le suivi de la minéralisation totale de la solution aqueuse du CPH. Le dosage de Fe(II) et H_2O_2 nécessite la méthode spectrophotométrique.

IV.1. Spectre UV-Visible du CPH

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse du Cyproheptadine ($3,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à pH libre =5,68 présente deux bandes d'absorption caractéristiques (Figure II.5); la première située à 225 nm et la deuxième bande a une faible intensité à 285 nm.

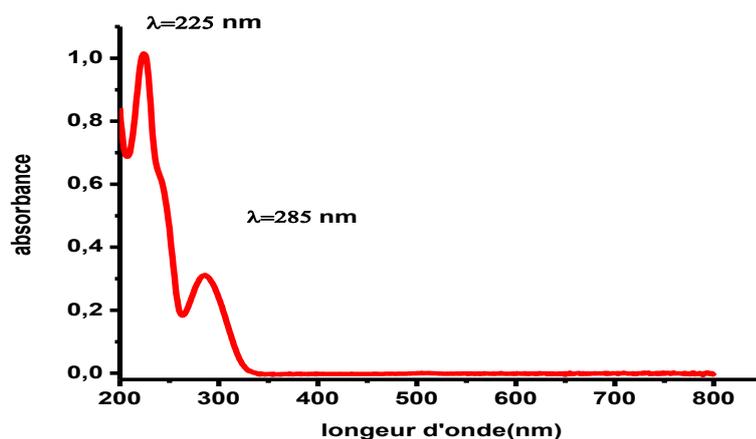


Figure II.5: Spectre UV-Visible du Cyproheptadine ($3,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en solution aqueuse à pH libre.

IV.2. Chromatographie liquide à haute performance HPLC

Les analyses par HPLC ont été réalisées en mode isocratique en utilisant un mélange d'Acétonitrile/eau (38/62, v/v) avec 0,1 % d'Acide Phosphorique H_3PO_4 comme éluant, à un débit de 1 ml min^{-1} . La détection de CPH a été réalisée à 290 nm et le temps de rétention était d'environ 10 minutes.

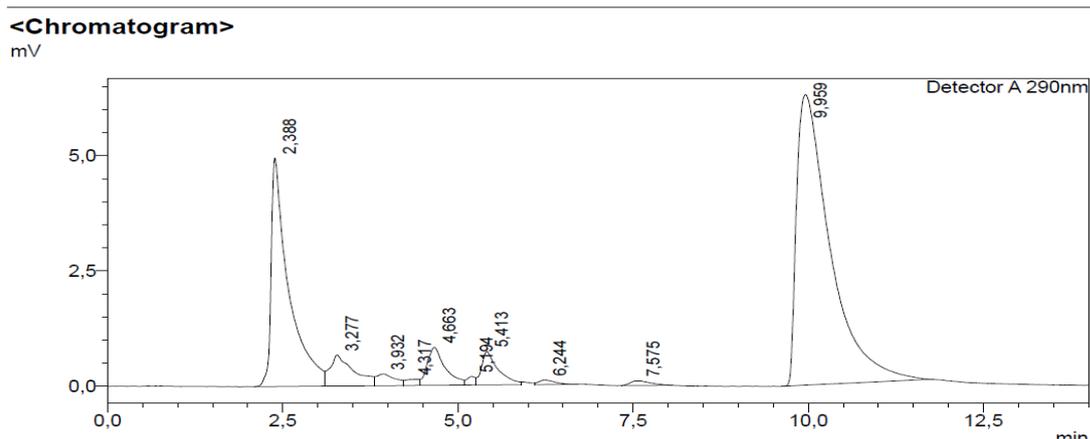


Figure II.6 : Spectre HPLC du Cyproheptadine ($3,47 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) en solution aqueuse.

L'étalonnage de l'HPLC se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer d'abord une solution mère, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par HPLC pour obtenir l'aire du pic correspondant à chaque solution. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'aire de pic, en fonction de la concentration initiale. La courbe d'étalonnage de CPH obtenues par HPLC sont données par la [Figure II.7](#).

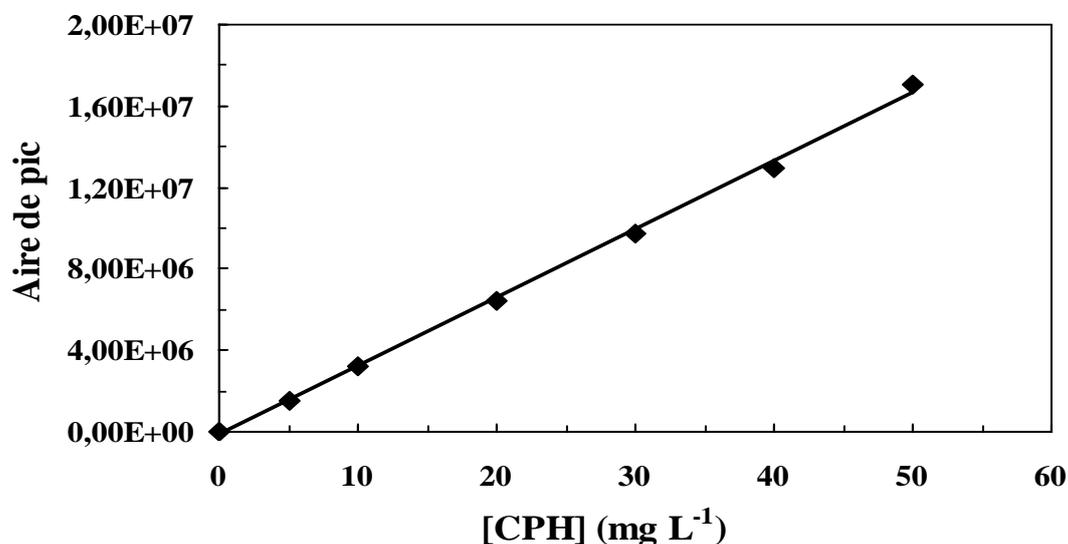


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage de CPH obtenue par HPLC.

IV.3. Dosage du Fe(II)

Une méthode colorimétrique a été utilisée pour le dosage du Fe(II). La technique est basée sur l'utilisation d'un complexant de Fe(II) : 1,10-ortho-phénanthroline, la phénanthroline est une base de Lewis : ses électrons libres, portés par les 2 atomes d'azote, peuvent être partagés avec le Fe(II) qui se comporte comme un acide de Lewis. En présence de ces 2 espèces, il se

forme un complexe stable rouge-orangé de Fe(II) coordonné par trois ligands de phénanthroline. La coloration se développe en quelques minutes et reste stable pendant de longues périodes. Pour ce fait, nous avons ajouté à un volume de 0,5 mL de l'échantillon, 2,5 ml de tampon acétate (pH = 4,5) et 2,5 mL de 1,10-phénanthroline (1 g L⁻¹). La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à 25 ml. Après agitation, ce mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm dans une cellule de trajet optique l , La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en (Figure II.8). Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{510} = 11950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La concentration en Fe(II) de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

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

A : Absorbance

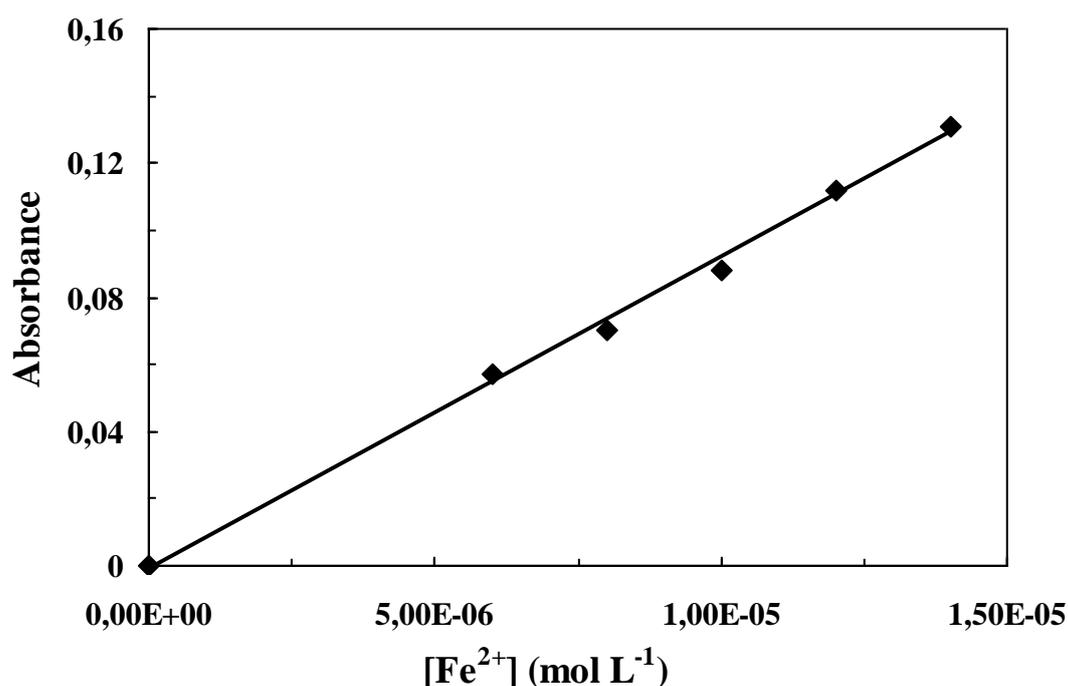


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Fe(II).

IV.4. Dosage du peroxyde d'hydrogène

La méthode est basée sur la formation d'un complexe par réaction de H₂O₂ avec une solution concentrée d'Oxysulfate de titane (TiOSO₄), le complexe formé (Ti-H₂O₂) est de couleur Jaune, sa formation est immédiate et il reste stable plusieurs heures, 2 mL d'une solution acide de chlorure de titane TiCl₄ et 2 mL d'acide sulfurique H₂SO₄ sont ajoutés à 5 ml de l'échantillon après agitation l'absorbance est mesurée après 15 minutes de réaction à 410 nm

par spectrophotométrie visible, Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{410} = 582,53 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, La courbe d'étalonnage est représentée sur la **Figure II.9**. La concentration de H_2O_2 est calculée par la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A_{410}}{l\epsilon_{410}} \quad (\text{II.4})$$

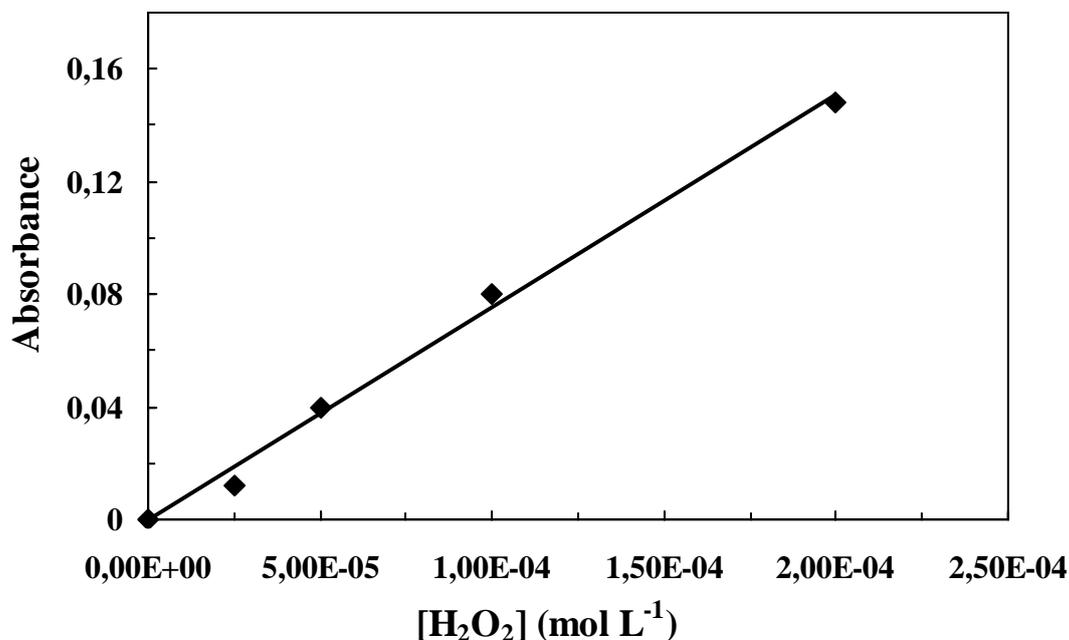


Figure II.9 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de H_2O_2 .

IV.5. Détermination des radicaux $\bullet\text{OH}$

La concentration du radical $\bullet\text{OH}$ formé a été déterminée en éliminant le $\bullet\text{OH}$ en utilisant de fortes concentrations de benzène (7 mmol L^{-1}) [Liu et al., (2004)]. Cette réaction d'hydroxylation du benzène par les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour produire du phénol est un processus sélectif en raison de la forte réactivité du benzène [Kochany et Bolton, (1992)]. En fait, compte tenu des conditions des expériences, la quasi-totalité des $\bullet\text{OH}$ devrait être éliminée par le benzène, la méthode a été suivie par HPLC (Shimadzu). La séparation a été réalisée sur un Waters C18 ($5 \mu\text{m}$; $4,6 \times 250 \text{ mm}$) en phase inversée. Les analyses ont été effectuées de façon isocratique en utilisant un mélange acétonitrile /eau MilliQ (30/70, v / v), à un débit de 1 mL min^{-1} . La détection de phénol a été effectuée à 270 nm et le temps de rétention était d'environ 6 min . La concentration de phénol a été déterminée par interpolation de la droite d'étalonnage représentée sur la **Figure II.10**.

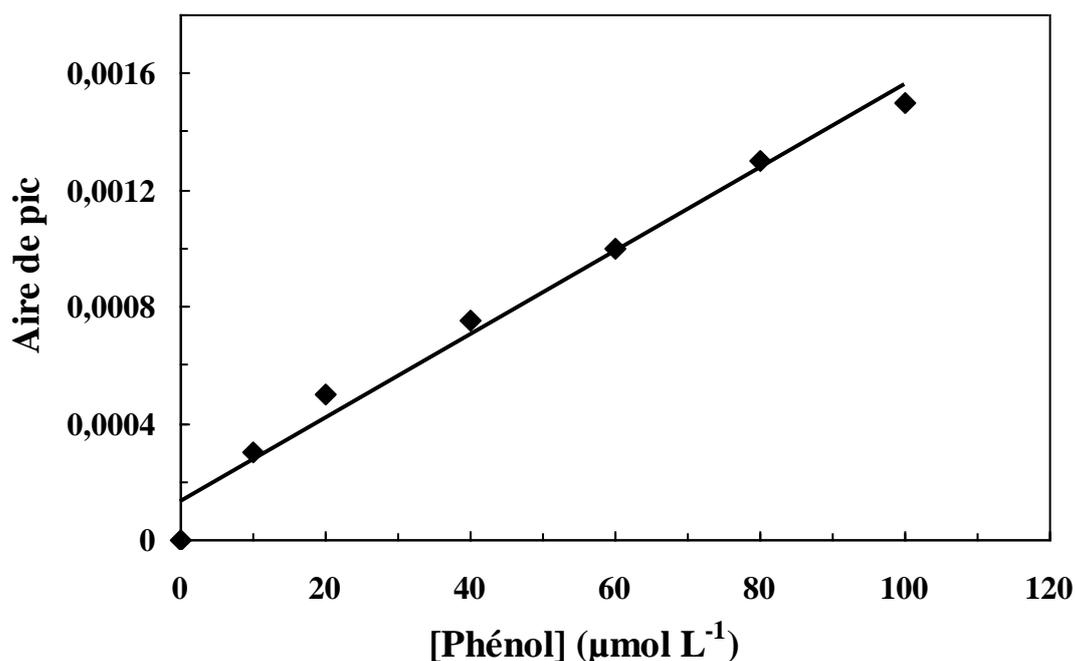


Figure II.10: Courbe d'étalonnage du phénol.

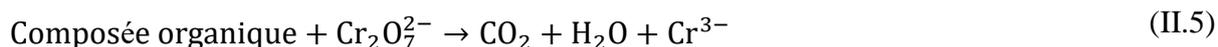
IV.6. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés.

Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O_2 comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles et la détermination de la consommation en O_2 est relativement difficile. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition, à reflux pendant 2 heures ($T = 148^\circ\text{C}$), en présence d'ions Ag^+ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg^+ permettant de complexer les ions chlorures.

Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire cette oxydation par la réaction:



Comme dans le cas de la spectrophotométrie UV-Visible, l'évaluation de la DCO d'un composé organique en solution, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage, qui relie l'absorbance à la concentration du CPH en solution aqueuse,

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est effectuée sur les échantillons prélevés au cours de l'irradiation de la solution aqueuse du CPH, lors du procédé Fenton. Après filtration à travers des microfiltres (Millipore de diamètre égale à 0,45 μm), on prélève 2 ml de chaque échantillon, qu'on soumettra au même protocole que celui de l'établissement de la courbe d'étalonnage, et qui représente le protocole de la micro-DCO.



Figure II.11 : bloc chauffant utilisé pour la DCO (CR2200).

Protocole de manipulation :

Introduire des tubes bien nettoyés et séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité), mettre dans chacun d'eux :

- 3 mL de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent cristallisé dans 100 mL d'acide sulfurique concentré),
- 0,1 g de sulfate de mercure
- 2 mL d'échantillon prélevé de chacune des solutions préparées préalablement (ou d'eau distillée pour le blanc).
- 1 mL de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3}$ M).

Après fermeture hermétique et homogénéisation, placer les tubes dans un bloc chauffant de modèle WTW-CR2200 (Figure II.11) pendant 2h à 148°C.

Mesurer l'absorbance correspondante à chaque solution préparée ci-dessus par spectrophotométrie UV-Visible pour une longueur d'onde de 440 nm, relative à la longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium.

La droite d'étalonnage, représentant la DCO, en fonction de l'absorbance est représentée sur la **Figure II.12**.

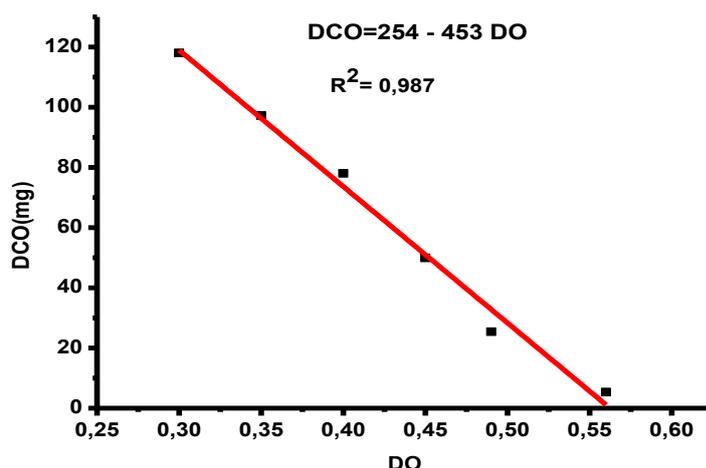


Figure II.12 : Droite étalonnage de la DCO.

IV.7. Mesures du carbone organique total (COT)

Le COT a été mesuré au moyen d'un analyseur organique total Shimadzu. Les composés organiques du carbone ont été brûlés et convertis en CO_2 qui a été détecté par un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR).

V. Diagramme de diffraction des rayons X de la magnétite (MGN)

La cristallinité, la formation de phase et la structure cristalline des nanopoudres utilisées dans ce travail ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X. Aussi, la taille des cristallites du catalyseur a été estimée par cette technique. Les résultats de DRX ont été effectués sur un diffractomètre de type PANalytical X'Pert Pro Philips (**Figure II.3**). La source des rayons X est une anticathode de cuivre alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV– 40 mA. Les mesures sont effectuées avec un pas angulaire de $0,03^\circ(2\theta)$, avec un temps d'acquisition de 2s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 10^\circ$ à 100° (**Figure II.14**).



Figure II.13 : Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro Philips.

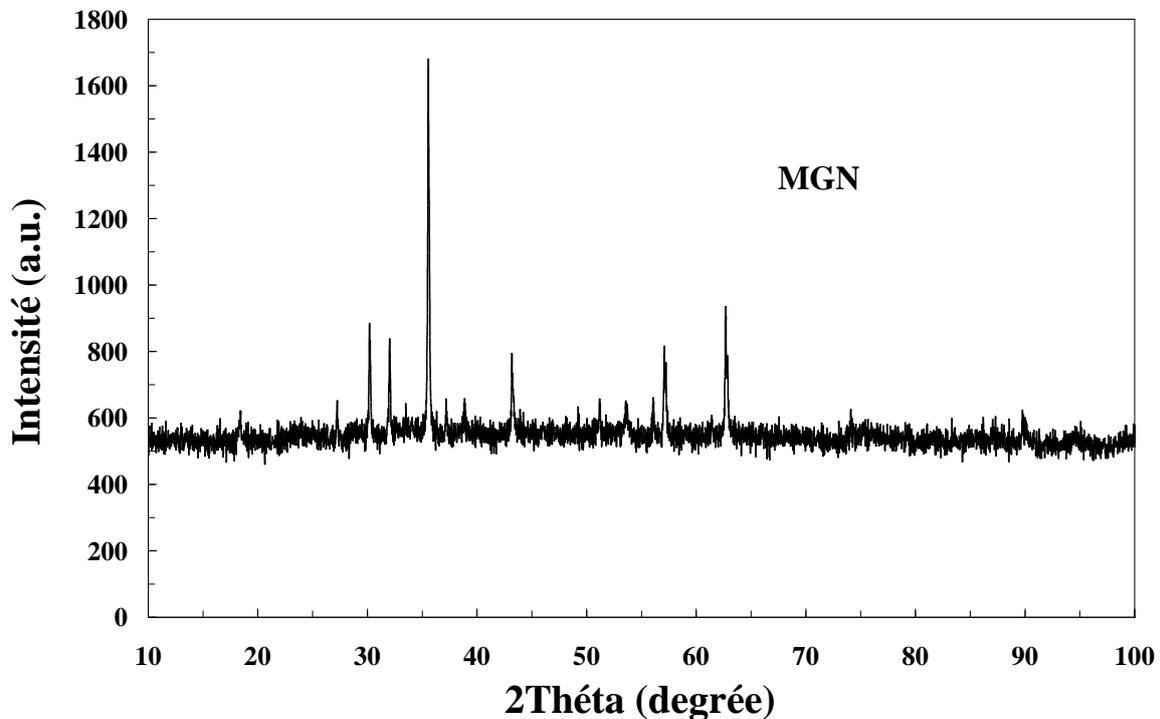


Figure II.14 : Diagramme de diffraction des rayons X de la magnétite (MGN).

Le Diagramme de diffraction des rayons X de la magnétite (MGN) montre des pics nets de MGN, qui indiquent la nature cristalline de l'échantillon. La nanopoudre de MGN présente une seule phase avec des pics de diffraction clairs; qui correspondent aux données communiquées (carte JCPDS n° 85-1436).

Cinq pics sont situés à $2\theta = 32,0^\circ, 35,5^\circ, 43,2^\circ, 51,2^\circ, 57,1^\circ$ et $62,7^\circ$, qui ont été indexés en conséquence sur (220), (311), (400), (422), (511) et (440), respectivement. Ces pics se

conforment bien à la phase de diffraction de la magnétite (Fe_3O_4) (JCPDS n ° 85-1436). Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [Wang et al., (2011) ; Xu et al., (2010)].

La taille des cristallites des nanoparticules MGN a été déterminée par la méthode d'élargissement des raies X en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D(\text{nm}) = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.6})$$

où D est la taille des cristallites en nanomètres, λ est la longueur d'onde du rayonnement (1,54056 Å pour le rayonnement Cu $K\alpha$), k est une constante égale à 0,94, β est la largeur du pic à la moitié de l'intensité maximale et θ est la position du pic.

Le pic le plus élevé est à un angle de $35,5^\circ$ dans le plan (311) avec une intensité de 1130,63. Le plan (311) a été choisi pour calculer la taille cristalline (l'un ou l'autre plan peut être utilisé à cette fin). D'après les données DRX, la taille cristalline du MGN s'est avérée être de 163 nm et la surface spécifique a été obtenue en utilisant la méthode gaussienne et était d'environ $1198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

CHAPITRE III :
Application de photo-Fenton
hétérogène à la dégradation
du CPH

I. Introduction

L'objectif de cette partie d'étude est d'appliquer un processus d'oxydation avancée à savoir, la réaction de photo-Fenton hétérogène en présence de Magnétite (MGN), à des eaux chargées en produit pharmaceutique (Cyproheptadine (CPH)). Les points suivants seront élaborés dans cette partie :

- Des expériences préliminaires pour évaluer la part de la photolyse directe (en absence de H_2O_2 ou en présence de H_2O_2) et de l'adsorption du CPH sur la surface du catalyseur MGN dans la réaction de Fenton.
- Evaluation de la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène: CPH/MGN/ H_2O_2 /UV
- Estimation de la minéralisation du CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène en utilisant la méthode de DCO.
- Etude de l'influence de certains paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé, à savoir : la concentration du catalyseur MGN, la concentration du polluant CPH, le pH du milieu, la concentration de H_2O_2 , la présence des ions (Cl^- et HCO_3^-) et l'ajout de l'Isopropanol.

II. Evaluation de la réaction de photo-Fenton hétérogène

Pour bien évaluer l'efficacité du procédé photo-Fenton hétérogène, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe (en absence de H_2O_2), la photochimie en présence de H_2O_2 , ainsi que l'adsorption sur le catalyseur, contribuent à la dégradation du CPH dans nos conditions expérimentales.

II.1. Expériences préliminaires

II.1.1. Photolyse directe du CPH par l'Energie UV

La photolyse directe des composés présents dans l'eau à travers l'irradiation UV joue un rôle majeur. Cependant, une absorption suffisante par ces substances est nécessaire pour qu'elles puissent être ensuite détruites de manière sélective avec les conditions des processus appropriés.

Dans la perspective d'évaluer l'efficacité du phénomène photo-Fenton hétérogène, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du produit choisi (Cyproheptadine (CPH)) dans nos conditions opératoires. Pour cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier la part de la photolyse directe de ce produit sous irradiation directe en absence du catalyseur (MGN), en absence ou en présence

du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cette étude a été réalisée sur une solution de CPH à une concentration initiale de 10 mg L^{-1} à pH acide ($pH = 3$), qui a été soumise à une irradiation UV à 365 nm avec un flux photonique de $2,5\text{ mW cm}^{-2}$ (dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour les deux procédés testés dans cette étude, y compris le photo-Fenton hétérogène) (Figure III.1). La Figure III.1 donne l'évolution du rapport $[CPH]_t/[CPH]_0$ en fonction du temps d'irradiation.

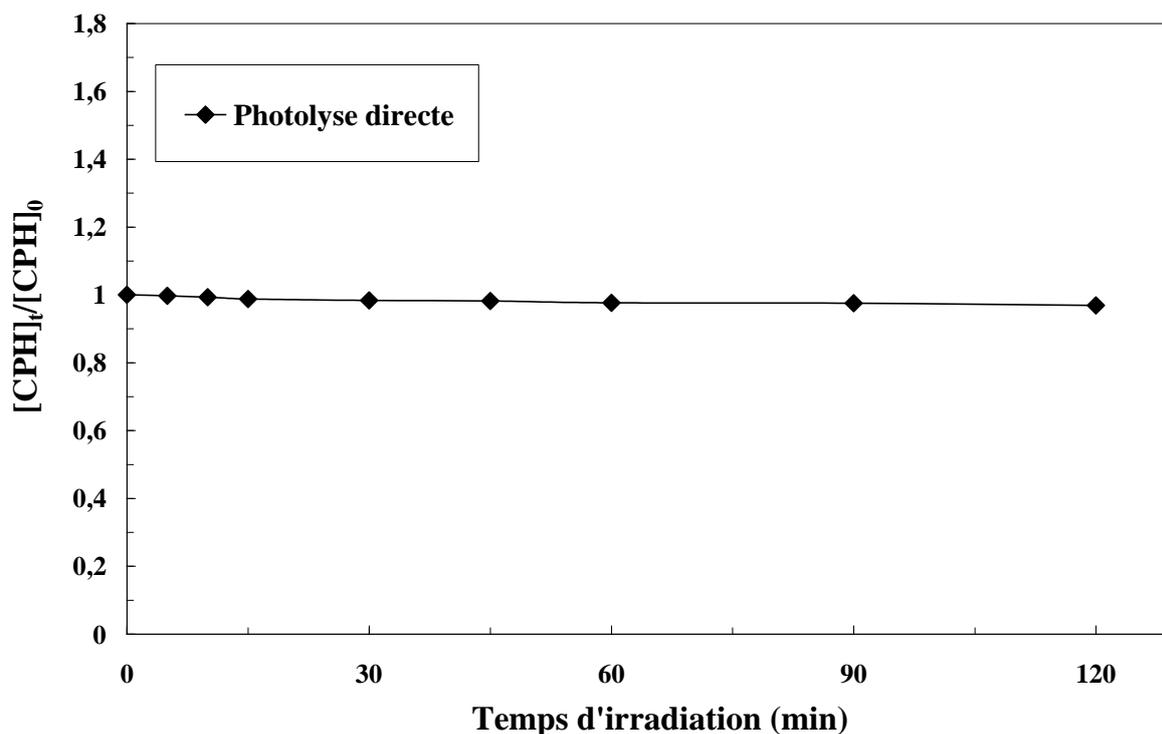


Figure III.1 : Cinétique de disparition de CPH par photolyse directe sous l'irradiation UV. $[CPH] = 10\text{ mg L}^{-1}$, $pH=3$, $\lambda_{irr} = 365\text{ nm}$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus montrent que la disparition du CPH en absence du catalyseur est négligeable, en effet la diminution de la concentration du produit étudié après deux heures d'irradiation est de 3,1%.

En plus, pour évaluer l'importance de la réaction photochimique en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sous l'irradiation de l'énergie UV ($I = 2,5\text{ mW cm}^{-2}$) sur la dégradation du CPH, une solution de CPH à une concentration initiale de 10 mg L^{-1} a été irradiée à pH 3 et à température fixe ($T = 20^\circ\text{C}$). La Figure III.2 donne l'évolution du $[CPH]_t/[CPH]_0$ en fonction du temps d'irradiation.

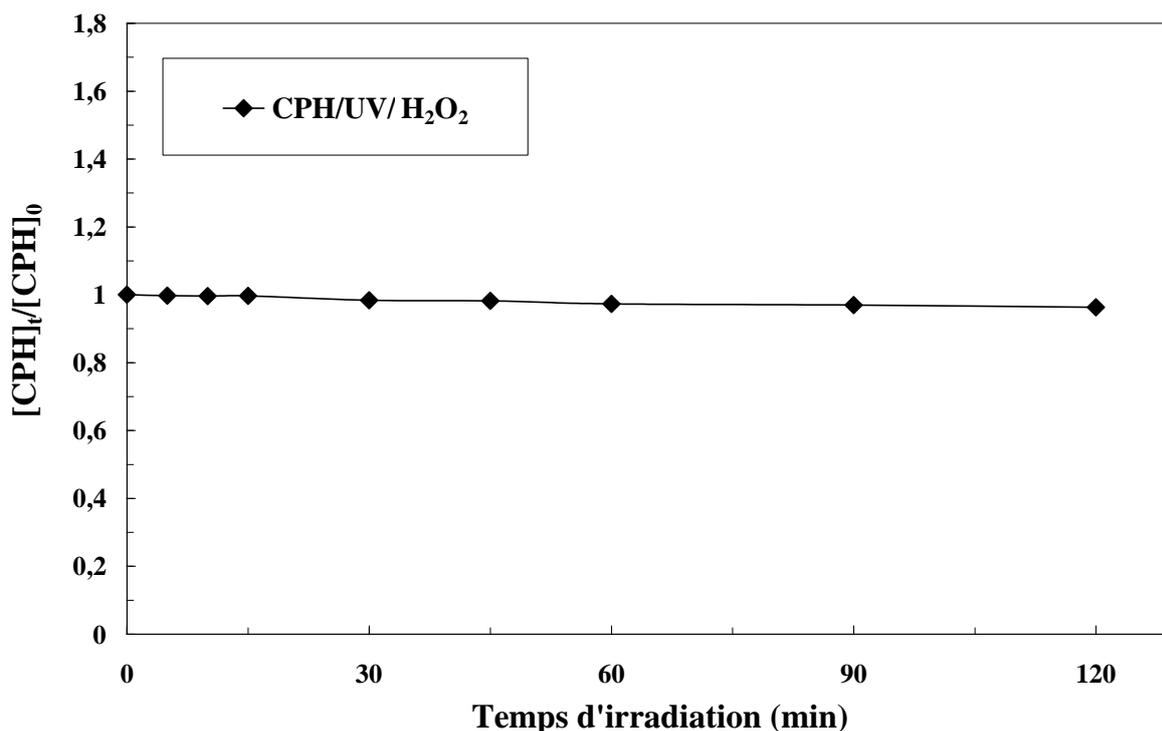


Figure III.2 : Cinétique de disparition de CPH par photolyse directe sous l'irradiation UV en présence de peroxyde d'hydrogène. ($[CPH] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,03$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Comme prévu, la **Figure III.2** montre que la disparition du CPH en présence de la lumière UV avec l'addition de H_2O_2 et en absence du catalyseur est négligeable, en effet la diminution de la concentration du produit étudié après deux heures d'irradiation est de 3,7%.

Le H_2O_2 n'absorbe pas au-delà de 300 nm, ce qui explique que la diminution de la concentration en CPH dans le milieu réactionnel est due uniquement à l'absorption directe des rayonnements UV.

II.1.2. Adsorption du CPH sur la surface de MGN

L'étape initiale qui le procédé photo-Fenton hétérogène est l'adsorption sur la surface du catalyseur. L'adsorption est une interaction entre la molécule à dégrader et la surface du catalyseur. En principe, la vitesse initiale de la réaction de dégradation est conditionnée par ces molécules à l'état adsorbé. Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation du Cyproheptadine par les procédés choisis, et pour s'assurer que la diminution de la concentration de CPH résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur la surface du catalyseur, nous avons d'abord commencé par l'étude de l'adsorption de CPH sur le catalyseur MGN. La **Figure III.3** donne l'évolution du $[CPH]_t/$

[CPH]_t en fonction du temps de contact au cours de l'adsorption de CPH sur la surface du catalyseur MGN à 1 g L⁻¹, à pH = 3 et à une température de 20°C.

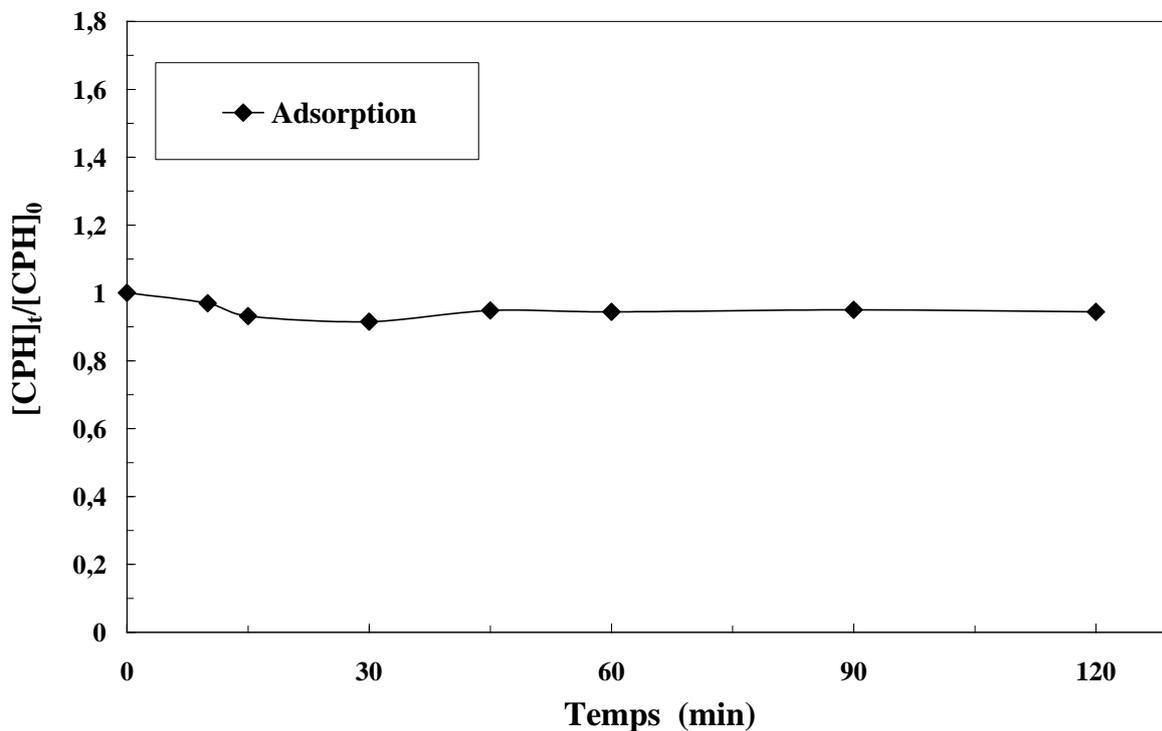


Figure III.3 : Evaluation de l'adsorption de Cyproheptadine sur la surface de MGN. ([CPH] = 10 mg L⁻¹, [MGN] = 1 g L⁻¹, pH = 3 et T= 20°C).

La **Figure III.3** montre que l'adsorption du CPH sur la surface de MGN provoque une légère diminution de la concentration du substrat en solution. Le taux d'adsorption du CPH sur le MGN s'est donc avéré faible. Il a été estimé à environ 5,6% de la concentration initiale à 120 minutes de contact à l'obscurité.

Puisque l'abattement de la concentration du CPH par adsorption sur MGN est faible, le protocole expérimental va consister à initier la réaction de photo-Fenton hétérogène directement, sans avoir à attendre un certain temps pour atteindre l'équilibre d'adsorption du CPH sur la surface du MGN.

II.2. Dégradation du CPH par le processus de photo-Fenton hétérogène

Les études préliminaires de la photolyse ont montré clairement que le processus de la photolyse directe peut être négligé, ceci montre que la dégradation du Cyproheptadine (CPH) par la réaction de photo-Fenton s'effectue dans un régime photocatalytique prédominant.

L'objectif de cette partie de travail est de quantifier le rendement d'élimination de CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène en présence de Magnétite (MGN) et d'optimiser les conditions de travail en vue d'obtenir les meilleurs taux d'élimination de ce produit.

Pour évaluer l'efficacité de l'activité photo-Fenton hétérogène par l'énergie UV sur la dégradation du CPH, une solution de CPH de concentration initiale de 10 mg L^{-1} , à pH acide (pH 3) contenant le MGN (1 g L^{-1}) a été irradiée à 365 nm ($I= 2,5 \text{ mW cm}^{-2}$) et à température fixe ($T= 20^\circ\text{C}$). La **Figure III.4** présente l'évolution du $[\text{CPH}]_t/ [\text{CPH}]_0$ en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction de photo-Fenton hétérogène.

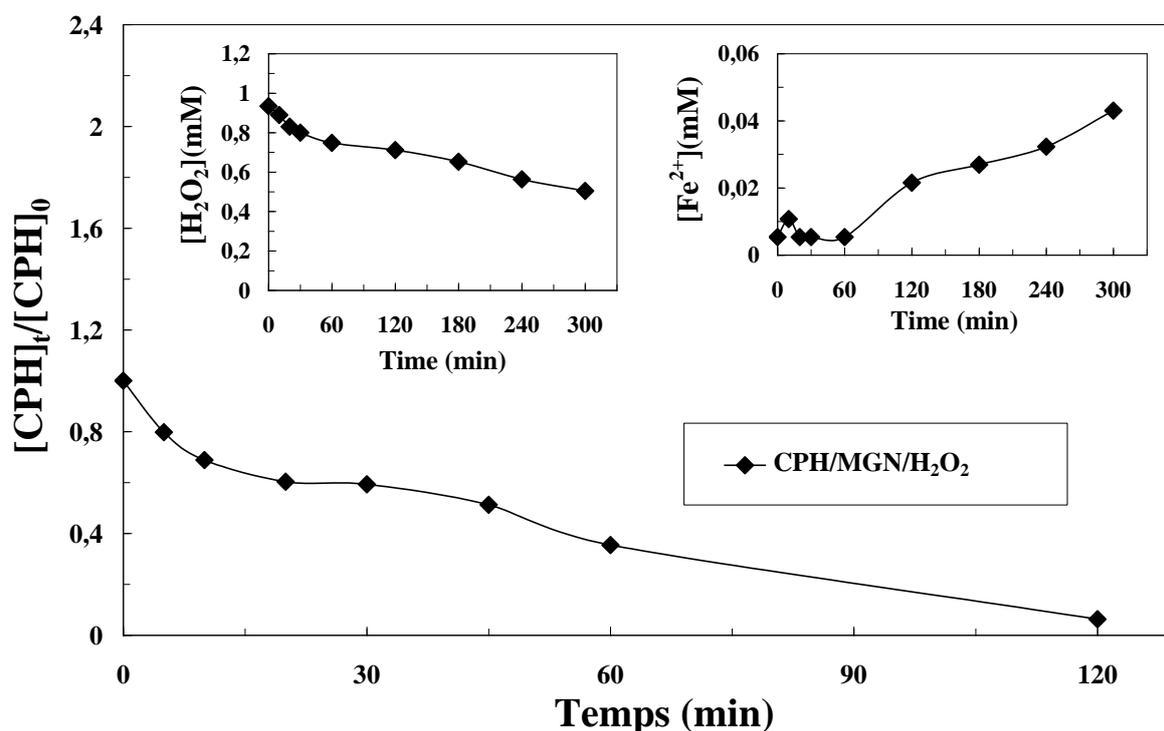


Figure III.4 : Evolution de la concentration de CPH en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction de photo-Fenton hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la décomposition de H_2O_2 par le procédé de photo-Fenton hétérogène. **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe^{2+} par le procédé de photo-Fenton hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ à $\text{pH}=3$).

On remarque une diminution progressive de la concentration de CPH en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction, une dégradation complète de 100% a été obtenue après 120 minutes de traitement. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction photo-Fenton. Les particules de Magnétite (Fe_3O_4) sont à l'origine de cette activation.

Il est important de discerner les changements de chacune des concentrations de H_2O_2 et de $\text{Fe}(\text{II})$ au cours du temps de la réaction (insertion dans la **Figure III.4**). La quantité de $\text{Fe}(\text{II})$ formé après 60 min de temps de réaction s'est révélée être négligeable ($5,4 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$).

D'autre part, les concentrations de H_2O_2 ajoutées dans le système diminuent en fonction du temps d'irradiation lors de la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité de la réaction photo-Fenton hétérogène à la production de radicaux $\bullet OH$ à partir de la réaction Fenton classique.

L'évolution de la génération des radicaux hydroxyle ($\bullet OH$) au cours de processus photo-Fenton hétérogène est présentée dans la **Figure IV.5**.

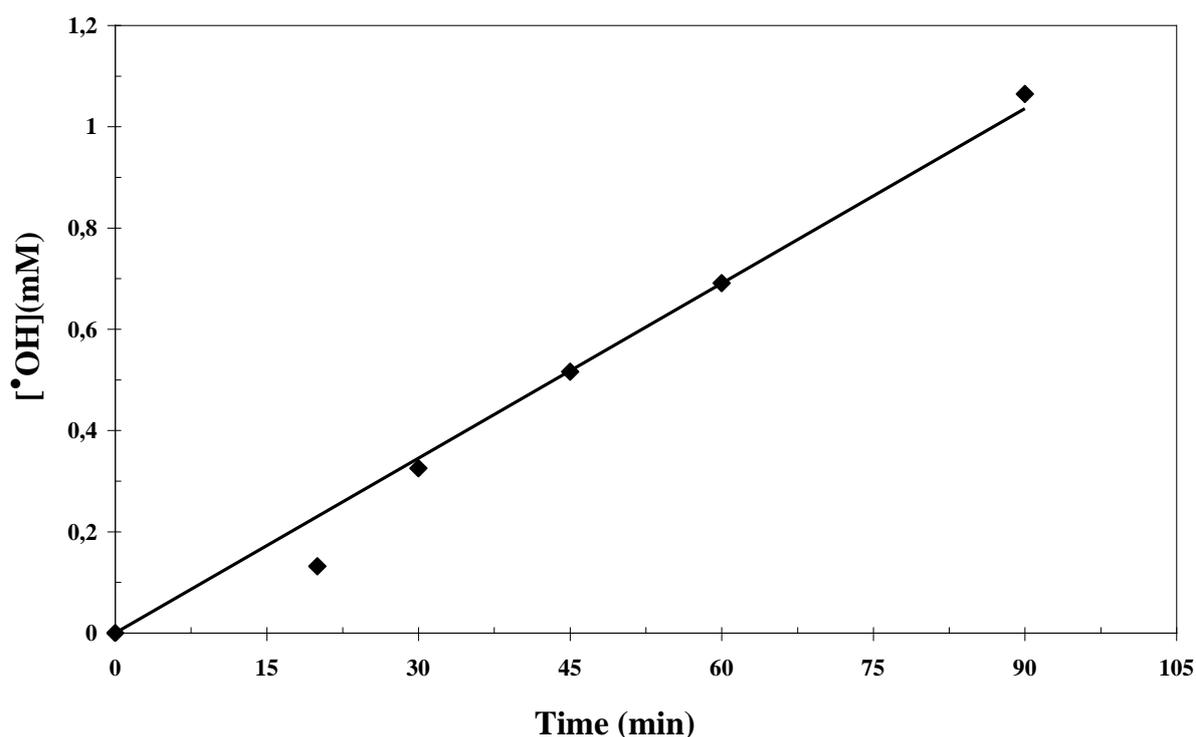


Figure III.5 : L'évolution de la génération de radicaux hydroxyle ($\bullet OH$) au cours de processus photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[CPH]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[MGN]= 1 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]= 1 \text{ mmol L}^{-1}$ à $pH=3$).

Les résultats montrent que la concentration des radicaux hydroxyle augmente linéairement avec le temps d'irradiation pendant la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité du processus à la production de radicaux $\bullet OH$.

La magnétite (Fe_3O_4) est le seul oxyde pur contenant à la fois des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} , ceci devrait avoir un effet positif sur l'activité catalytique [Neyens et Beayens, (2003)]. Son efficacité était corrélée à la coexistence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le milieu réactionnel, qui stimulent la décomposition des molécules H_2O_2 et conduisent à la formation de radicaux $\bullet OH$ [Copper et DeGraff, (1972) ; Sedlak et Hoigne, (1993)].

Dans la plupart des cas, la cinétique de la dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation (III.1):

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (III.1)$$

où

V: Vitesse de dégradation de CPH ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)

k_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1})

C: Concentration en solution du CPH (mg L^{-1})

t: Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$ min aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad (III.2)$$

Le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} .

L'évolution de la concentration de CPH au cours de la réaction de photo-Fenton hétérogène est illustrée par le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps est présenté dans la **Figure III.6**.

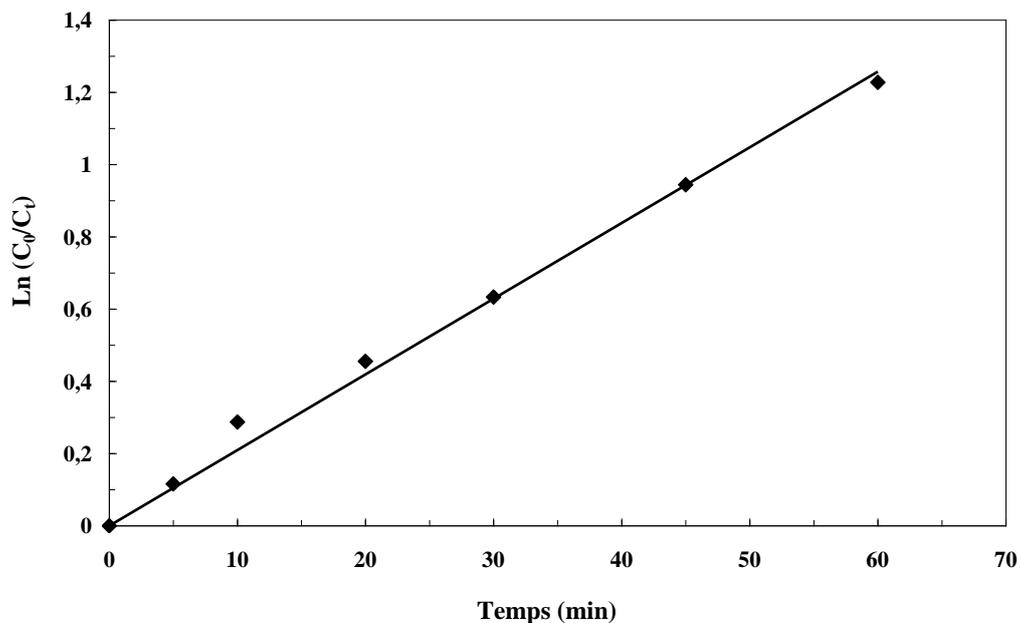


Figure III.6 : Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation :
($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ à $\text{pH} = 3$).

La courbe linéaire obtenue et le coefficient de corrélation R^2 proches de l'unité et égale à 0,994, indiquent que la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène suit en effet une cinétique du pseudo premier ordre avec une constante de vitesse (k_{app}) égale à 0,021 min^{-1} .

II.3. Taux de la minéralisation du CPH Suivi par la DCO

Dans cette partie, une étude de l'efficacité de la réaction photo-Fenton hétérogène à la minéralisation de CPH est effectuée. Pour cela, on a choisi la méthode de la demande chimique en oxygène (DCO).

Mesurer la demande chimique en oxygène (DCO) consiste à la détermination de la matière organique dans l'eau en se basant sur son oxydabilité par le bichromate. La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. La DCO mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau. Le traitement chimique des substances organiques se fait dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement biodégradables, comme les composés organiques chlorés.

La DCO théorique est calculée en se basant sur la réaction d'oxydation globale du CPH :



Le calcul de la théorique DCO (DCO_{th}) se fait suivant la formule suivante:

$$\text{DCO}_{th} = 32 \times 10^3 \times \alpha \times C_0 \quad (\text{III.4})$$

Ou :

C_0 : concentration initial du CPH (mol L^{-1}).

α : coefficient stoechiométrique de O_2 (La masse molaire d'oxygène = $32 \times 10^3 \text{ mg mol}^{-1}$).

Pour une concentration initiale du CPH de 10 mg L^{-1} , on a une DCO théorique initiale égale à $8,55 \text{ mg L}^{-1}$. La valeur expérimentale de la DCO initiale du CPH est révélée être de $7,90 \text{ mg L}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle obtenue théoriquement.

La cinétique de la minéralisation du CPH (10 mg L^{-1}) par le procédé photo-Fenton hétérogène, suivie par la DCO en fonction du temps d'irradiation est reportée sur la **Figure III.7**.

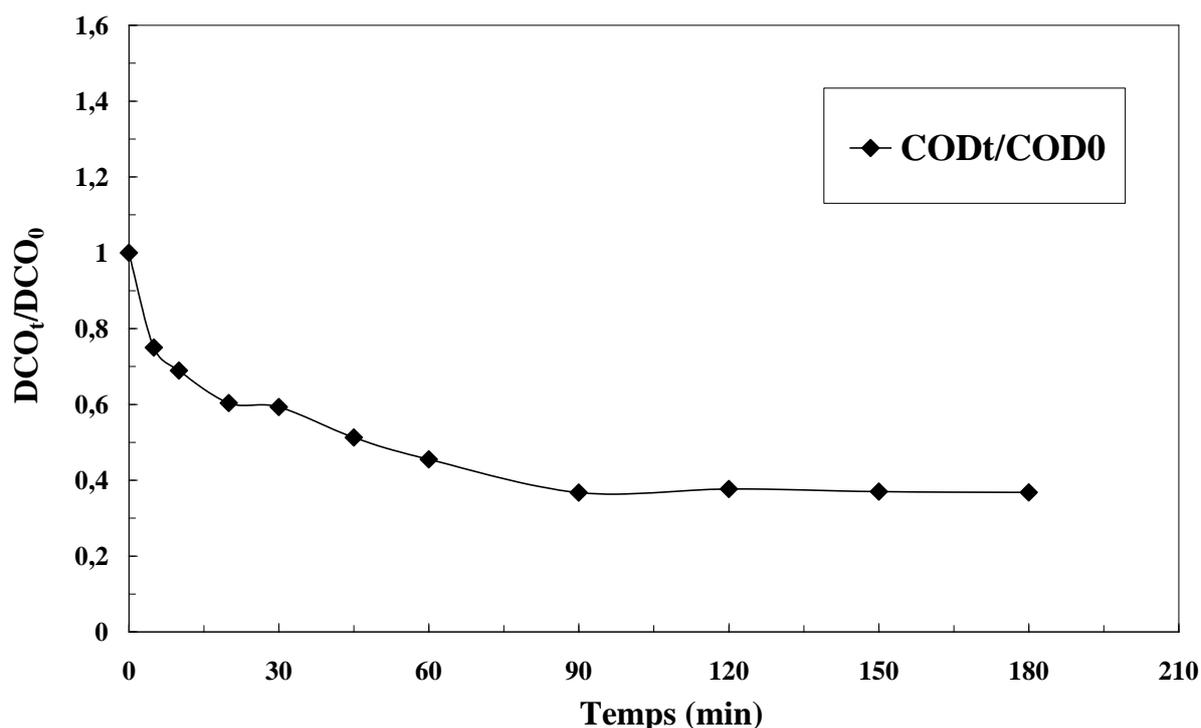


Figure III.7 : Évolution de la DCO au cours de la dégradation du CPH par photo-Fenton hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH } 3 \pm 0,2$).

La diminution progressive des valeurs de la DCO en fonction du temps de traitement confirme que la dégradation de CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène a conduit à la diminution de la quantité de la matière organique.

A partir des résultats trouvés précédemment, après 2 heures de traitement, une dégradation totale de la CPH (suivie par HPLC) a été observée (100%); tandis que les résultats illustrés sur la **Figure III.7** montrent que le degré d'oxydation (suivi par DCO) reste limité, 62%.

La variation de l'ordre entre minéralisation et la dégradation du CPH mesuré par HPLC, peut être expliquée par la contribution d'une manière différente des sous-produits lors de la réaction de photo-Fenton hétérogène.

III. Facteurs influençant le procédé photo-Fenton hétérogène

Dans le but d'optimiser les conditions de fonctionnement du procédé de photo-Fenton hétérogène sur la dégradation du Cyproheptadine (CPH) en présence d'une suspension de Magnétite (MGN), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la vitesse de dégradation du Cyproheptadine (CPH) par ce procédé. Les paramètres sont la concentration du catalyseur, la concentration initiale du CPH, le pH de la solution, la concentration du

peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), la présence des sels inorganiques (NaCl et NaHCO_3) et l'ajout de l'isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$).

III.1. Influence de la concentration du MGN

Dans le système de photo-Fenton hétérogène, la quantité du catalyseur en suspension est un paramètre important. La nécessité d'optimiser la concentration en catalyseur est liée au fait que la radiation incidente dans le réacteur doit être complètement absorbée par le catalyseur et ceci dépend donc de la nature du solide et des caractéristiques géométriques du réacteur [Sulzberger et Laubscher, (1995) ; Stone, (1987)].

Selon la littérature [Sulzberger et Laubscher, (1995) ; Stone, (1987)], lorsque la lampe d'irradiation UV est immergée dans le réacteur, la concentration optimale en catalyseur peut être relativement grande (1 - 8 g L^{-1}). Cependant, dans le cas où la lampe est placée à l'extérieur du réacteur, la concentration appropriée en catalyseur est généralement trouvée à 1 - 2 g L^{-1} .

Il est à noter qu'un effet d'écran se produit généralement à des concentrations élevées en catalyseur, ce qui diminue la vitesse de la réaction à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution [Bouanimba et al., (2011)].

Dans notre cas, la lampe est à l'extérieur du réacteur. Nous avons cherché expérimentalement la concentration optimale de MGN en testant des quantités qui varient entre 0,5 g L^{-1} et 2 g L^{-1} en gardant par ailleurs les mêmes conditions expérimentales, les résultats expérimentaux sont illustrés dans la **Figure III.8**.

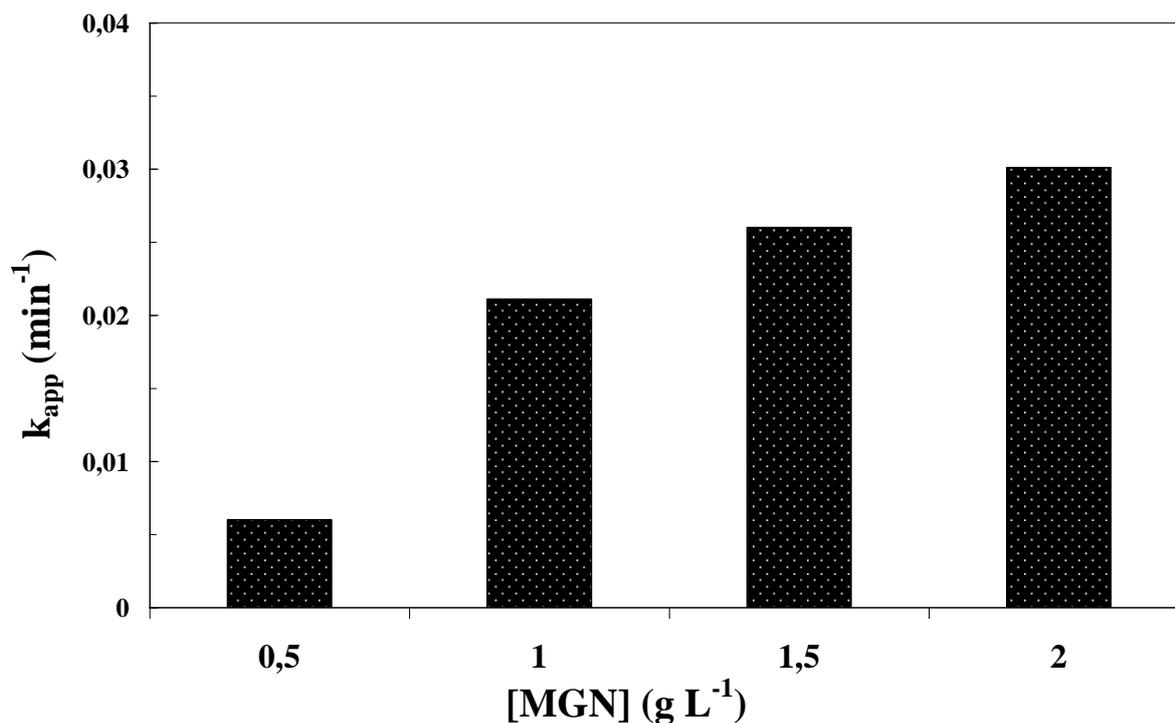


Figure III.8 : Influence de la concentration du MGN sur la réaction de dégradation du CPH par photo-Fenton hétérogène. ([CPH]=10 mg L⁻¹, [H₂O₂]=1 mmol L⁻¹, pH= 3±0,2).

On peut voir que l'augmentation de la concentration de MGN a entraîné une augmentation de la constante de vitesse de dégradation du CPH dans l'intervalle de la concentration de MGN étudié de 0,5 à 2 g L⁻¹. L'augmentation de la quantité du catalyseur peut contribuer à l'augmentation de taux de formation de radicaux •OH, et donc l'efficacité de dégradation augmente. L'augmentation de la quantité du catalyseur peut contribuer à un taux accru de formation de radicaux •OH, une augmentation dans les sites actifs peut affecter le taux de décomposition de H₂O₂, et donc l'efficacité de la dégradation augmente [Liang et al., (2010) ; Bouanimba et al., (2015)].

III.2. Influence de la concentration initiale du CPH

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre, le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en polluant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photo-Fenton hétérogène. En effet, comme une certaine quantité d'UV peut être absorbée par les molécules du CPH plutôt que par la surface du MGN, il est clair que l'efficacité du photo-Fenton hétérogène dépend de la concentration du CPH.

L'étude des cinétiques de réaction photo-Fenton hétérogène du CPH en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales du CPH de 10 à 40 mg L⁻¹ à pH =3, les résultats expérimentaux sont illustrés dans la **Figure III.9**.

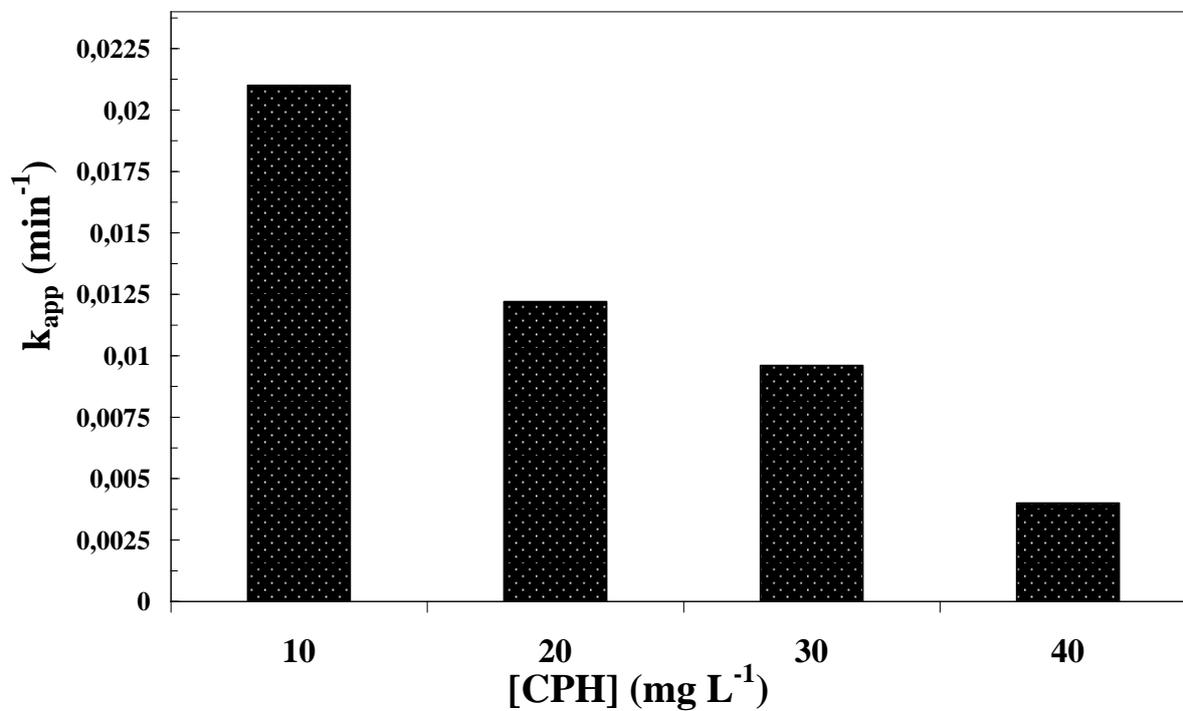


Figure III. 9 : Influence de la concentration initiale du CPH sur la réaction de dégradation du CPH par photo-Fenton hétérogène: ([CPH]= 5-40 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ et pH= 3,1±0,2).

L'examen de l'évolution de la constante de vitesse k_{app} pour diverses concentrations initiales en polluant montre que la constante apparente de dégradation du produit étudié diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.

En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur, [Muneer et al., (2003) ; Sakthivel et al., (2003) ; Carp et al., (2004) ; Lhomme, (2006)]. La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant.

Normalement, quand les concentrations initiales en polluants augmentent à la surface du catalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules des polluants et les espèces

oxydantes augmentent également, ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation. [Chen et al., 2005] signalent qu'il n'existe pas une forte dépendance entre la quantité absorbée en polluant et la vitesse de dégradation. La raison présumée est que pour les fortes concentrations en polluant, la génération de radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface du catalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du CPH. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du CPH lui-même.

En outre, à une forte concentration en polluant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules du CPH plutôt que par les particules de MGN ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des radicaux $\bullet\text{OH}$ diminuent [Mills et al., (1993) ; Tang et al., (1995) ; Reutergarth et al., (1997) ; So et al., (2002); Grzechulska et al., (2002) ; Daneshvar et al., (2003)].

III.3. Influence du pH de la solution

L'eau usée de l'industrie pharmaceutique a habituellement une gamme de valeurs de pH, les caractéristiques des rejets de l'industrie pharmaceutique ainsi que la génération des radicaux hydroxyles sont largement influencés par le pH du milieu [Neppolian et al., (2002)]. Ainsi, le pH est un paramètre physico-chimique qui a le plus d'impact dans le milieu réactionnel du procédé photo-Fenton hétérogène. Il est important dans cette partie du travail, d'étudier l'effet du pH sur l'élimination du CPH par un système photo-Fenton hétérogène. La réaction de dégradation du CPH a été réalisée à un pH proche de la neutralité (6), un pH acide (2,5, 3,0 et 4,0) et un pH basique (9) avec des conditions réactionnelles (10 mg L⁻¹ de concentration en CPH, 1 mmol L⁻¹ de concentration de H₂O₂ et 1 g L⁻¹ de concentration de MGN), comme indiqué sur la **Figure III.10**.

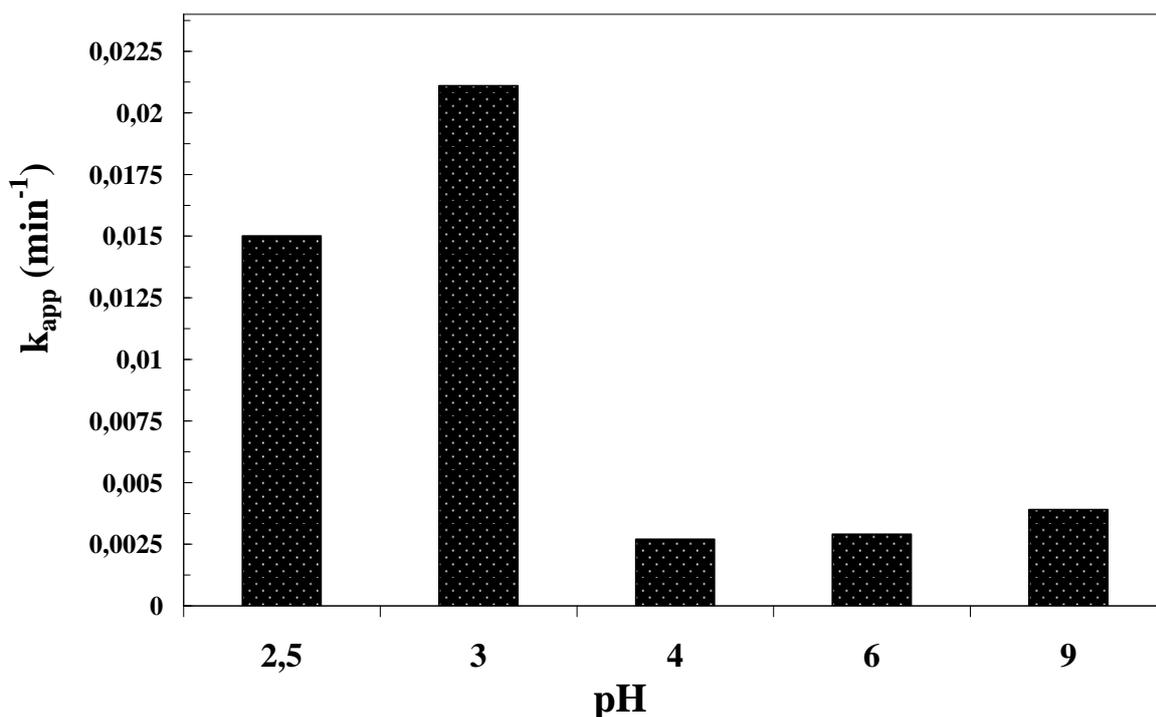
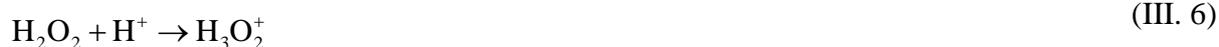


Figure III.10 : Influence du pH de la solution sur la dégradation de CPH par photo-Fenton hétérogène: ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).

Les résultats montrent une grande différence dans la constante de vitesse de dégradation du CPH avec le changement de pH et une réaction favorable a été observée dans le milieu acide. Il a été observé qu'avec l'augmentation du pH, le taux de dégradation de CPH diminue. À partir de l'analyse des constantes de vitesse de dégradation du CPH, on peut observer que cette dernière était (à pH acide égale à 3) 7,3 fois et 5,4 fois plus élevée que celle observée en pH neutre et basique, respectivement.

Généralement, les quantités relatives d'espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la réaction de photo-Fenton hétérogène et la formation des radicaux hydroxyle sont régies par le pH de la solution. Un pH acide compris entre 2,5 et 3 s'est avéré le plus favorable à la génération de radicaux $\bullet\text{OH}$.

À des valeurs de pH inférieures ($\text{pH} < 3$), la concentration de protons (H^+) augmente, ce qui peut également avoir un effet négatif sur la réaction de dégradation puisque H^+ peut réagir avec H_2O_2 , produisant l'ion peroxonium (H_3O_2^+) (Eq. (III.6)), et ils peuvent agir comme des piègeurs des radicaux $\bullet\text{OH}$ [Feng et al.,(2003) ; Muruganandham et Swaminathan, (2004)]:



À un pH supérieur à pH 6, la vitesse de décomposition de CPH diminue car le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyle diminue et les molécules de H_2O_2 se décomposent plus facilement en H_2O et O_2 avec l'augmentation du pH [Bouanimba et al.,(2017) ; Laid et al., (2016)] (Eq. (III.7)) :



III.4. Influence de la concentration initiale de H_2O_2

La quantité de $\bullet OH$ générée devrait être proportionnelle à la quantité de H_2O_2 ajoutée dans la réaction de dégradation. Afin d'examiner cette relation, l'effet de la concentration en H_2O_2 sur l'efficacité du traitement de CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène a été étudié à une concentration en CPH fixe de 10 mg L^{-1} et une concentration en magnétite de 1 g L^{-1} à pH 3. La concentration initiale de H_2O_2 dans la solution de la réaction variait de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ à 5 mmol L^{-1} (Figure III. 11).

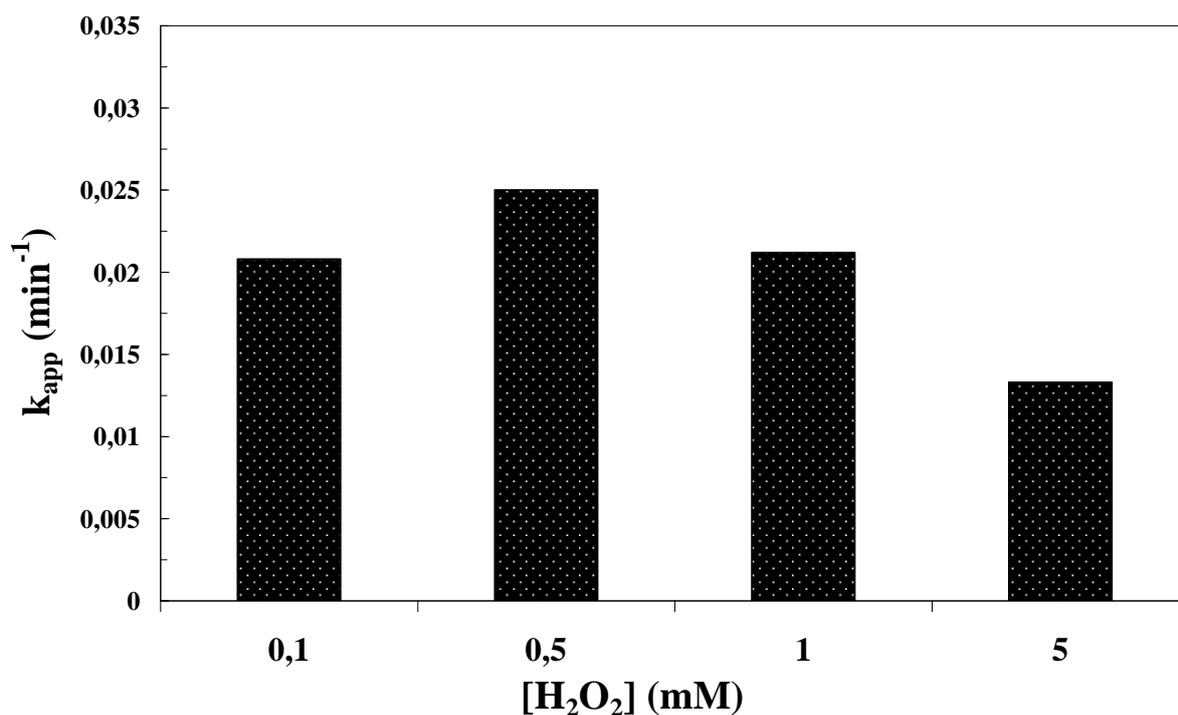


Figure III.11 : Influence de la concentration du H_2O_2 sur la réaction de dégradation du CPH par photo-Fenton hétérogène. ($[CPH]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[MGM]= 1 \text{ g L}^{-1}$ et $pH= 3\pm 0,2$).

D'après les résultats obtenus, la dégradation du CPH était fortement influencée par la concentration de H_2O_2 . L'augmentation de la concentration de H_2O_2 a augmentée la constante de vitesse de dégradation de CPH jusqu'à une concentration optimale de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

L'existence de la concentration optimale en H₂O₂ pour la dégradation du CPH est due au double rôle de H₂O₂ sur le processus photo-Fenton hétérogène. Tout d'abord, c'est la source de radicaux •OH pour la dégradation des CPH. Deuxièmement, l'excès de H₂O₂ induit son effet de piégeage des radicaux •OH (Eq. (III.8)), abaissant ainsi la concentration de radicaux •OH dans la solution, avec formation de radicaux hydroperoxyde (HO₂•). Cela pourrait expliquer pourquoi l'augmentation de la concentration en H₂O₂ au-dessus d'une certaine limite n'intensifie pas toujours la dégradation par le processus photo-Fenton hétérogène.



Bien que HO₂• soit lui-même un oxydant efficace, son potentiel d'oxydation est bien inférieur à celui de •OH.

III.5. Influence de quelques anions

Dans les rejets pharmaceutiques, les produits sont souvent présents avec une multitude de composés organiques et inorganiques qui peuvent influencer le processus de traitement, Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence des ions Cl⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. L'effet des ions sur la réaction de dégradation dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photo-Fenton hétérogène et du milieu de traitement.

Pour évaluer l'effet de ces anions sur la dégradation par la réaction de photo-Fenton hétérogène du produit pharmaceutique, une concentration initiale de 10 mg L⁻¹, à pH =3, contenant le MGN à 1 g L⁻¹, et en présence de l'ion inorganique testé : Cl⁻ (à pH 3), HCO₃⁻ (à pH 8,3) à une concentration constante de 1 mmol L⁻¹, ont été irradiées sur un flux de 2,5 mW cm⁻².

III.5.1. Influence de l'ajout des ions Cl⁻

En générale, la présence des ions chlorures en solution dans le procédé photo-Fenton hétérogène affecte l'efficacité de ce procédé d'une part par l'adsorption des anions sur la surface de catalyseur, et d'autre part, ces ions peuvent consommer les radicaux hydroxyle en formant des radicaux moins réactifs.

La Figure III.12, montre l'évolution de la constante cinétique apparente de la disparition de CPH en absence et en présence des ions chlorures.

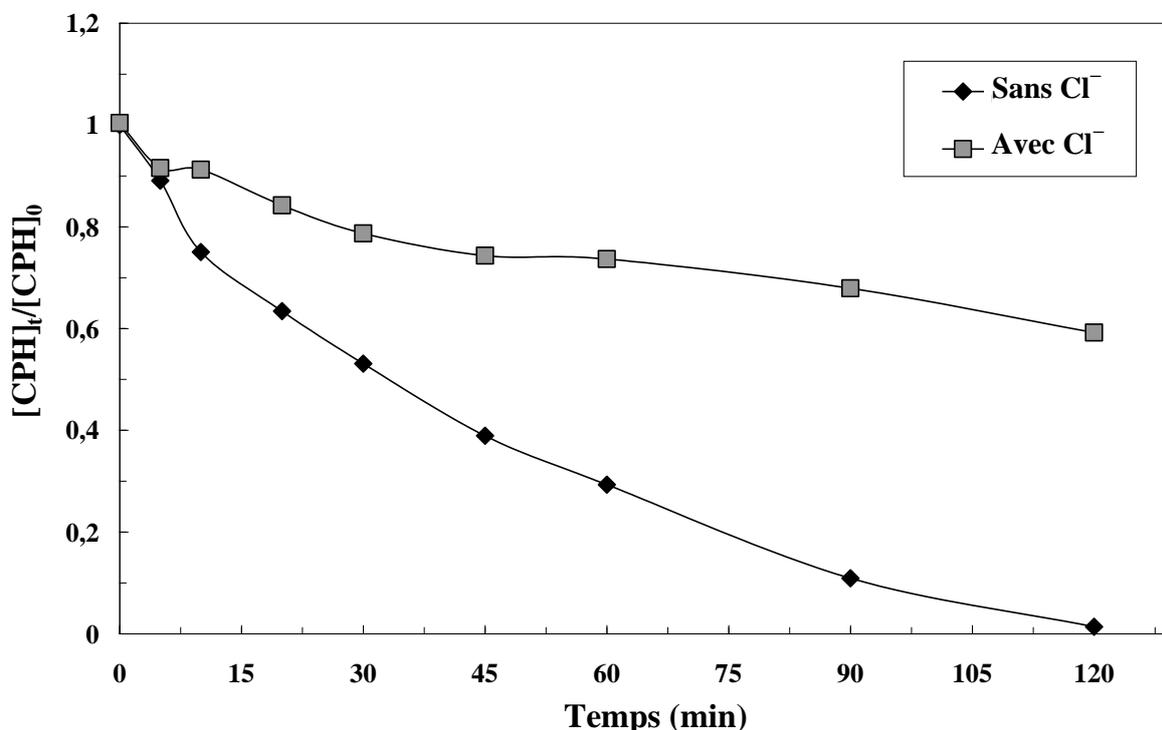


Figure III.12 : Influence du Cl⁻ sur la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène: ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [Cl⁻]=1 mmol L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹ et pH=3 ±0,1).

D'après les résultats, il existe un effet inhibiteur par les ions Cl⁻ (inhibition partielle) sur la réaction de disparition du CPH avec le catalyseur étudié.

L'inhibition de la réaction de dégradation par les chlorures peut être due à un blocage des sites actifs du catalyseur et/ou leur compétition avec les molécules de CPH à réagir avec les radicaux générés. En fait, Il a été rapporté que les ions chlorure piègent les espèces radicalaires oxydantes, ce phénomène est expliqué par la réaction de •OH photo-produit avec Cl⁻ [Bouanimba et al., (2015)] :



Les radicaux Cl[•] sont capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux Cl[•] joue un rôle principal dans la

formation de composés organiques chlorés [Bouanimba et al., (2015)], qui sont connus comme substances très malfaisantes. Ce résultat confirme que la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène se produit principalement par les radicaux $\bullet\text{OH}$.

III.5.2. Influence de l'ajout des ions de HCO_3^-

L'effet de l'addition de NaHCO_3 dans la solution sur la dégradation de CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène a été testé à $\text{pH} \approx 8,3$. Cette valeur de pH est obtenue après l'ajout de NaHCO_3 . A $\text{pH} = 8,3$ seuls les ions HCO_3^- sont présents dans la solution (pas de CO_3^{2-} dans ces conditions ($\text{pK}_a (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,2$). La Figure III.13 présente la variation des constantes cinétiques de la dégradation de CPH en présence de catalyseur MGN en absence ou en présence des ions de HCO_3^- .

La dégradation de la CPH en présence de NaHCO_3 à une concentration fixe (1 mmol L^{-1}) a également été étudiée en milieu basique ($\text{pH} = 8,3$). Les résultats de la dégradation de la CPH par un système photo-Fenton oxalate hétérogène sont présentés sur la Figure III.13.

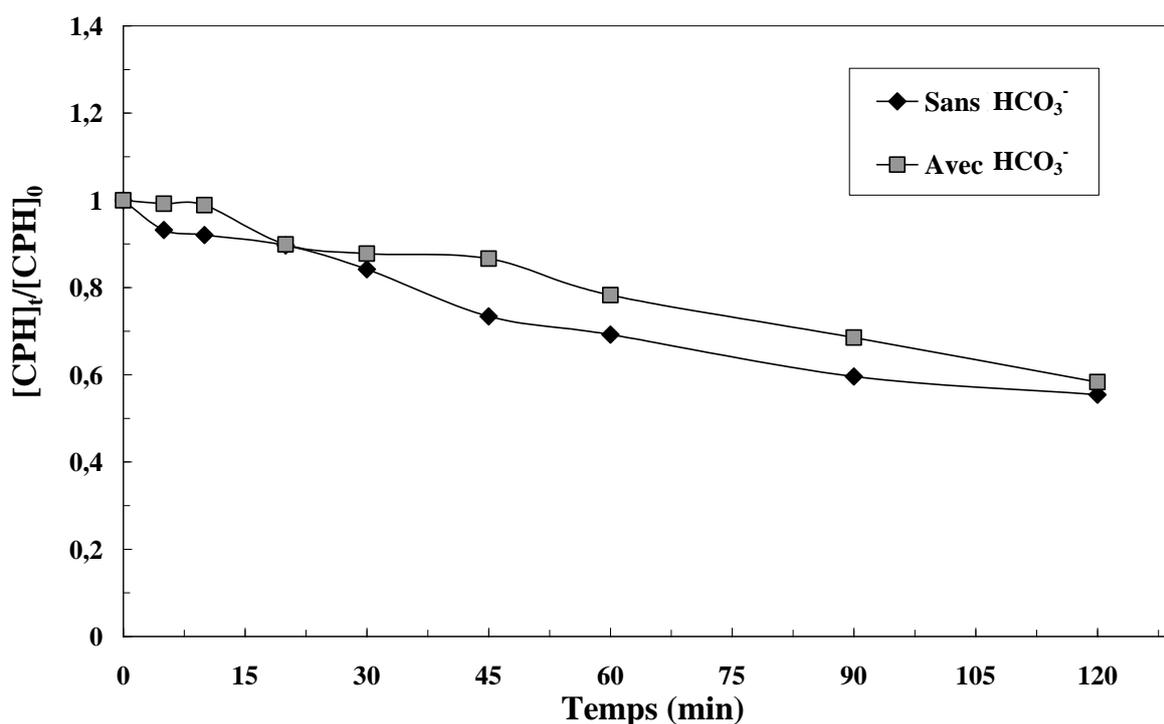
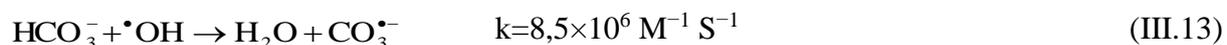


Figure III.13 : Influence du HCO_3^- sur la dégradation du CPH par la réaction de photo-Fenton hétérogène: ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 8,3 \pm 0,1$).

Les résultats obtenus montrent que l'ajout d'ions HCO_3^- au processus n'affecte pas la réaction de dégradation de la CPH.

En général, l'effet de l'addition des ions bicarbonate sur la réaction de dégradation des polluants est difficile à expliquer car ils ont des rôles multiples, ils agissent à la fois en tant que piègeurs de radicaux hydroxyle et en tant qu'une source de radical carbonate [Arsalan-Alaton, (2003) ; Hisanaga et al., (1990)]:



III.5.3. Influence de l'ajout d'Isopropanol

Il est bien connu, que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux $\bullet\text{OH}$, lors des transformations qui se produisent en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement, ils permettent, ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation ou photooxydation.

Dans ce travail, l'étude de l'addition de l'Isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) comme piège de radicaux $\bullet\text{OH}$ a été réalisée à une concentration de 100 mmol L^{-1} . Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.14.

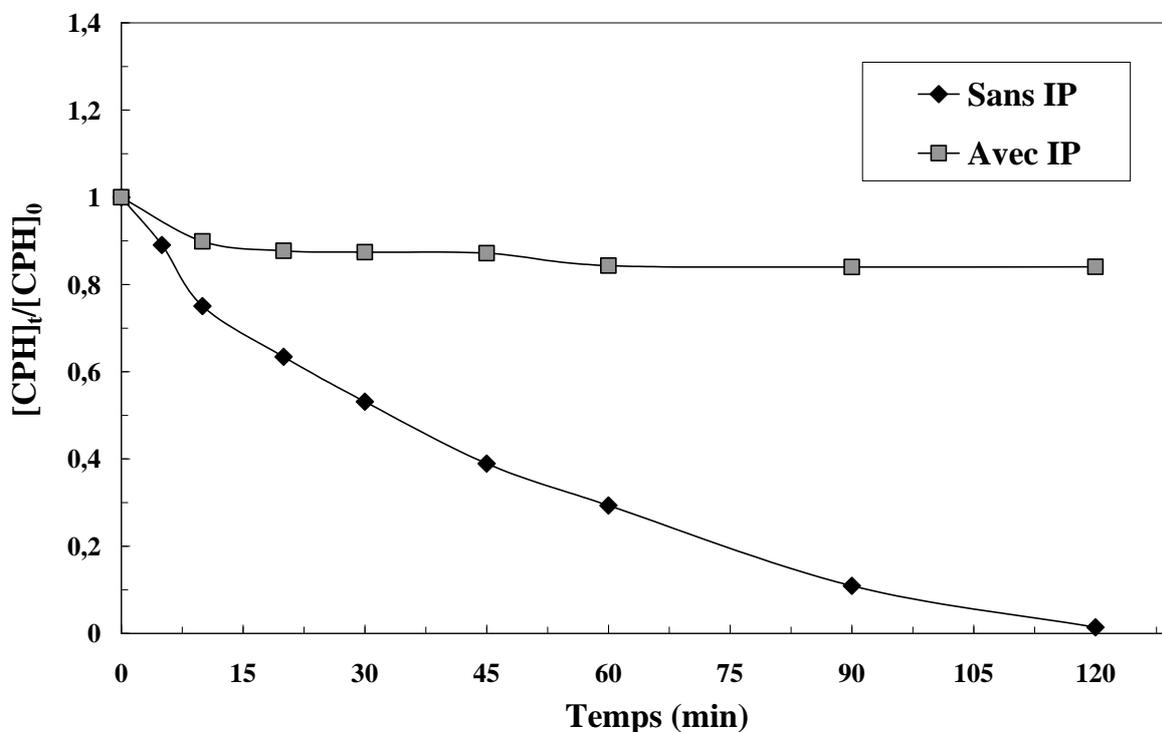


Figure III.14 : Influence de l'Isopropanol sur la dégradation du CPH par la réaction de photo-Fenton hétérogène : ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Isopropanol}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,1 \pm 0,1$).

Les résultats obtenus montrent que le processus photo-Fenton hétérogène de CPH est fortement inhibé en présence de l'Isopropanol où le taux d'inhibition de la dégradation de CPH est de 68,5%.

On peut donc conclure, que le processus de la dégradation de CPH par le processus photo-Fenton hétérogène se produit majoritairement par les radicaux $\bullet\text{OH}$.

IV. Conclusion

La dégradation des polluants pharmaceutiques par le processus de photo-Fenton hétérogène permet, d'une façon générale, d'effectuer la destruction totale de la pollution organique en composés minéraux (eau, gaz carbonique et ions minéraux). Cette étude a permis une meilleure appréciation du potentiel de la réaction de photo-Fenton hétérogène dans la décontamination de l'eau en testant le CPH en présence de la magnétite (MGN).

Lors de la réaction de photo-Fenton hétérogène, l'oxydation (DCO) diminuent en fonction du traitement mais plus lentement que la dégradation (suivie par HPLC), ceci confirme que le traitement du produit pharmaceutique étudié, Cyproheptadine, par le procédé photo-Fenton hétérogène conduit à la diminution de la teneur en matière organique, cependant cela nécessite une durée de traitement relativement plus étendue.

La disparition de CPH suit une cinétique de premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à sa concentration initiale.

Les constantes de vitesse de dégradation du CPH augmentent graduellement avec la concentration en catalyseur MGN.

La quantité de Fe (II) formé après 60 min de temps de réaction s'est révélée être négligeable. D'autre part, les concentrations de H_2O_2 ajoutées dans le système diminuent en fonction du temps d'irradiation lors de la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité de la réaction photo-Fenton hétérogène à la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ à partir de la réaction Fenton classique.

La concentration des radicaux hydroxyle augmente linéairement avec le temps d'irradiation pendant la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité du processus à la production de radicaux $\bullet\text{OH}$. La magnétite (Fe_3O_4) est le seul oxyde pur contenant à la fois des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} , ceci devrai avoir un effet positif sur l'activité catalytique. Son efficacité était corrélée

à la coexistence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le milieu réactionnel, qui stimulent la décomposition des molécules H_2O_2 et conduisent à la formation de radicaux $\bullet\text{OH}$.

La dégradation de CPH dépend du pH initial de la solution, et une grande réactivité a été observée à des valeurs de pH acide avec un optimum à $\text{pH} = 3$.

La dégradation du CPH était significativement influencée par la concentration de H_2O_2 . L'augmentation de la concentration de H_2O_2 a conduit à une augmentation de la constante de vitesse de dégradation avec un optimum à $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

L'addition des ions tels que Cl^- , réduit de manière significative l'efficacité de dégradation de CPH. Par contre, l'addition des ions de HCO_3^- n'a pas eu d'influence sur la vitesse de dégradation de CPH.

L'inhibition significative de la réaction photo-Fenton hétérogène par l'addition de l'Isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) confirme que la voie majoritaire de la dégradation de CPH est due aux radicaux $\bullet\text{OH}$ formés par le système photo-Fenton hétérogène.

Chapitre IV :
Application de photo-Fenton
oxalate hétérogène

I. Introduction

Dans le processus photo-Fenton oxalate hétérogène, la première réaction qui a lieu est la photo-réduction des complexes Fe (III)–oxalate, les rendements en Fe (II) et les radicaux oxalates $(C_2O_4)^{\bullet-}$, ce qui conduit à la formation d'espèces actives telles que: H_2O_2 , radicaux centrés sur le carbone $(CO_2)^{\bullet-}$, radicaux superoxyde $(O_2^{\bullet-})$ et radicaux hydroperoxyde (HO_2^{\bullet}) [Jeong et Yoon, (2005) ; Zuo et Hoigne, (1992)]. La deuxième réaction se produit entre H_2O_2 et Fe (II) pour générer $\bullet OH$ par réaction de Fenton.

Ce processus photo-Fenton oxalate hétérogène présente de nombreux aspects positifs, tels que le rapport coût-efficacité élevé par rapport à la réaction de Fenton classique, étant donné que le peroxyde d'hydrogène dans les processus photo-Fenton oxalate hétérogène n'est pas ajouté mais se forme pendant la réaction, cela explique l'intérêt croissant pour l'utilisation de cette technologie dans le traitement des polluants de l'eau [Jeong et Yoon, (2005) ; Zuo et Hoigne, (1992)]. Sa performance repose sur la grande capacité de production des quantités de peroxyde d'hydrogène, ce qui conduit nécessairement à une augmentation de la quantité de radicaux hydroxyle ($\bullet OH$) générés dans différentes conditions.

De nombreux chercheurs ont étudié l'efficacité du procédé photo-Fenton pour l'élimination des composés pharmaceutiques des milieux aqueux [Klavarioti, (2009) ; Oller et Malato, (2011)]. Cependant, il semble que l'application du processus photo-Fenton oxalate hétérogène au traitement de l'eau contaminée par des composés pharmaceutiques nécessite encore des recherches supplémentaires. De plus, la dégradation de la Cyproheptadine (CPH) utilisant la magnétite comme oxyde de fer sur un système de photodégradation hétérogène sous irradiation UVA n'a pas été établie.

Divers catalyseurs ont été utilisés dans le processus photo-Fenton oxalate hétérogène [Parker et Hatchard, (1959) ; Copper et DeGraff (1972)]. La magnétite (Fe_3O_4) est considérée comme un catalyseur important dans les réactions hétérogènes de Fenton [Velichkova et Julcour, (2013) ; Neyens et Baeyens (2003)]. Cette dernière peut également être utilisée comme catalyseur dans le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. De plus, la magnétite est le seul oxydant pur contenant à la fois les espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} ; cette propriété devrait avoir un effet positif sur l'activité catalytique [Neyens et Baeyens, (2003)]. La coexistence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le milieu réactionnel stimule la décomposition des molécules de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux $\bullet OH$ [Copper et DeGraff, (1972) ; Sedlak et Hoigne, (1993)].

Cette partie de travail s'intéresse principalement à l'application du procédé de photo-Fenton oxalate hétérogène (Magnétite / Acide oxalique / UV) à la dégradation du Cyproheptadine (CPH).

D'abord, on a commencé par deux expériences préliminaires visant à estimer l'étendu de la photolyse directe ainsi que l'adsorption sur la surface de MGN sur la dégradation du CPH, et ceci en présence de l'acide oxalique et dans les mêmes conditions opératoires appuyées pour le système (CPH/ Magnétite / Acide oxalique / UV).

Ensuite une comparaison entre les activités des procédés photo-Fenton homogène (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV), photo-Fenton hétérogène (Magnétite / H_2O_2 / UV) et du processus de photo-Fenton oxalate hétérogène (Magnétite/Acide oxalique/UV) sur la dégradation du Cyproheptadine (CPH), a été établie. Dans ce contexte, une comparaison entre l'évolution de la dissociation de H_2O_2 par le système Magnétite/ H_2O_2 /UV et la formation de H_2O_2 par le système magnétite/acide oxalique/UV a été réalisée avec une détermination de la concentration du radical $\bullet\text{OH}$ formé par chacun des deux systèmes.

Les quantités des ions de H_2O_2 et Fe (II) formés dans le système photo-Fenton oxalate hétérogène ont été ensuite mesurées dans les conditions étudiées. De plus, les méthodes de concentration en carbone organique total (COT) et de demande chimique en oxygène (DCO) ont également été utilisées pour estimer le degré de minéralisation des molécules de CPH.

L'effet des paramètres opérationnels de base sur le système photo-Fenton oxalate hétérogène a été ensuite examiné.

II. Evaluation de la réaction de photo-Fenton oxalate hétérogène

Pour bien évaluer l'efficacité du procédé photo-Fenton oxalate hétérogène, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe (en présence de l'acide oxalique), ainsi que l'adsorption sur le catalyseur, contribuent à la dégradation du CPH dans nos conditions expérimentales.

II.1. Expériences préliminaires

II.1.1. Photolyse directe du CPH par l'Energie UV

Dans la perspective de montrer l'efficacité du phénomène photo-Fenton oxalate hétérogène, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du produit pharmaceutique choisi (CPH) dans nos conditions opératoires. Pour cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier la part de la photolyse directe de ce produit sous irradiation directe en absence du MGN. Cette étude a été réalisée sur une solution de CPH d'une concentration initiale de 10 mg L^{-1} et contenant 1 mmol L^{-1} d'acide oxalique, qui a été soumise à une irradiation UV à 365 nm dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène.

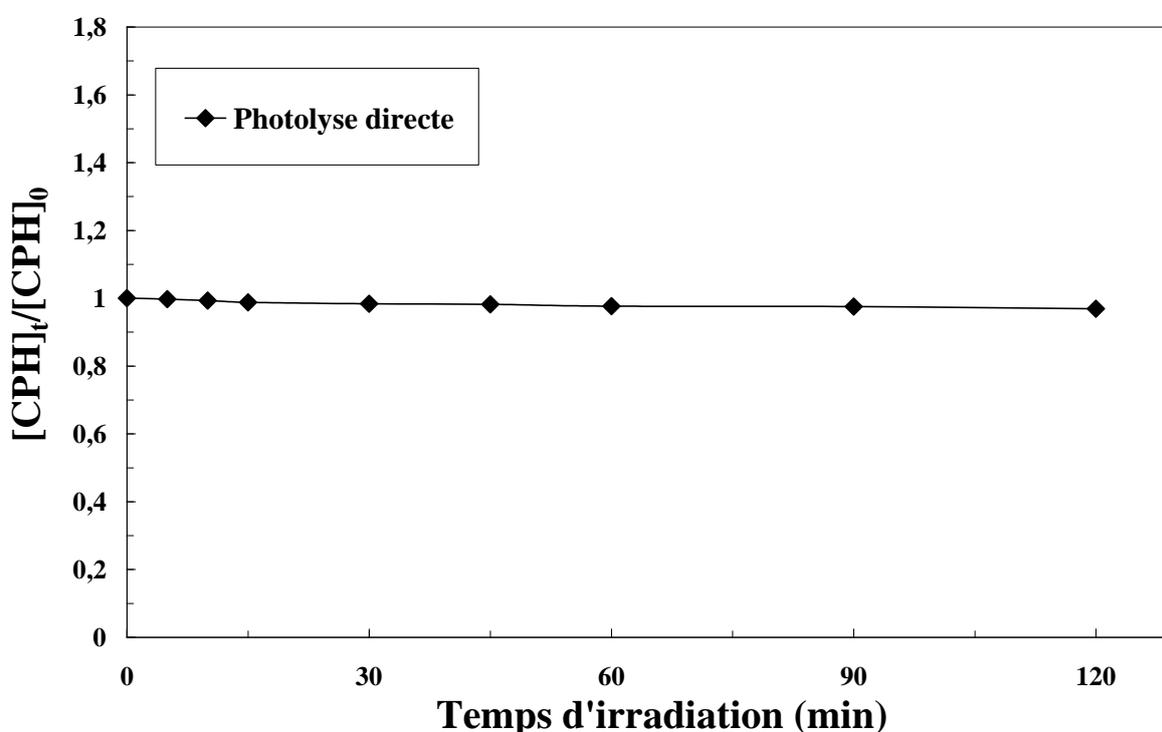


Figure IV.1 : Cinétique de disparition de CPH en photolyse directe sous l'irradiation UV. ([CPH]= 10 mg L^{-1} , [MGN]= 1 g L^{-1} , pH= 3, [AOx]= 1 mmol L^{-1} et T = 20°C).

Les résultats de la **Figure IV.1** montrent que la disparition de CPH par photolyse directe est très limitée puisque seulement 3,2 % de la concentration initiale de CPH est transformée au bout de 60 minutes d'irradiation à 365 nm . Les résultats obtenus ont confirmé que la dégradation de CPH en absence de l'oxyde de fer (Magnétite) est négligeable.

II.1.2. Equilibre d'adsorption du CPH sur la surface de MGN

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte catalytique dans le procédé de photo-Fenton oxalate hétérogène. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Donc, l'étude de l'adsorption de CPH sur la surface du Magnétite (MGN) et en présence de l'acide oxalique (AOx) est nécessaire (Figure IV.2).

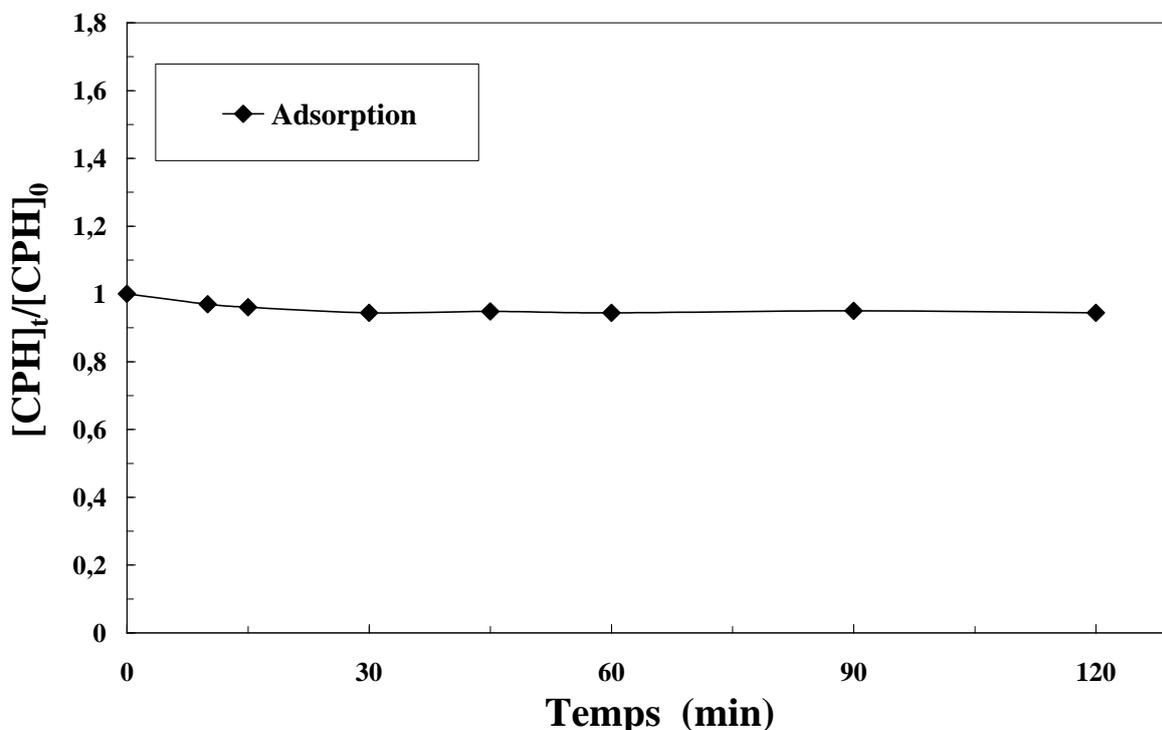


Figure IV.2 : Cinétique d'adsorption du Cyproheptadine sur la surface de Magnétite. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹, pH=3 et T = 20°C).

Les résultats montrent une faible adsorption du CPH sur les nanoparticules de magnétite. Ces résultats ont confirmé que la l'adsorption de CPH sur la surface de MGN est négligeable, en effet la diminution de la concentration de CPH après deux heures de contact à l'obscurité est inférieure de 5%.

II.2. Dégradation du CPH par le processus de photo-Fenton oxalate hétérogène

La dégradation de CPH a été réalisée en utilisant trois procédés de dégradation différents : procédé photo-Fenton homogène (UV/Fe²⁺/H₂O₂) ([CPH] = 10 mg L⁻¹ ; [H₂O₂] = [Fe²⁺] = 1 mmol L⁻¹ et pH =3), procédé photo-Fenton hétérogène (UV/ MGN/H₂O₂) ([CPH] = 10 mg L⁻¹ ; [H₂O₂] =1 mmol L⁻¹ ; [MGN] = 1 g L⁻¹ et pH =3) et le système photo-Fenton oxalate hétérogène (UV/MGN/AOx) ([CPH] = 10 mg L⁻¹ ; [AOx] = 1 mmol L⁻¹ ; [MGN] = 1 g L⁻¹ et

pH =3). La Figure IV.3 montre l'évolution du rapport $[CPH]_t/[CPH]_0$ en fonction du temps d'irradiation.

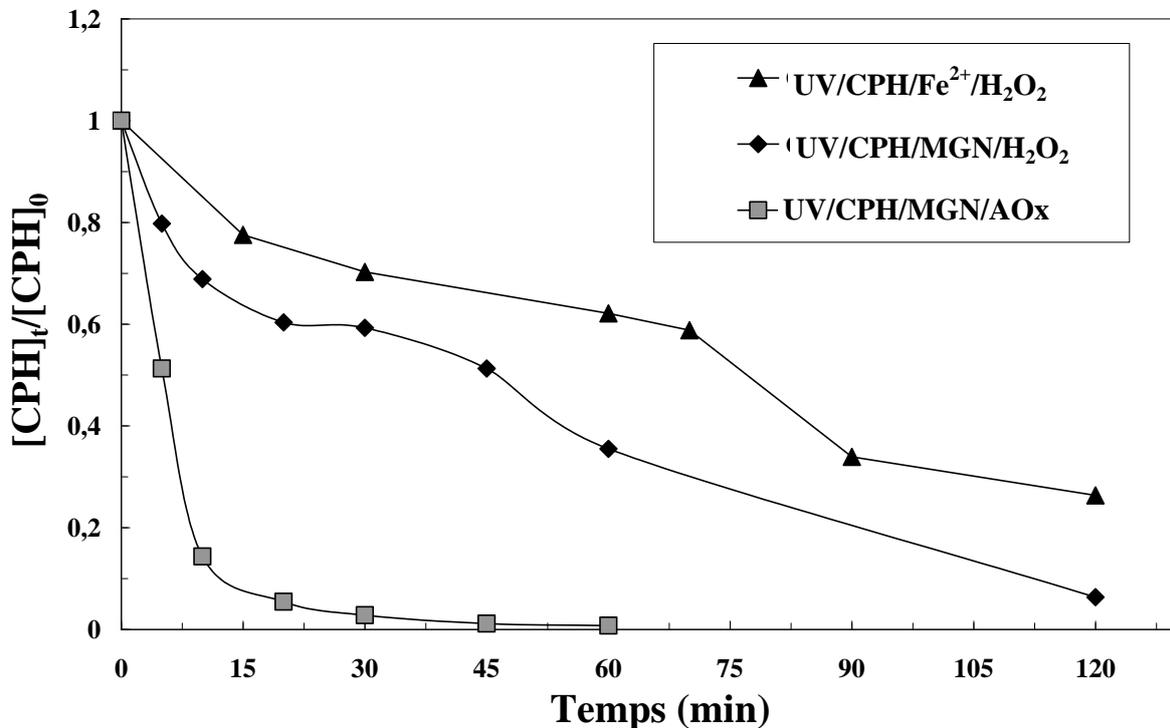


Figure IV.3 : Comparaison de l'efficacité des procédés : photo-Fenton homogène, photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène à la dégradation du CPH. ($[CPH]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[MGN]= 1 \text{ g L}^{-1}$, $[H_2O_2]= 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AOx]= 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $pH= 3 \pm 0,2$).

L'efficacité de la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène s'est avérée supérieure à celle obtenue par les procédés photo-Fenton homogène et photo-Fenton hétérogène. En fait, la CPH a été dégradée après 60 min du processus de photo-Fenton oxalate hétérogène avec un taux de dégradation de 100%, alors que, pour la même durée, le processus photo-Fenton homogène et photo-Fenton hétérogène a conduit à 38% et 68,6% de dégradation, respectivement.

Par conséquent, une efficacité plus élevée du système hétérogène a été observée par rapport au système homogène, ce qui indique la grande capacité de la magnétite (MGN) sous forme d'oxyde de fer à dégrader le Cyproheptadine (CPH).

Pour les systèmes hétérogènes, les constantes apparentes de vitesse de la dégradation de CPH par les processus photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène étaient respectivement de $0,021$ et $0,112 \text{ min}^{-1}$ (soit 5,3 fois plus élevée). Dans ces essais, il est montré que la constante de vitesse de dégradation du CPH par le processus photo-Fenton oxalate

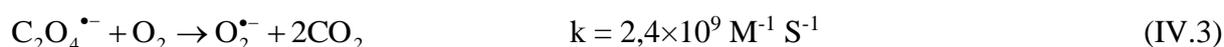
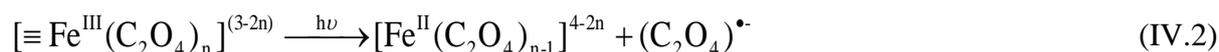
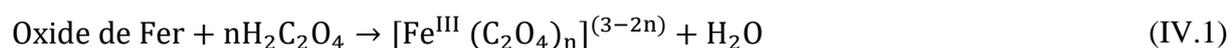
hétérogène est plus de 5,3 fois supérieure à celle obtenue par le procédé photo-Fenton hétérogène. Cela indique que l'ajout d'acide oxalique au lieu de peroxyde d'hydrogène pourrait augmenter considérablement l'efficacité de dégradation du CPH.

Ces résultats pourraient s'expliquer probablement par le fait que l'acide oxalique transformé sous irradiation UV pourrait produire plus de H₂O₂ par le système photo-Fenton oxalate hétérogène. La dégradation de la CPH était fortement accélérée et améliorée avec le temps d'irradiation dû aux radicaux libres (•OH) produits en quantités importantes.

Il convient de noter que la production des radicaux •OH dans le système photo-Fenton oxalate hétérogène était proportionnelle à la concentration de H₂O₂ formée au cours du processus. Par conséquent, plus la concentration de H₂O₂ était élevée, plus le radical •OH était produit, ce qui pouvait favoriser la dégradation des substances organiques [Copper et DeGraff, (1972) ; Sedlak et Hoigne, (1993)].

Il est bien connu que le processus photochimique en coprésence de l'oxyde de fer et de l'oxalate donne des espèces Fe²⁺ et des radicaux oxalates [Balmer et Sulzberger, (1999) ; Faust et Allen, (1993)]. Les complexes Fe (III)-oxalate sont constitués de complexes adsorbés et dissous [Li et Li (2007) ; Lunar et Sicilia, (2000)]. Tout d'abord, l'acide oxalique est adsorbé à la surface de l'oxyde de fer pour former [Fe^{III} (C₂O₄)_n]³⁻²ⁿ (Eq. (IV.1)). Ce complexe peut être excité par irradiation par la lumière UV pour former [Fe^{III} (C₂O₄)_(n-1)]⁴⁻²ⁿ et le radical oxalate (C₂O₄)• (Eq. (IV.2)).

Le radical O₂•⁻ a été obtenu par transformation du radical oxalate (Eq. (IV.3)). Fe³⁺ réagit avec O₂•⁻ pour former Fe²⁺ et O₂ et Fe²⁺ réagit avec O₂•⁻ pour former Fe³⁺ et H₂O₂ en solution acide comme décrit par les équations (IV. 4) et (IV.5). Les radicaux hydroxyle (•OH) et Fe³⁺ peuvent être générés par la réaction de Fe²⁺ avec H₂O₂ (Eq. (IV.1)), et le processus photo-Fenton se produit.



II.3. Evolution de la génération de H₂O₂ et de Fe(II)

Il est important de discerner les changements de chacune des concentrations de H₂O₂ et de Fe(II) au cours du temps de la réaction de dégradation du CPH. Pour ce but, les concentrations de Fe (II) formé et de H₂O₂ décomposé par le procédé photo-Fenton hétérogène et les concentrations de Fe (II) et H₂O₂ formées au cours des processus photo-Fenton oxalate hétérogène sont présentées dans les **Figures IV.4 et IV.5**, respectivement.

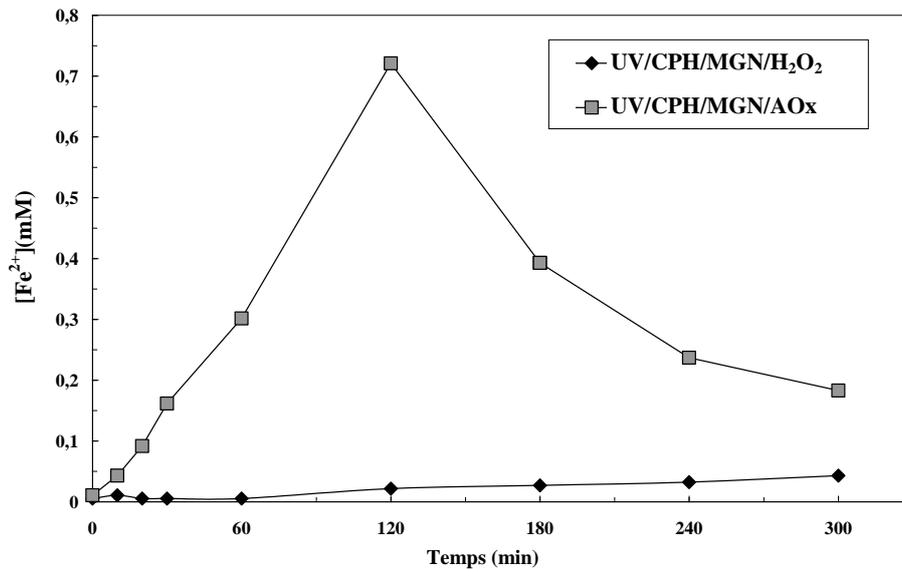


Figure IV.4 : Évaluation de la formation de Fe²⁺ par les procédés : photo-Fenton oxalate hétérogène et photo-Fenton hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH= 3 ± 0,2) .

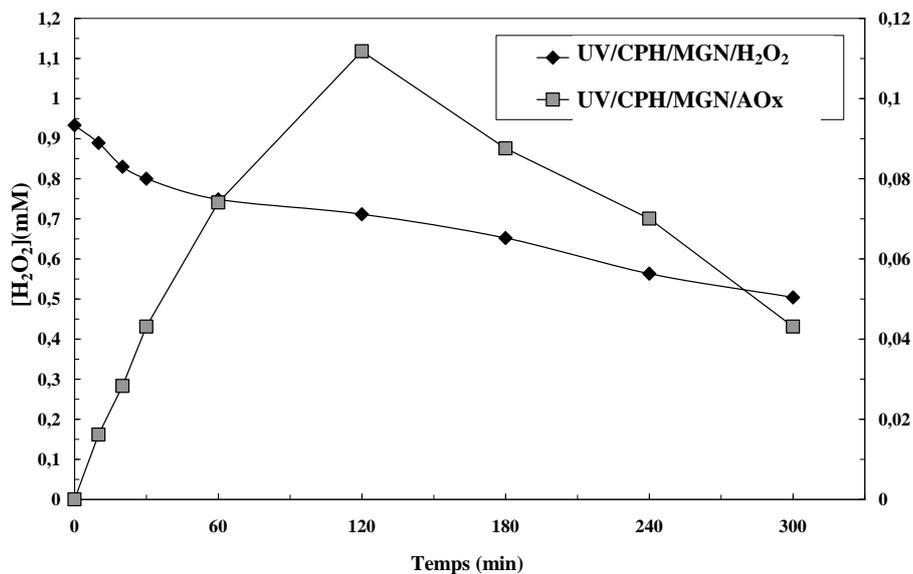


Figure IV.5 : Évaluation de la formation de H₂O₂ par photo-Fenton oxalate hétérogène et la décomposition de H₂O₂ par photo-Fenton hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [MGN]= 1g L⁻¹, [H₂O₂]= 1 mmol L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH= 3 ± 0,2).

Les résultats de la réaction de photo-Fenton oxalate hétérogène indiquent que la génération d'espèces Fe (II) augmente avec le temps d'irradiation et atteint un optimum à 120 min pour une concentration en Fe (II) de $0,72 \text{ mmol L}^{-1}$, une augmentation supplémentaire du temps d'irradiation entraîne une diminution de la génération de Fe (II). Ce comportement peut être attribué au fait que les complexes Fe (III) -oxalate pourraient générer des espèces Fe (II) par la photo-réduction des espèces Fe (III) dissoutes. En fait, dans le système photo-Fenton oxalate hétérogène, il existe une contribution possible des complexes homogènes Fe-oxalate à la dégradation de la CPH car le Fe (II) lessivé a atteint une concentration élevée au cours du processus. Cependant, pour le procédé photo-Fenton hétérogène, la quantité de Fe (II) produite est presque négligeable. La quantité de Fe (II) formé après 60 min de temps de réaction s'est révélée être de $5,4 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ et $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ pour les processus photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène, respectivement.

D'autre part, dans le procédé photo-Fenton hétérogène, les concentrations de H_2O_2 ajoutées dans le système diminuent légèrement en fonction du temps d'irradiation lors de la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité de la réaction photo-Fenton hétérogène à la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ à partir de la réaction photo-Fenton classique.

Au contraire, notez que les résultats du processus photo-Fenton oxalate hétérogène montrent que le développement de la quantité de H_2O_2 formé au fil du temps peut être divisé en trois parties, dans les 30 premières minutes de la réaction de dégradation, une production d'une grande quantité de H_2O_2 a été notée (la concentration de H_2O_2 produite augmente linéairement en fonction du temps d'irradiation); après ce temps, la quantité de H_2O_2 continue d'augmenter avec le temps d'irradiation mais en petites quantités par rapport aux 30 premières minutes. Cela peut s'expliquer par la consommation d'une grande quantité d'acide oxalique par le processus photo-Fenton oxalate hétérogène. Cependant, au-delà de 120 minutes de temps d'irradiation, la génération de H_2O_2 lors de la dégradation du CPH diminue avec le temps d'irradiation, résultant probablement de plus de radicaux hydroxyles générés par la décomposition de H_2O_2 (Figure IV.5).

II.4. Evolution de la génération des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)

Dans les mêmes conditions opérationnelles de la réaction de dégradation, l'évolution de la génération des radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) au cours du processus photo-Fenton hétérogène et du processus de photo-Fenton oxalate hétérogène est présentée dans la Figure IV.6.

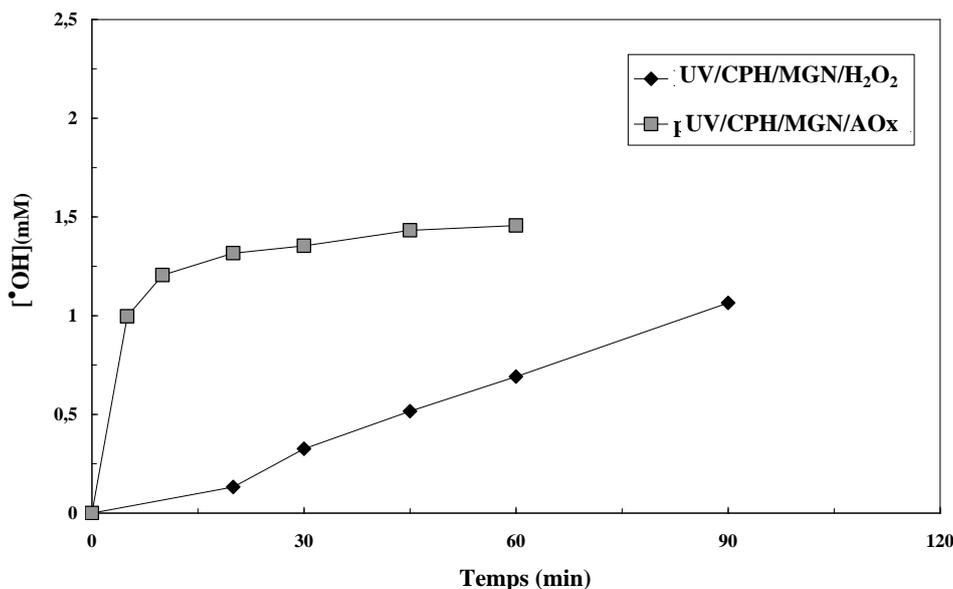


Figure IV.6 : Evolution de la génération de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) au cours du processus photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène.

Pour le processus photo-Fenton oxalate hétérogène, la concentration de radicaux hydroxyles augmente considérablement avec le temps d'irradiation pendant la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité du processus à la production de radicaux $\bullet\text{OH}$.

La quantité de $\bullet\text{OH}$ produite par le processus photo-Fenton oxalate hétérogène a augmenté rapidement avec le temps, en particulier au cours des premières minutes, et ensuite, elle augmente plus lentement. La quantité générée du radical $\bullet\text{OH}$ s'est avérée être de 1 mmol L^{-1} et $1,45 \text{ mmol L}^{-1}$ après 5 min et 60 min, respectivement. Ces résultats mettent en évidence l'effet positif de la présence d'acide oxalique dans le milieu, la réaction entre l'acide oxalique et le catalyseur MGN produit des radicaux hydroxyle passant par la formation de H_2O_2 .

En revanche, lorsqu'il y a ajout du peroxyde d'hydrogène, et pas d'ajout d'acide oxalique dans la réaction en solution (procédé photo-Fenton hétérogène), la génération de radicaux hydroxyle dans les mêmes conditions augmente linéairement avec le temps d'irradiation mais à des quantités plus petite par rapport à celles produites par le processus d'oxyde de fer - oxalate hétérogène. Dans ces essais, il est montré que la quantité de radicaux $\bullet\text{OH}$ générés après 60 min de temps d'irradiation par le procédé de photo-Fenton oxalate hétérogène est plus de deux fois supérieure à celle obtenue par le procédé photo-Fenton hétérogène.

II.5. Taux de la minéralisation du CPH

La minéralisation de la CPH au cours du procédé photo-Fenton oxalate hétérogène a été estimée en mesurant le COT et la DCO de la solution pour une solution de CPH à 10 mg L^{-1} dans les conditions optimales précédemment trouvées (à pH 3, une concentration d'acide oxalique de 1 mmol L^{-1} et une quantité de 1 g L^{-1} de magnétite), les résultats sont présentés sur la Figure IV.7. Il convient de noter que la valeur de COT mesurée comprend à la fois la CPH et l'acide oxalique en mélange.

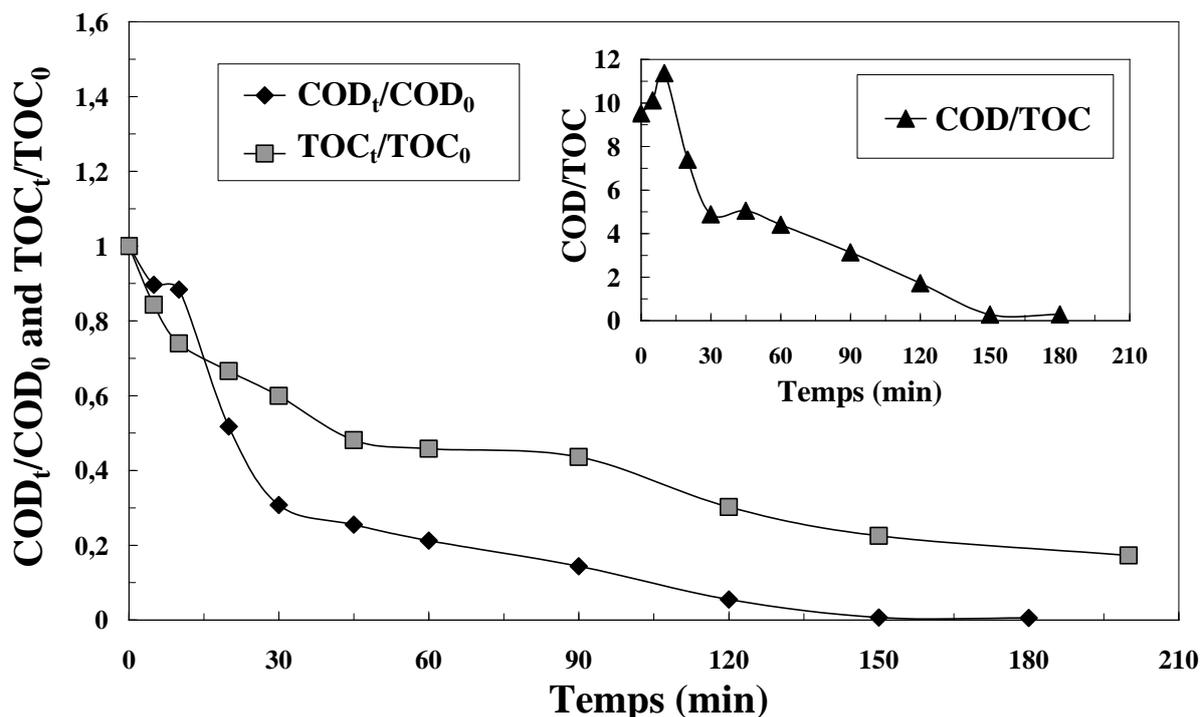


Figure IV.7 : Évolution de la DCO et du COT de CPH pendant le processus photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion:** Evolution du rapport DCO/COT avec le temps d'irradiation. ([CPH]= 10 mg L^{-1} , [MGN]= 1 g L^{-1} , [AOx]= 1 mmol L^{-1} et pH $3 \pm 0,2$).

A partir des résultats trouvés précédemment, après 60 min de traitement, une dégradation totale de la CPH (suivie par HPLC) a été observée (100%); tandis que les résultats illustrés sur la Figure IV.7 montrent que le degré d'oxydation (suivi par DCO) et de minéralisation (suivi de COT) reste limité, 79% et 54% après 60 min, respectivement. La diminution de chacun de la DCO et du COT a été beaucoup plus lente que celle de la dégradation de la CPH suivie par HPLC, indiquant la décomposition lente des intermédiaires. La décroissance continue du COT a confirmé la minéralisation progressive de la CPH pendant l'irradiation. La DCO et le COT ont suivi des tendances similaires à celles de la dégradation du CPH, car une diminution significative s'est produite dans les premières 60 minutes de la réaction de

dégradation, atteignant respectivement 79% et 54% de diminution, et l'élimination suivie par la DCO était constamment plus rapide que celle observée avec le COT. La légère diminution de la minéralisation suivie par le COT observée entre 45 et 90 min de traitement a été précédemment attribuée à l'accumulation de noyaux aromatiques organiques récalcitrants [Babic et Perisa, (2013)]. Ce résultat s'expliquerait par le fait que les composés organiques ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en produits intermédiaires. Ces produits générés, qui pourraient être plus ou moins toxiques que le contaminant d'origine (CPH), peuvent soumettre d'autres cycles de dégradation pour achever la minéralisation totale.

De plus, la pertinence du processus photo-Fenton oxalate hétérogène peut également être estimée à partir de l'examen de l'évolution du rapport DCO / TOC en fonction du temps d'irradiation.

Les résultats du rapport DCO / COT sont présentés dans l'insertion de la **Figure IV.7**. Au début de la réaction (à 10 min du temps de dégradation), une légère augmentation du rapport COD / COT a été observée et peut être expliquée par la résistance de la CPH à la minéralisation par le processus photo-Fenton oxalate hétérogène. Ensuite, la tendance favorable était la diminution de la DCO / COT avec le temps d'irradiation du traitement. Le COT diminue à un rythme lent par rapport à la DCO pendant le processus de dégradation. Ceci indique que les réactions d'oxydation sont plus importantes que celles de la minéralisation. L'oxydation de la molécule cible donne des photo-produits qui ne se transforment pas instantanément en CO₂. Cependant, il peut y avoir une réorganisation de la molécule et une minéralisation plus ou moins faible du composé cible.

III. Facteurs influençant le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène

Afin d'optimiser le système photo-Fenton oxalate hétérogène, les effets de divers paramètres sur la dégradation de la CPH en présence de MGN ont été étudiés. Les paramètres sont la concentration du catalyseur, la concentration initiale du CPH, le pH de la solution, la concentration de l'acide oxalique (AOx), la présence des sels inorganiques (NaCl, NaHCO₃) et l'ajout de l'isopropanol ((CH₃)₂CHOH).

III.1. Influence de la concentration du MGN

L'effet de la concentration du MGN sur la constante de vitesse de dégradation du CPH par le système photo-Fenton oxalate hétérogène a été étudié en faisant varier la concentration de

MGN de 0,5 à 2 g L⁻¹ et dans les conditions expérimentales suivants: une concentration initiale en CPH de 10 mg L⁻¹, une concentration d'acide oxalique de 1 mmol L⁻¹, à pH 3 et une intensité lumineuse de 2,5 mWcm⁻², les résultats sont montrés sur la **Figure IV.8**.

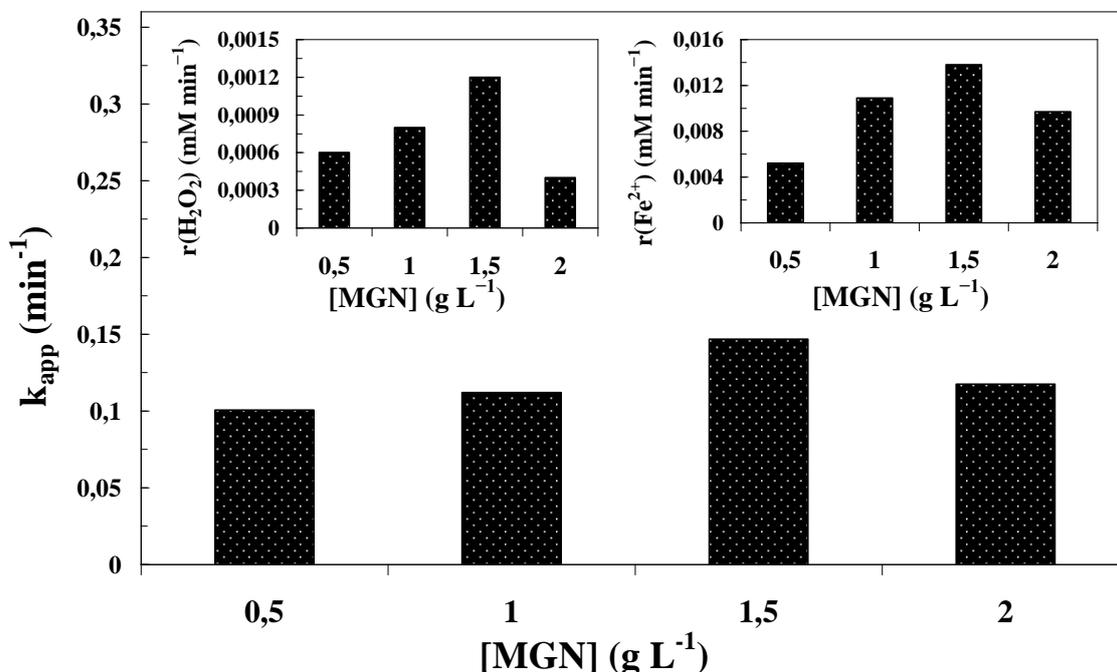


Figure IV.8 : Effet de la concentration de MGN sur la dégradation de CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H₂O₂ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion2:** Évaluation de la formation de Fe²⁺ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ([CPH]= 10 mg L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH = 3 ± 0,2).

L'augmentation de la quantité du catalyseur a conduit à une augmentation de l'efficacité de la dégradation du CPH. L'augmentation de la quantité du catalyseur peut contribuer à une augmentation de la vitesse de formation des radicaux •OH, une augmentation des sites actifs peut affecter la vitesse de décomposition de H₂O₂, et donc l'efficacité de dégradation augmente [Liang et Zhong, (2010)]. En revanche, cette augmentation affecte négativement la vitesse de dégradation de la CPH lorsque la quantité du catalyseur est supérieure à 1,5 g L⁻¹. A une concentration plus élevée en catalyseur, il s'est avéré que les nanoparticules se sont agrégées pour former des particules plus compactes, réduisant ainsi leur surface spécifique et provoquant une diminution du nombre des sites actifs accessibles [Bouanimba et al., (2011)].

Afin de mieux comprendre ce qui se passe au milieu de la réaction de dégradation avec le changement de la concentration de MGN, il est important d'étudier le changement de la

vitesse de formation de Fe^{2+} et H_2O_2 pendant la réaction de dégradation du CPH. Les résultats obtenus sont présentés dans l'insertion de la **Figure IV.8**.

Il est observé que plus la concentration du catalyseur est élevée, plus de H_2O_2 et Fe^{2+} se sont formés et donc l'efficacité de la dégradation du CPH est améliorée, car plus de sites du catalyseur sont disponibles pour les réactions d'oxydation. Cependant, pour une quantité de catalyseur supérieure à $1,5 \text{ g L}^{-1}$, le taux de dégradation de la CPH diminue. Cet effet négatif est corrélé à la diminution de la vitesse de formation de chacun de H_2O_2 et Fe^{2+} qui a été observée lorsque la concentration de catalyseur ajoutée était supérieure à $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que des doses excessives de MGN provoquent un effet d'écran sur le rayonnement UV et réduisent la pénétration de la lumière UV et réduisant ainsi les concentrations de H_2O_2 et Fe^{2+} dans la solution et par conséquent l'efficacité du traitement diminue. Ce résultat pourrait également être dû à l'agrégation des quantités excessives des particules du catalyseur qui diminue la dispersion des nanoparticules conduisant à une diminution du nombre de sites actifs.

III.2. Influence de la concentration initiale du CPH

La concentration de polluants est également un paramètre important dans le traitement des eaux usées. La **Figure IV.9** montre l'élimination de la CPH à différentes concentrations initiales de 10 à 40 mg L^{-1} à pH acide ($\text{pH} = 3$). De plus, l'évolution des vitesses de formation de chacun de H_2O_2 et Fe^{2+} formés au cours de la réaction de dégradation à différentes concentrations de CPH est indiquée dans l'insertion de la **Figure IV.9**.

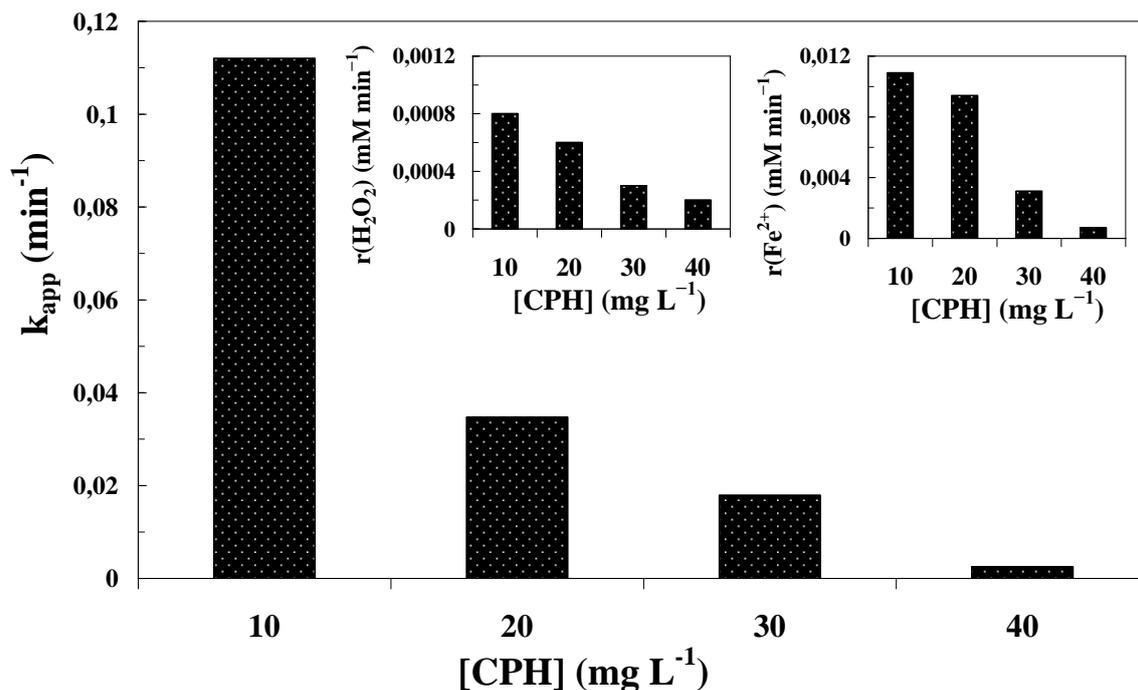


Figure IV.9 : Effet de la concentration de CPH sur la dégradation de CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H₂O₂ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe²⁺ par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ([MGN]= 1 g L⁻¹, [AOx]= 1 mmol L⁻¹ et pH = 3 ± 0,2).

Les résultats montrent que la concentration accrue de molécules de CPH dans la solution affecte de manière significative la vitesse de formation de H₂O₂ et Fe²⁺ pendant la réaction. Le taux de dégradation de CPH diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale, et l'augmentation des concentrations de CPH diminue le taux de formation de H₂O₂ et Fe²⁺ en raison de la dispersion des molécules de CPH dans la solution à ses concentrations élevées.

La principale raison de ce phénomène est le fait que la vitesse de dégradation est liée aux concentrations de •OH formé et aux probabilités de réaction des radicaux •OH avec les molécules de CPH. Évidemment, l'augmentation de la concentration de CPH augmente le nombre de molécules de CPH tandis que la concentration en radicaux •OH diminue dans la solution ; cela est dû à la faible quantité de H₂O₂ produite dans la solution, ce qui engendre une diminution du taux d'élimination du CPH. La réduction de la quantité de H₂O₂ produite est due au fait que la présence d'un grand nombre de molécules de CPH inhibe la formation de molécules de H₂O₂.

Une autre explication possible est que la diminution du taux de dégradation de la CPH est due à l'accélération progressive des réactions compétitives entre les radicaux •OH et les

intermédiaires d'oxydation de la CPH qui se sont formés au cours du processus photo-Fenton oxalate hétérogène.

III.3. Influence du pH de la solution

Pour le processus de photo-Fenton oxalate hétérogène, le pH de la solution n'est pas seulement un facteur crucial limitant l'efficacité d'oxydation mais aussi un paramètre principal pour la génération des espèces H_2O_2 et Fe^{2+} . En fait, le pH est un facteur qui peut contrôler l'efficacité du procédé de Fenton pour le traitement des eaux usées, car ce facteur affecte la spéciation du fer ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$), la stabilité du H_2O_2 et la capacité d'oxydation des radicaux $\bullet\text{OH}$ générés dans la solution réactionnelle [Ozdemir et Oden, (2011)].

Par conséquent, il est important dans cette partie du travail, d'étudier l'effet du pH sur l'élimination de la CPH et sur la génération des espèces H_2O_2 et Fe^{2+} par un système photo-Fenton oxalate hétérogène. La réaction de dégradation de la CPH a été effectuée à un pH presque neutre (6,0), un pH acide (2,5 ; 3,0 et 4,0) et un pH basique (9) avec des conditions de réaction (10 mg L^{-1} de concentration de CPH, 1 mmol L^{-1} d'acide oxalique et 1 g L^{-1} de concentration de MGN), comme indiqué sur la Figure IV.10.

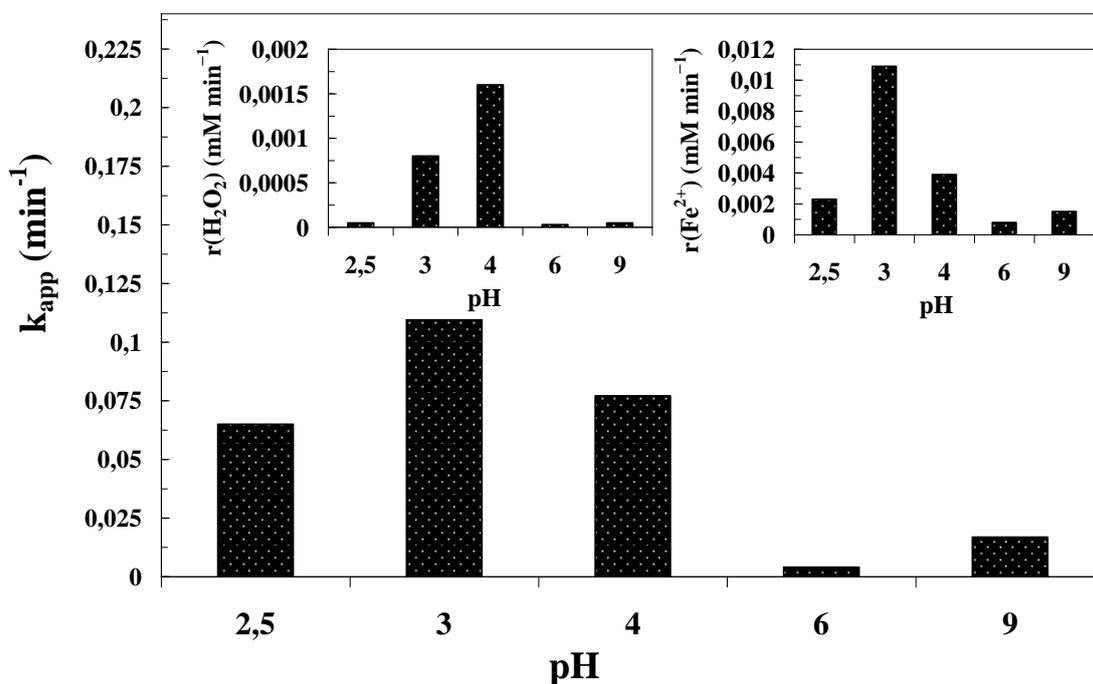


Figure IV.10 : Effet du pH de la solution sur la dégradation de la CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H_2O_2 par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Evaluation de la formation de Fe^{2+} par photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ et $[\text{AOx}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).

Les résultats montrent une grande variation dans l'activité du système avec le changement de pH et une réaction favorable a été observée dans le milieu acide. Avec l'augmentation du pH, de l'analyse des constantes de vitesse de dégradation de CPH, on peut observer que la constante de vitesse de dégradation de CPH en pH acide était 28 et 6,6 fois plus élevée que celle observée en pH neutre et basique, respectivement.

Le taux de formation de H_2O_2 et Fe^{2+} en fonction du pH de la solution est indiqué dans l'insertion de la **Figure IV.10**. Les résultats ont montré un taux de formation plus élevé de chacun de H_2O_2 et Fe^{2+} en milieu acide, avec un optimum à pH 4 pour H_2O_2 et à pH 3 pour Fe^{2+} . Ces résultats ont montré une bonne corrélation entre la dégradation de CPH et la formation de H_2O_2 et Fe^{2+} . Cela montre que le principal moyen de dégradation de la CPH est l'oxydation par les radicaux $\bullet OH$ produits par la réaction classique de Fenton entre H_2O_2 et Fe (II) formés.

Dans un milieu très acide (pH < 2,5), la concentration de H^+ augmente, ce qui peut également avoir un effet négatif sur la réaction puisque les protons peuvent réagir avec H_2O_2 , produisant l'ion peroxonium ($H_3O_2^+$) (Eq. (IV.6)), et ils peuvent agir comme piègeurs des radicaux $\bullet OH$ [Feng et Hu, (2003) ; Muruganandham et Swaminathan, (2004)].



En milieu alcalin, la désactivation des radicaux $\bullet OH$ est plus importante. On sait qu'à pH élevé, il se produit une déprotonation du peroxyde d'hydrogène avec formation d'ions HO_2^- (pKa (H_2O_2/ HO_2^-) = 11,75) (Eq. (IV.7)). Ainsi, l'effet piègeur des radicaux $\bullet OH$ augmente, car les radicaux $\bullet OH$ réagissent avec HO_2^- environ 100 fois plus rapidement que sa réaction avec H_2O_2 .



III.4. Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique

Les sources les plus importantes de radicaux $\bullet OH$ produits dans le processus photo-Fenton oxalate hétérogène sont le H_2O_2 et la photogénération par l'addition d'acide oxalique. Cependant, un excès de H_2O_2 dans la solution réactionnelle provoque un effet piégeant sur les radicaux $\bullet OH$ produits [Wang et Zhao, (2015)]. Pour cette raison, il semble d'une grande importance d'évaluer la relation entre la concentration d'acide oxalique dans la solution et la concentration de H_2O_2 formé et d'optimiser la concentration d'acide oxalique dans le

processus photo-Fenton oxalate hétérogène. Par conséquent, l'effet de la concentration d'acide oxalique sur l'efficacité du traitement de CPH par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène a été étudié à une concentration fixe de CPH de 10 mg L^{-1} et une concentration de magnétite de 1 g L^{-1} à $\text{pH} = 3$. La concentration initiale de l'acide oxalique dans la solution variait de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ à 5 mmol L^{-1} (Figure IV.11).

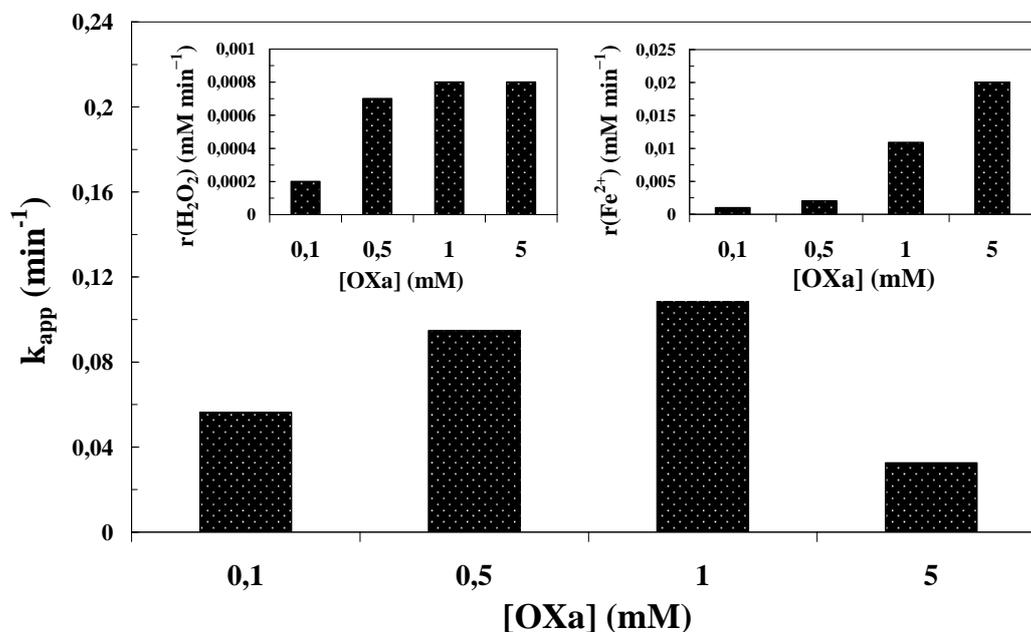


Figure IV.11 : Effet de la concentration initiale d'acide oxalique sur la dégradation du CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H_2O_2 par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe^{2+} par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ([CPH]= 10 mg L^{-1} , [MGN]= 1 g L^{-1} et $\text{pH} = 3 \pm 0,2$).

Les résultats ont montré que la dégradation de la CPH était significativement influencée par la concentration d'acide oxalique. On peut voir que l'augmentation de la concentration d'acide oxalique a entraîné une augmentation de la constante de vitesse de dégradation jusqu'à une concentration d'acide oxalique de 1 mmol L^{-1} , ou la constante de la vitesse de dégradation a légèrement diminué avec l'augmentation de la concentration d'acide oxalique. En conséquence, la concentration optimale d'acide oxalique a été trouvée à 1 mmol L^{-1} . Cela montre que l'augmentation de la concentration d'acide oxalique au-dessus d'une certaine limite n'intensifie pas toujours la dégradation par le processus de photo-Fenton oxalate hétérogène.

L'évolution de la vitesse de formation de H_2O_2 généré et de $\text{Fe}(\text{II})$ formé au cours de la réaction de dégradation du CPH à différentes concentrations d'acide oxalique est illustrée dans l'insertion de la Figure IV.11. Il convient de noter la bonne corrélation entre le H_2O_2 généré et

le Fe (II) qui s'est formé au cours de la réaction de dégradation du CPH à différentes concentrations d'acide oxalique.

De toute évidence, l'augmentation de la concentration d'acide oxalique conduit à un taux de formation de Fe (II) plus élevé. Les valeurs des vitesses de formation de Fe (II) se sont révélées être de 1×10^{-3} et 2×10^{-2} mmol L⁻¹ min⁻¹ pour des concentrations d'acide oxalique de 0,1 et 5 mmol L⁻¹, respectivement. Il est montré que la vitesse de formation de Fe (II) à 5 mmol de concentration d'acide oxalique est plus de deux fois supérieur à celle obtenue à 0,1 mmol de concentration d'acide oxalique, indiquant que la quantité de Fe (II) formée est grandement affectée par la variation de la concentration d'acide oxalique.

La quantité de H₂O₂ générée devrait être proportionnelle à la quantité d'acide oxalique ajoutée dans la réaction de dégradation. La vitesse de formation de H₂O₂ augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide oxalique dans la plage de 0,1 à 0,5 mmol L⁻¹; cependant, dans la plage de 1 à 5 mmol L⁻¹, le taux de formation de H₂O₂ est presque constant. Ces résultats montrent que l'augmentation de la quantité d'acide oxalique augmente la quantité de H₂O₂ produite jusqu'à un optimum à 1 mmol L⁻¹. Lors d'un ajout supplémentaire d'acide oxalique, la vitesse de formation de H₂O₂ reste constante.

En fait, la réactivité du peroxyde d'hydrogène dans le système est attribuée à la formation de radicaux •OH. Néanmoins, les solutions à haute concentration en H₂O₂ subissent un auto-piégeage des radicaux •OH, avec formation de radicaux hydroperoxyde (HO₂•). Bien que HO₂• soit lui-même un oxydant efficace, son potentiel d'oxydation est bien inférieur à celui des radicaux •OH [Wang et Zhao, (2015) ; Bouanimba et al., (2011)] :



Il est intéressant de noter que la constante de vitesse de dégradation de CPH la plus élevée obtenu correspond à une concentration en acide oxalique d'environ 1 mmol L⁻¹; à cette quantité d'acide oxalique, la vitesse de formation de H₂O₂ était maximale, tandis que la formation de Fe²⁺ est maximale à une quantité plus élevée d'acide oxalique (5 mmol L⁻¹). Cela signifie que l'excès de Fe²⁺ restant dans la solution, après la consommation de tout H₂O₂ dans

la solution par la réaction photo-Fenton, peut conduire à un effet d'écran et entraîner une diminution de la réaction de dégradation de la CPH.

III.5. Influence de quelques anions

Pour évaluer l'importance de l'effet de deux anions (Cl^- , HCO_3^-) sur la dégradation de CPH par la réaction de photo-Fenton oxalate hétérogène, deux solutions du CPH ayant une concentration initiale de 10 mg L^{-1} , à $\text{pH} = 3$, contenant l'acide oxalique à 1 mmol L^{-1} et le MGN à 1 g L^{-1} , et en présence de l'ion inorganique testé : Cl^- ou HCO_3^- à une concentration constante de 1 mmol L^{-1} , ont été irradiées sous un flux de $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$.

III.5.1. Influence de l'ajout des ions Cl^-

La Figure IV.12 montre l'effet de l'ajout des ions de chlorures sur la réaction de dégradation de la CPH par la réaction de photo-Fenton oxalate hétérogène.

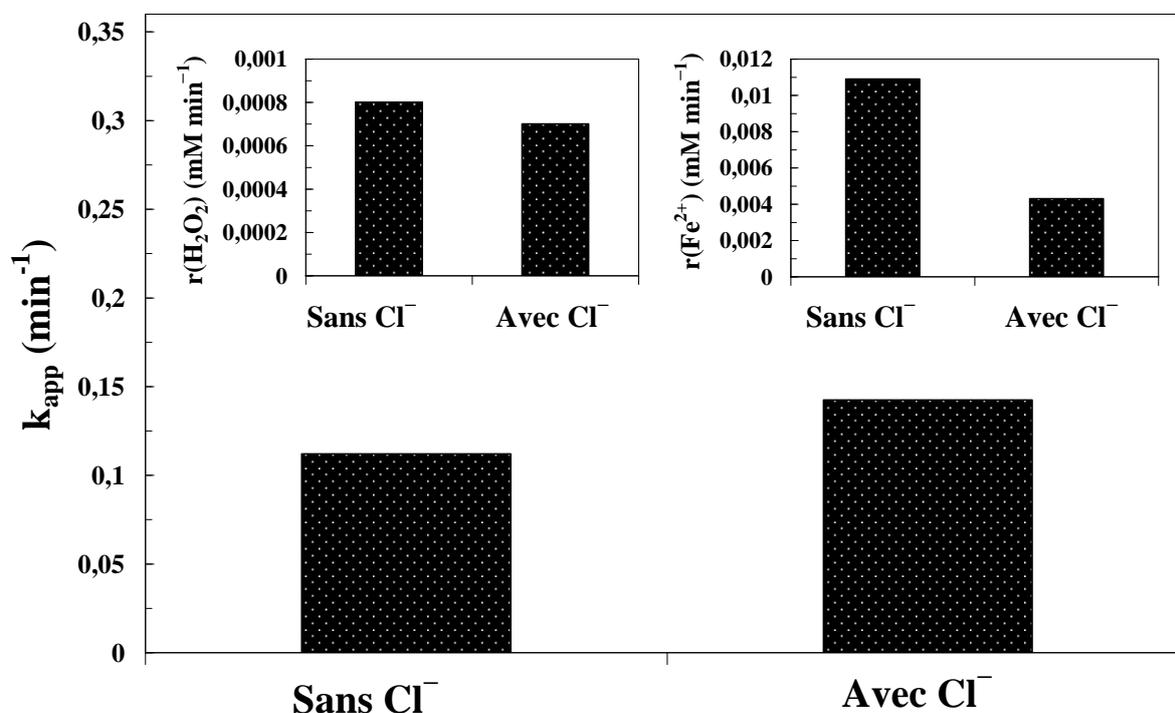
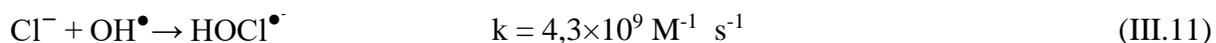


Figure IV.12 : Influence du Cl^- sur la dégradation du CPH par le système de photo-Fenton oxalate hétérogène: **Insertion 1**: Évaluation de la formation de H_2O_2 par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2**: Évaluation de la formation de Fe^{2+} par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AOx}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,3 \pm 0,1$).

En effet, la constante de vitesse de dégradation augmente en présence des ions de chlorures. Par contre, la présence de ces ions a diminué la vitesse de formation de chacun de H_2O_2 et Fe^{2+} .

En fait, Il a été rapporté que les ions chlorure piègent les espèces radicalaires oxydantes, ce phénomène est expliqué par la réaction de $\bullet\text{OH}$ photo-produit avec Cl^- [Bouanimba et al., (2015)] :



Les radicaux $\text{Cl}\bullet$ sont capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux $\text{Cl}\bullet$ joue un rôle principal dans la formation de composés organiques chlorés [Bouanimba et al., (2015)], qui sont connus comme substances très malfaisantes. Ce résultat confirme que la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène se produit principalement par les radicaux $\bullet\text{OH}$.

III.5.2. Influence de l'ajout des ions de HCO_3^-

La dégradation de la CPH en présence de NaHCO_3 à une concentration fixe (1 mmol L^{-1}) a également été étudiée en milieu basique ($\text{pH} = 8,3$). Les résultats de la dégradation de la CPH par un système photo-Fenton oxalate hétérogène sont présentés sur la **Figure IV.13**. Il convient de noter qu'au milieu alcalin ($\text{pH} = 8,3$ après l'ajout de NaHCO_3), seuls les ions HCO_3^- sont présents dans la solution (pas de CO_3^{2-} dans ces conditions ($\text{pK}_a (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,2$). De plus, l'ajout d'ions HCO_3^- dans le milieu réactionnel affecte fortement la vitesse de formation de chacun de H_2O_2 et Fe^{2+} (insert sur la **Figure IV.13**).

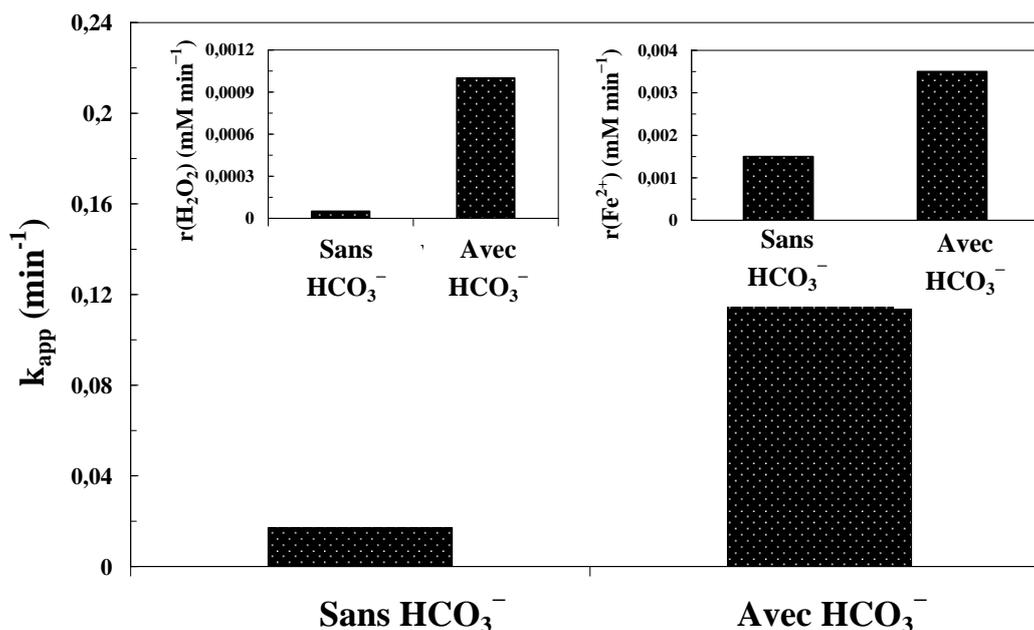


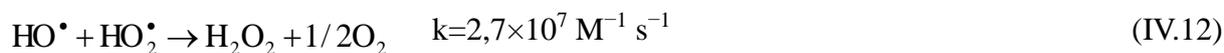
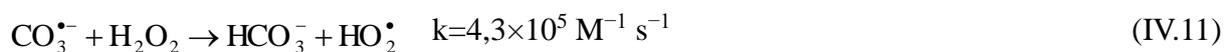
Figure IV.13 : Effet de l'addition de HCO_3^- sur la dégradation de CPH par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 1 :** Évaluation de la formation de H_2O_2 par photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2 :** Evaluation de la formation de Fe^{2+} par photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AOx}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 8,3 \pm 0,1$).

Les résultats ont montré que l'ajout d'ions HCO_3^- à la réaction entraînait une augmentation des vitesses de formation de Fe^{2+} et H_2O_2 , bien que la stabilité des molécules de H_2O_2 dans ces conditions soit faible ($\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 11,75$).

L'ajout d'ions HCO_3^- au processus photo-Fenton oxalate hétérogène a amélioré le taux de dégradation de la CPH, ce résultat est directement corrélé avec l'augmentation des taux de formation de Fe^{2+} et H_2O_2 , ce qui augmente la quantité des radicaux $\bullet\text{OH}$ présents dans la solution libérés de la réaction photo-Fenton classique.

La réaction entre les ions bicarbonate (HCO_3^-) et les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) conduit à la formation de radicaux carbonates ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) qui est également un oxydant, mais beaucoup moins réactif que les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) [Bouanimba et al. (2015) ; Laid et al. (2015) ; Daneshvar et Behnajady, (2007)]. Les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ peuvent participer à la réaction de dégradation de la CPH [N. Bouanimba et al., (2015) ; Laid et al. (2017)]. Le H_2O_2 formé peut également interagir avec les radicaux carbonates dans la solution conduisant à la formation de radicaux hydroperoxydes (Eq. (IV.11)).

Les radicaux hydroperoxyde (HO_2^\bullet) formés réagissent à leur tour avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ présents dans la solution pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de l'oxygène (Eq. (IV.12)), ce qui peut entraîner une augmentation de la production de H_2O_2 .



De plus, la grande quantité de Fe^{2+} produite peut être interprétée par la formation de complexes Fe(II) –oxalate, par la formation de complexes Fe(III) –oxalate en grande quantité dans la solution.

III.5.3. Influence de l'ajout d'isopropanol

L'influence de l'addition de l'isopropanol, piègeur des radicaux $\bullet\text{OH}$, à 100 mmol L^{-1} sur la dégradation du CPH par le processus photo-Fenton oxalate hétérogène a été étudiée en utilisant 10 mg L^{-1} de concentration de CPH à pH acide (pH 3), 1 g L^{-1} pour la concentration de MGN, et 100 mmol L^{-1} de concentration d'acide oxalique. L'évolution de la dégradation du CPH est montrée sur la Figure IV.14. De plus, les évolutions de la formation de H_2O_2 et Fe^{2+} en absence/présence de l'isopropanol sont présentées dans l'insertion de la Figure IV.14.

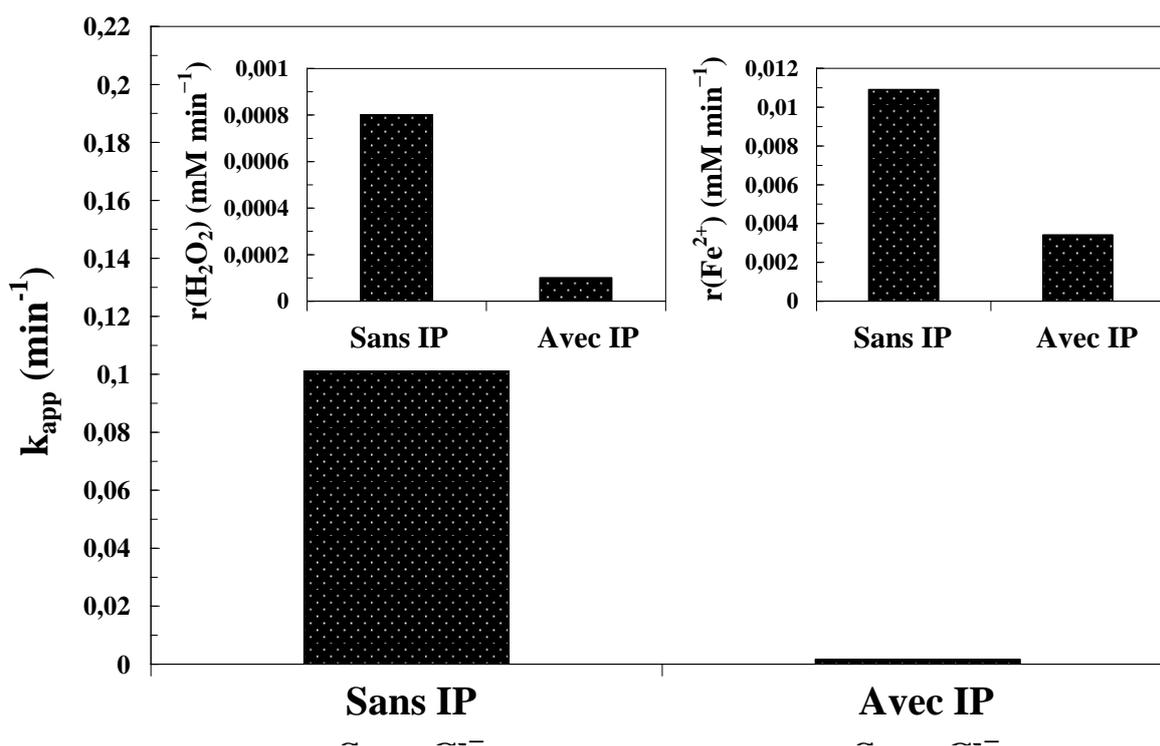


Figure IV.14 : Influence de l'isopropanol sur la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène: **Insertion 1:** Évaluation de la formation de H_2O_2 par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. **Insertion 2:** évaluation de la formation de Fe^{2+} par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène. ($[\text{CPH}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{IP}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AOx}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,1 \pm 0,1$).

Dans le même temps de réaction (40 min), les résultats obtenus ont indiqué que l'efficacité de la dégradation diminue de 98,6% en absence de l'isopropanol à 1,3% en présence de l'isopropanol, ce résultat est dû au piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par l'addition de l'isopropanol. Egalement, la formation de H_2O_2 et Fe^{2+} a diminué en présence de l'isopropanol avec un rapport de 8 et 3,2, respectivement.

En outre, il était clair que la dégradation du CPH était également efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de l'isopropanol, ce qui suggère que le principal mécanisme de dégradation du CPH est l'oxydation chimique par les radicaux $\bullet\text{OH}$. Les molécules de CPH sont principalement éliminées dans le processus photo-Fenton oxalate hétérogène par réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ dans la solution, tandis que l'isopropanol est capable de piéger les radicaux $\bullet\text{OH}$ dans la réaction, selon l'Eq. (IV.13):



IV. Conclusion

Dans cette partie de travail, l'élimination de la Cyproheptadine (CPH) qui a été utilisée comme composé pharmaceutique modèle, à partir de solutions aqueuses, par le processus de photo-Fenton oxalate hétérogène en utilisant des nanoparticules de magnétite a été étudiée. Une comparaison des processus : photo-Fenton homogène, photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène pour la dégradation de la solution de CPH a été effectuée. L'efficacité de la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton-oxalate hétérogène s'est avérée supérieure à celle obtenue par les procédés photo-Fenton homogène et photo-Fenton hétérogène. En effet, l'acide oxalique transformé sous irradiation UV pourrait produire plus de H_2O_2 par le système photo-Fenton oxalate hétérogène. La dégradation de la CPH était fortement accélérée et améliorée avec le temps d'irradiation dû aux radicaux libres ($\bullet OH$) produits en quantités importantes.

La mesure du COT et DCO a montré que le système oxyde de fer-oxalate hétérogène pouvait dégrader et minéraliser la solution de CPH.

L'effet de paramètres opérationnels tels que la concentration initiale de CPH, le pH initial, la concentration de magnétite, l'ajout de HCO_3^- et Cl^- a été étudié dans le but d'atteindre l'efficacité de dégradation de CPH la plus élevée. Les résultats indiquent que les concentrations d'acide oxalique et de la magnétite (MGN), ainsi que le pH de la solution, ont fortement influencé la constante de la vitesse de dégradation de la Cyproheptadine et la génération de chacun de H_2O_2 et Fe(II) dépendait fortement de chacun de ces paramètres. Une efficacité optimale du procédé a été obtenue à pH 3, à une concentration de MGN de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ et une concentration d'acide oxalique à 1 mmol L^{-1} . De plus, la dégradation de la CPH a été considérablement améliorée en présence des ions HCO_3^- , indiquant le rôle important des radicaux $CO_3^{\bullet -}$ dans la réaction de dégradation de la CPH. Aussi, la dégradation du CPH était significativement inhibée en présence de l'isopropanol, ce qui suggère que le principal mécanisme de dégradation du CPH est l'oxydation chimique par les radicaux $\bullet OH$.

*CONCLUSION
GENERALE*

Les antihistaminiques sont des médicaments qui traitent la rhinite allergique et d'autres allergies. Leur grand usage dans le domaine thérapeutique a aussi pour conséquence leur dissémination dans l'environnement, ce qui engendre des risques de résistance à la biodégradation. Il est donc nécessaire de suivre leur évolution dans les milieux environnementaux contaminés et de développer des techniques de dépollution économiquement viables.

Dans ce sens, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été développés et sont actuellement utilisés. Parmi ceux-ci le procédé Fenton qui est l'un des procédés les plus efficaces pour la dégradation des polluants organiques. Le procédé Fenton se base sur la formation des espèces oxydantes très réactives suite à l'activation du peroxyde d'hydrogène par du fer ferreux, mais il fait appel à des oxydants forts qui peuvent être toxiques pour les écosystèmes. Afin d'améliorer ce procédé, différentes variantes sont en cours de développement dont le Fenton hétérogène.

Le Fenton hétérogène repose sur l'utilisation des phases solides pour catalyser le procédé Fenton; il reste à ce jour relativement peu étudié. Les mécanismes impliqués dans le Fenton hétérogène ainsi que les facteurs chimiques et structuraux contrôlant son efficacité restent mal connus. Les oxydes de fer mixtes tels que la magnétite (MGN) présentent un potentiel très remarquable pour catalyser des réactions de types Fenton hétérogène. La présence de Fe(II) et de Fe(III) dans la MGN lui confère une réactivité de surface, qui en fait un matériau de choix pour transformer des contaminants organiques et inorganiques par des processus d'oxydoréduction. Dans ce travail de thèse, on a approfondie ces aspects au travers d'une analyse bibliographique et d'une approche expérimentale tenant en compte plusieurs facteurs pouvant influencer le processus.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, avait pour objectif principal de tester et optimiser l'efficacité de deux procédés d'oxydation avancée à la dégradation d'un produit pharmaceutique de la famille des antihistaminiques qui est la Cyproheptadine (CPH) : le système photo-Fenton hétérogène (CPH/UV/Magnétite/H₂O₂) et le système de photo-Fenton oxalate hétérogène (CPH/UV/Magnétite/Acide oxalique)). La Cyproheptadine a été choisie comme polluant modèle car elle est faiblement biodégradable et fréquemment détectée dans l'environnement. Ses propriétés cancérigènes ainsi que les niveaux élevés de résistance microbienne conduisent à des impacts toxicologiques et écotoxiques néfastes.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les deux procédés étudiés ((UV/CPH/Magnétite/H₂O₂) et (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique)) sont très efficaces à dégrader et minéraliser le produit pharmaceutique étudié. Cette dégradation de Cyproheptadine est effectuée par l'action oxydante des radicaux, essentiellement les radicaux hydroxyle produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

Système de photo-Fenton hétérogène

L'évaluation de la réaction de photo-Fenton hétérogène en présence de Magnétite (MGN) (UV/CPH/ Magnétite/H₂O₂) montre une diminution progressive de la concentration de CPH en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction de traitement, une dégradation complète de 100% a été obtenue après 120 minutes de traitement. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction photo-Fenton. Les particules de Magnétite (Fe₃O₄) sont à l'origine de cette activation et la réaction est basée sur la génération du radical hydroxyle oxydant (\bullet OH) en solution aqueuse par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et les ions de fer.

La dégradation de la CPH par le procédé photo-Fenton hétérogène suit une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse (k_{app}) égale à 0,021 min⁻¹ et un coefficient de corrélation (R^2) de 0,994.

Lors de la réaction de photo-Fenton hétérogène, l'oxydation (DCO) diminuent en fonction du traitement mais plus lentement que la dégradation (suivie par HPLC), ceci confirme que le traitement du produit pharmaceutique étudié, CPH, par le procédé photo-Fenton hétérogène conduit à la diminution de la teneur en matière organique, cependant cela nécessite une durée de traitement relativement plus étendue.

La quantité de Fe (II) formé après 60 min de temps de réaction s'est révélée être négligeable. D'autre part, les concentrations de H₂O₂ ajoutées dans le système diminuent en fonction du temps d'irradiation lors de la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité de la réaction photo-Fenton hétérogène à la production de radicaux \bullet OH à partir de la réaction de Fenton classique.

La concentration des radicaux hydroxyle augmente linéairement avec le temps d'irradiation pendant la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité du processus à la production de radicaux $\bullet\text{OH}$. La magnétite (Fe_3O_4) est le seul oxyde pur contenant à la fois des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} , ceci devrait avoir un effet positif sur son activité catalytique. Cette coexistence d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le milieu réactionnel, stimule la décomposition des molécules H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux $\bullet\text{OH}$.

La constante de vitesse de dégradation de CPH est inversement proportionnelle à sa concentration initiale et augmente graduellement avec la concentration en catalyseur MGN.

La dégradation de CPH dépend du pH initial de la solution, et une grande réactivité a été observée à des valeurs de pH acide avec un optimum à $\text{pH} = 3$.

La dégradation du CPH était significativement influencée par la concentration de H_2O_2 . L'augmentation de la concentration de H_2O_2 a conduit à une augmentation de la constante de vitesse de dégradation avec un optimum à $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

L'addition des ions tels que Cl^- , réduit de manière significative l'efficacité de dégradation de CPH. Par contre, l'addition des ions de HCO_3^- n'a pas eu d'influence sur la vitesse de dégradation de CPH.

L'inhibition significative de la réaction photo-Fenton hétérogène par l'addition de l'isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) confirme que la voie majoritaire de la dégradation de CPH est due aux radicaux $\bullet\text{OH}$ formés par le système photo-Fenton hétérogène.

Système de photo-Fenton oxalate hétérogène

Une comparaison des processus : photo-Fenton homogène, photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène pour la dégradation de la CPH en solution aqueuse a été effectuée. La CPH a été dégradée après 60 min du processus de photo-Fenton oxalate hétérogène avec un taux de dégradation de 100%. L'efficacité de la dégradation du CPH par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène s'est avérée supérieure à celle obtenue par les procédés photo-Fenton homogène et photo-Fenton hétérogène. En effet, l'acide oxalique transformé sous irradiation UV pourrait produire plus de H_2O_2 par le système photo-Fenton oxalate hétérogène. La dégradation de la CPH était fortement accélérée et améliorée avec le temps d'irradiation dû aux radicaux libres ($\bullet\text{OH}$) produits en quantités importantes.

Pour les systèmes hétérogènes, les constantes de vitesse apparentes de la dégradation de la CPH par les processus photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton oxalate hétérogène étaient respectivement de 0,021 et 0,112 min⁻¹ (soit 5,3 fois plus élevée). Cela indique que l'ajout d'acide oxalique au lieu de peroxyde d'hydrogène pourrait augmenter considérablement l'efficacité de dégradation de la CPH.

Les résultats de la réaction de photo-Fenton oxalate hétérogène indiquent que la génération d'espèces Fe (II) augmente avec le temps d'irradiation et atteint un optimum à 120 min pour une concentration en Fe (II) de 0,72 mmol L⁻¹, une augmentation supplémentaire du temps d'irradiation entraîne une diminution de la génération de Fe (II). Ce comportement peut être attribué au fait que les complexes Fe (III) -oxalate pourraient générer des espèces Fe (II) par la photo-réduction des espèces Fe (III) dissoutes. En fait, dans le système photo-Fenton oxalate hétérogène, il existe une contribution possible des complexes homogènes Fe-oxalate à la dégradation de la CPH car le Fe (II) lessivé a atteint une concentration élevée au cours du processus.

Le taux de formation de H₂O₂ au fil du temps de la réaction de traitement par le processus photo-Fenton oxalate hétérogène peut être divisé en trois parties, dans les 30 premières minutes de la réaction de dégradation, une production d'une grande quantité de H₂O₂ a été notée (la concentration de H₂O₂ produite augmente linéairement en fonction du temps d'irradiation); après ce temps, la quantité de H₂O₂ continue d'augmenter avec le temps d'irradiation mais en petites quantités par rapport aux 30 premières minutes. Les résultats montrent également une augmentation considérable de la concentration de radicaux hydroxyles avec l'augmentation du temps d'irradiation pendant la dégradation de la CPH, indiquant l'efficacité de la réaction de dégradation vers la production de radicaux •OH.

Afin d'optimiser le système photo-Fenton oxalate hétérogène, les effets de divers paramètres sur la dégradation de la CPH en présence de MGN ont été étudiés et les différents résultats montrent que :

L'augmentation de la quantité du catalyseur augmente la vitesse de dégradation de CPH avec un optimum à 1,5 g L⁻¹. Ce résultat est corrélé avec une vitesse de formation plus importante de H₂O₂ et Fe²⁺ à cette valeur optimale.

Le taux de dégradation de CPH diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale avec une diminution des taux de formation de H_2O_2 et Fe^{2+} , ceci est expliqué par la dispersion des molécules de CPH dans la solution à des concentrations élevées.

Une grande différence dans l'activité du système est notée avec le changement de pH et une réaction favorable a été observée dans le milieu acide. La constante de vitesse de dégradation de CPH à pH acide était 28 et 6,6 fois plus élevée que celles obtenues à pH neutre et basique, respectivement. En plus, les taux de formation de H_2O_2 et Fe^{2+} en fonction du pH de la solution ont augmenté en milieu acide, avec un optimum à pH 4 pour H_2O_2 et à pH 3 pour Fe^{2+} . Ces résultats ont montré une bonne corrélation entre la dégradation de CPH et la formation de H_2O_2 et Fe^{2+} .

La dégradation de la CPH était significativement influencée par la concentration d'acide oxalique. L'augmentation de la concentration d'acide oxalique a entraîné une augmentation de la constante de vitesse de dégradation jusqu'à un optimum à 1 mmol L^{-1} . Une bonne corrélation est notée entre le H_2O_2 généré et le Fe (II) formé avec la concentration d'acide oxalique au cours de la réaction de dégradation du CPH.

La constante de vitesse de dégradation augmente progressivement avec la présence du chlorure de sodium. L'ajout d'ions HCO_3^- au processus photo-Fenton oxalate hétérogène a amélioré le taux de dégradation de la CPH, ce résultat est directement corrélé avec l'augmentation des taux de formation de Fe^{2+} et H_2O_2 , ce qui augmente la quantité de radicaux $\bullet\text{OH}$ présents dans la solution.

En outre, il a été trouvé que la dégradation du CPH était efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de l'Isopropanol, ce qui suggère que le principal mécanisme de dégradation du CPH est l'oxydation chimique par les radicaux $\bullet\text{OH}$.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

Copper G.D., DeGraff B.A., The photochemistry of the monoxalatoiron (III) ion, *J.Phys. Chem.* 76 (1972) 2618–2625.

Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes: a review, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417.

Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater. B* 98 (2003) 33–50.

Oller I., Malato S., J.A. Sa´nchez-Pe´rez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review, *Sci.Total Environ.* 409 (2011) 4141–4166.

Parker C.A., Hatchard C.G., Photodecomposition of complex oxalates, some preliminary experiments by flash photolysis, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 22–26.

Sedlak D.L., Hoigne J., The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.* 27 (1993) 2173–2185.

Velichkova F., Julcour-Lebigue C., Koumanova B., Delmas H., Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles, *J. Environ.Chem. Eng.* 1 (2013) 1214–1222.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Andrews S.C., Robinson A.K., Rodriguez Q.F., Bacterial iron homeosta-sis, *FEMS Microbiol. Rev.* 27 (2003) 215–237.

Atherden L.M., "Bentley and Driver's Textbook of Pharmaceutical Chemistry", Eight edition, "London, Oxford University Press, 1969, Page 591.

Andrews S.C., Robinson A.K., Rodriguez-Quinones, Bacterial iron homeosta-sis, *FEMS Microbiol. Rev.* 27 (2003) 215–237.

Arakaki T., Miyake T., Hirakawa T., Sakugawa H., pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N(III) (HNO_2 and NO_2^-), *Environ, Sci, Technol.* 26 (1992) 1014–1022.

Ardo S., Dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe(II) / O_2 , *Géosciences, ressources naturelles et environnement - ED 398 université pierre marie curie décembre (2014).*

Baehr G.R., Romano M., Young J.M., An unusual case of cyproheptadine (Periactin) overdose in an adolescent female. *Pediatr. Emerg. Care* 2(3): (1986) 183–185.

Balmer M.E., Sulzberger B., Atrazine degradation in irradiated iron/Oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2418–2424.

Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J., Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environnement, a case study: Höje River in Sweden, *J. Hazard. Mater.* 122: (2005) 195-204.

Borch T., Kretzschmar R., Kappler A., Cappellen P., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., and Campbell, K., Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics: *Environ. Sci. Technol.*, 44, (2010) 15-23.

Buser H.-R., Muller M.D., Theobald N. Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 188-192.

Canonica GW., Blaiss M., Antihistaminic, anti-inflammatory, and antiallergic properties of the non-sedating second-generation antihistamine desloratadine: a review of the evidence. *World Allergy Organ J.* 4 (2011) 47–53.

- Carlsson C., Johansson A. K., Alvan G., Bergman K., Kuhler T.**, Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients, *Sci Total Environ* 364 (2006) 67-87.
- Cartron M.L., Maddocks S., Gillingham P., Craven C.J., Andrews S.C.**, Feo – trans-*port* of ferrous iron into bacteria, *Biometals* 19, (2006).143–157.
- Chen H., Zhonglei Z., Zhilin Y., Yang Q. Li B, Zhiyong B.** Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 481–489.
- Cheng F., Su Y., Yang C.H., Yeh Y.S., Tsai C.S., Wu C.Y., Wu C.L., Shieh D.B.**, Characterization of aqueous dispersions of Fe₃O₄ nanoparticles and their biomedical applications: *Biomaterials*, 26 (2005) 729-738
- Cooper D., Picardal C., Rivera F., Talbot C., J. Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens*: *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 100-106**
- Cooper EM., Vasudevab D.**, Hydroxynaphthoic acid isomer sorption onto goethite : *J colloide Interface Sci*, V 333 (2009) 85-96.
- Copper G.D., DeGraff B.A.**, The photochemistry of the monoxalatoiron (III) ion, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2618–2625.
- Cornell, R.M., and Schwertmann, U**, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, John Wiley & Sons (2003).
- Daniel U., Carlos E., Rodríguez R., Masis-Mora M.**, degradation of pharmaceuticals in fixed and fluidized bed reactors using iron-modified diatomite as heterogeneous Fenton catalyst. *Process Safety and Environmental Protection* 152 (2021) 97–107.
- Danielsen, K.M., Hayes, K.F.**, PH dependence of carbon tetra chloride reductive dechlorination by magnetite: *Environ. Sci. Technol.*, 38 18 (2004) 4745-4752.
- Demas J. N., Bowman W. D., Zalewski E. F., Velapoldi R. A.**, Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222 (2011) 166-169.
- Djelouat et Lahlou.**, Le marché du médicament en Algérie., *International journal of Business and Economic Strategy (IJBES)*, 7 (2018) 92-102.
- Escher BI, Baumgartner R, Koller M, Treyer K, Lienert J, Mc Ardell CS.** Envi-ronmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Res*, 45 (2011) 75–92.
- Faust B.C., Zepp R.G.**, Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2517–2522.
- Faust B.C., Zepp R.G.**, Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2517–2522.
- Figueroa R.A., Mackay A.A.**, Sorption of oxytetracycline, to iron oxides and iron oxide-rich soils: *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 6664-6671.
- Filius J.D., Hiemstra T., Riemsdijk W.H.**, Adsorption of small weak organic acids on goethite: Modeling of mechanisms., *J. Colloid Interface Sci*, 195 (1997) 368-380.
- Görmez O., Görmez F., Güzmen B.**, Comparison of the heterogeneous GO-FePO₄/electro-Fenton against the homogeneous Fe(II) ion and Fe(III)-oxalate complex/electro-Fenton for the degradation of metronidazole. *J of Water Process Engineering* 43 (2021) 102265.
- Garric J., Ferrari B., Fraysse B., Mons R., Vollat B.**, Effects of some human pharmaceutical on freshwater organisms. *Environnement, Risques et Sante* 5 (2006) 290-295.

- Giannoulis K.M., Tsogas G.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G.**, Dispersive micro-solid phase extraction of ortho phosphate ions on to magnetite nanoparticles and determination as molybdenum blue complex: *Talanta*, 99 (2012) 62-68.
- Hernando M.D., Mezcuca M., Fernandez A.R., Barcelo D.**, Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69 (2006) 334-342.
- Hignite C., Azarnoff D.L.**, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxy isobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Sci*, 20 (1977) 337-341.
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.L.**, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225 (1999) 109-118.
- Huang H.-H., Lu M.C., Chen J.N.**, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides, *Water Res.* 35 (2001) 2291-2299.
- Huang M., Xu C., Wu Z., Huang Y., Lin J., Wu J.**, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dyes Pigm.* 77 (2008) 327-334
- Jeong J.S., Yoon J.Y.**, pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Res.* 39 (2005) 2893-2900.
- Jolivet J.P., Froidefond C., Pottier A., Chaneac C., Cassaignon S., Tronc E., Euzen, P.**, Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in a aqueous medium. Semi-quantitative modelling: *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 3281-3288.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D.**, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes: a review, *Environ. Int.* 35 (2009) 402-417.
- Kochany J., Bolton J.R.**, Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants, Measurement of the primary rate constants for reaction of •OH radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H₂O₂. *The Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 5116-5120.
- Kohn, T., Livi K.J., Roberts, A.L., Vikesland P., J.**, Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Corrosion product development: *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 2867-2879.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D.**, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202-1211.
- Kolpin D.W., Skopec M., Meyer M.T., Furlong E.T., Zaugg S.D.**, Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions, *Sci. Total Environ.* 328 (2004) 119-130.
- L'ECO NEWS l'info économique et financière en continu** « Pharmacie : le marché Algérien estimé à 3.3 milliards d'Euros », 15 Mai (2017).
- Lan Q., Li F.B., Liu C.S., Li X.Z.**, Heterogeneous Photodegradation of Pentachlorophenol with Maghemite and Oxalate under UVA Illumination, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7918-7923.
- Lee W., Batchelor B.**, Abiotic, reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. Greenrust: *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 5348-5354.
- Leland J. K., Bard A.**, Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 5076-5083.
- Levine B., Green-Johnson D., Hogan S., Smialek J.E.**, A cyproheptadine fatality. *J. Anal. Toxicol.* 22 (1998) 72-74.
- Li F.B., Li X.Z., Li X.M., Liu T.X., Dong J.**, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 481-490.

- Li F.B., Li X.Z., Liu C.S., Liu T.X.**, Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 199–207.
- Litter M.I., Baumgartner E.C., Urrutla G.A., Blesa M.A.**, Photodissolution of iron oxides. 3. Interplay of photochemical and thermal processes in maghemite/carboxylic acid systems, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1907–1913.
- Liu C.S., Li F.B., Li X.M., Zhang G., Kuang Y.Q.**, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 252 (2006) 40–48.
- Liu H., Wang C., Li X., Xuan X., Jiang C., Hui H.**, A Novel electro-Fenton process for water treatment: reaction-controlled pH adjustment and performance assessment, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2937–2942.
- Liu X., Deng N., Wu F.**, Photoproduction of Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution with Algae under High-Pressure Mercury Lamp, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 296–299.
- Manning B.A., Hunt M. L., Amrhein C., Yarmoff, J.A.**, Arsenic (III) and Arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products: *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 5455-5461.
- Martinez M., Gimenez J., Pablo J., Rovira M., Duro L.**, Sorption of selenium(IV) and selenium (VI) onto magnetite: *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 3767-3773.
- Massart R., Cabuil, V.**, Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale : contrôle du rendement et de la taille des particules, *Les Ulis, FRANCE, EDP Sciences*, (1987) 7-8.
- Matta R., Hanna K., Chiron S.**, Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals: *Sci. Total Environ.*, 385 (2007) 242-251.
- Mazellier P., Bolte M.**, Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 132, no 1-2, (2000) p. 129-135.
- Mazellier P., Sulzberger B.**, Duron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: The rate-determining step, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3314–3320.
- Mohamed G A., Ahmed T., Shinichi O.**, Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: 2 Kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 46-51.
- Monatsschr K.**, Toxicity of cyproheptadine. Side effects and accidental overdosage. *Mar.* 126 (1978) 123-6.
- Mouna A., Messaoud B.**, président du Syndicat national algérien des pharmaciens d'officine : Dans quelques années, on aura un taux d'autosuffisance en médicaments entre 80 et 90%», *Reporters quotidien national d'information*, (2015).
- Neyens E., Baeyens J.**, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater. B* 98 (2003) 33–50.
- Oller I., Malato S., J.A. Sa'nchez-Pe' rez,** Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141–4166.
- Paiva A.B., Cleiseano E.S. Paniagua, Ivo Amildon Ricardo, Bárbara R. Gonçalves,** Stefanie Pereira Martins, Daniela Daniel, Antonio E.H. Machado, Alam G. Trovó. Simultaneous degradation of pharmaceuticals by classic and modified photo-Fenton process, 6 (2018) 1086-1092.
- Pan X. M., Schuchmann M. N., Sonntag C.**, Oxidation of benzene by the •OH radical A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 (1993) 289-297.
- Panias D., Taxiarchou M., Douni I., Paspaliaris I., Kontopoulos A.**, Thermodynamic analysis of the reactions of iron oxides: dissolution in oxalic acid, *Can. Metall. Quart.* 35 (1996) 363–373.
- Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A.**, Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, *Hydrometallurgy* 42 (1996) 257–265.

Parker C.A., Hatchard C.G., Photodecomposition of complex oxalates, some preliminary experiments by flash photolysis, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 22–26.

Pharmacie : le marché Algérien estimé à 3.3 milliards d'Euros », *L'ECO NEWS l'info économique et financière en continu*, 15 (2017)

Qing L., Hong L., Li F., Feng Z., Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 1209–1216.

Qing L., Li F., Sun C., Liu C., Li X., Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 64–70.

Roonasi P., Holmgren A., Antr-fir study of carbonate sorption to magnetite: *Surf Interface Anal.*, 42 (2010) 1118-1121.

Ruales-L. C., Barona J.F., Sienkiewicz A., Bensimon M., Benítez N., Pulgarín C., Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *J Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167 (2015) 497–508.

Safazadeh A. A., Bolton J.R., Cater S.R., Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Res.*, 31 (1997) 787–798.

Schwertmann U., Cornell R. M., *Iron Oxides in the Laboratory : Preparation and Characterization*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Sci., 311 (2007) 481–490.

Sedlak D.L., Hoigne J., The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.* 27 (1993) 2173–2185.

Sedlak D.L., Hoigné J., The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.* 27A (1993) 2173–2185.

Sedlak D.L., Hoigné J., The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.* 27A (1993) 2173–2185.

Shen Y., Tang F., Nie J., Wang Z.H., Ren Y.D., Zuo L., Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification: *Sep. Purif. Technol.*, 68 (2009) 312-319.

Shima R. P., Abdul A. A., Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production* 64 (2014) 24-35.

Siffert C., Sulzberger B., Light-Induced dissolution of hematite in the presence of oxalate: a case study, *Langmuir* 7 (1991) 1627–1634.

Siffert C., Sulzberger B., Light-Induced dissolution of hematite in the presence of oxalate: a case study, *Langmuir* 7 (1991) 1627–1634.

Sulzberger B., Laubscher H., Reactivity of various types of iron (III) (hydr)oxide towards light-induced dissolution, *Mar. Chem.* 50 (1995) 103–115.

Sulzberger B., Laubscher H., Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution, *Mar. Chem.* 50 (1995) 103–115.

Usman M., Faure P., Hanna K., Abdelmoula M., Ruby C., Application of magnetite catalyzed chemical oxidation fenton-like and persulfate for the remediation of oil hydrocarbon contamination: *fuel*, 96 (2012) 270-276

Vargha L., Kasztreiner E., Meszaros E., Szidagyi G., *Ger. Offen.* 1, 921, 934; through *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 31625.

Velichkova F., Julcour-Lebigue C., Koumanova B., Delmas H., Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano) particles, *J. Environ.Chem. Eng.* 1 (2013) 1214–1222.

- Vikesland P.J., Heathcock A.M., Rebodos R.I., Makus K.E.**, particlesize and aggregation effect son magnetite reactivity to ward carbon tetra chloride :*Environ.Sci.Technolo*, 41 (2007) 5277-5283.
- Wang X., Zhang L., Ni Y., Cao X J.**, Fast Preparation, characterization, and property study of γ - Fe_2O_3 nanoparticles via a simple solution-combusting method, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7003–7008.
- Wang X., Zhang L., Ni Y., Cao X. J.H.**, Fast Preparation, characterization, and property study of γ - Fe_2O_3 nanoparticles via a simple solution-combusting method, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009a) 7003–7008.
- Wang X.G., Liu C.S., Li X.M., Li F.B., Zhou S.G.**, Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the γ - Fe_2O_3 /Oxalate suspension undez UVA light irradiation,*J.Hazard.Mater.* 153 (2008) 426-433.
- Wei S., Liu L., Li H., Shi J., Liu Y., Shao Z.**, Photodecolourization of orange II with iron corrosion products and oxalic acid in aqueous solution, *Appl. Catal., A: Gen.* 417–418 (2012) 253–258.
- White A.F., Peterson M.L., Hochella M.F.**, Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite:*Geochim.Cosmochim.Acta*, 58 (1994) 1859-1875.
- Wu F., Deng N., Zuo Y.**, Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions, *Chemosphere* 39 (1999) 2079–2085.
- Wu Y., Guo J., Jiang D., Zhou P., Lan Y., Zhou L.**, Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe(III) and citric acid, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 2313–2320.
- Wu, F. Deng N., Zuo Y.**, Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions, *Chemosphere* 39 (1999) 2079–2085.
- Xu T., Fang Y., Tong T., Xia Y., Liu X., Zhang L.**, Environmental Photochemistry in Hematite-Oxalate System: Fe(III)-Oxalate Complex Photolysis and ROS generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 283 (2021) 119645.
- Xu Z., Shen C., Tian Y., Shi X., H,J, Gao**, Organic phase synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals using iron chloride as precursor, *Nanoscale* 2 (2010) 1027–1032.
- Yavuz C.T., Mayo J.T., Yu W.W., Parakash A., Falkaner J.C., Yean S., Cong L.**, Low field magnetic separation of mono disperse Fe_3O_4 nanocrystals : *Science*,314 (2006) 964-967.
- Yejing G., Chen P., Yang L., Li S., Peng L., Song S., Xu Y.**, Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. *Chemosphere*, 270 (2021) 129481.
- Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M.**, Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO_2 powders, *Appl. Catal. B: Environ.* 69 (2007) 171–180.
- Yu J., Yu X., Huang B., Zhang X., Dai Y.**, Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of novel cage-like ferric oxide hollow spheres, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2009b) 1474–1480.
- Zeng X., Hanna K., Lemley A.T.**, Cathodic Fenton degradation of 4,6-dinitro-o-cresol with nano-magnetite: *J.Mol.Catal.A: Chem.*, 339 (2011) 1-7.
- Zepp R.G, Hoigné J., Bader H**, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ Sci Technol*, 21 443-450, 1987.
- Zhang D., Niu H., Zhang X., Meng Z., Cai Y.**, Strong adsorption of chloro tetracycline on magnetite nanoparticles:*J.Hazard.Mater.*, 192 (2011) 1088-1093.
- Zhangl Z., Boxall C., Kelsall G.H.**, Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides. Hematite (γ - Fe_2O_3), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 73 (1993)145–163.
- Zhou M., Yu J., Cheng B.**, Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 powders prepared by an ultrasonic method, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 1838–1847.

Zhoua T., Wu X., Juan M., Yanrong Z., Teik-Thye Lim. Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous photochemical magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/Fe₃O₄/oxalate) system. *Applied Catalysis B: Environmental* 160–161 (2014) 325–334.

Zuo Y.G., Hoigne J., Evidence for photochemical formation of H₂O₂ and oxidation of SO₂ in authentic fog water, *Science*, 260 (1993) 71–73.

Zuo Y.G., Hoigne J., Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1014–1022.

Zuo Y.G., Zhan J., Effects of oxalate on Fe-catalyzed photooxidation of dissolved sulfur dioxide in atmospheric water, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 27–37.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Arakaki T., Miyake T., Hirakawa T., Sakugawa H., pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N(III) (HNO₂ and NO₂⁻), *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2561–2565.

Cornell, R.M., Schwertmann U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, John Wiley & Sons. (2003) 1991-1997

Demas J.N., Bowman W. D., Zalewski E.F., Velapoldi R.A., Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2766–2771.

Kochany J., Bolton J.R., 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, *Environ. Sci. Technol.* 26 (2) (1992) 262–265.

Liu X., Deng N.F., Wu. Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2003) 296–299.

Pan X.M., Schuchmann M.N., Sonntag C., Oxidation of benzene by the •OH radical: A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1993) 289-297.

Sandy Ardo dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe(II) / O₂, *Géosciences, ressources naturelles et environnement - ED 398 université pierre marie curie* décembre 2014.

Wang Y.M., Cao X., Liu G.H., Hong R.Y., Chen Y.M., Chen X.F., Li H.Z., Xu B., Wei D.G., Synthesis of Fe₃O₄ magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2953–2959.

Xu Z., Shen C., Tian Y., Shi X., Gao H.J., Organic phase synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals using iron chloride as precursor, *Nanoscale* 2 (2010) 1027–1032.

Zepp R.G., Hoigné J., Bader H., Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 443-450.

Chapitre III : Application de photo-Fenton hétérogène à la dégradation du CPH

Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II- The ferric ion reaction. *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 591–616.

Behar D., Czapki G., Duchovny I., Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2206–2210

Berberidou C., Avlonitis S., Poullos I., Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration, *Desalination*, 249 (2009) 1099-1106,

Bocchini F., Domazou A.S., Herold S., Pulse radiolysis studies of the reactions of carbonate radical anion with myoglobin and hemoglobin, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 5800–5805.

- Bohmer, M. R., Sofi, Y. A. & Foissy, A.**, Calorimetry of poly(acrylic acid) adsorption on TiO₂, *Journal of Colloid and Interface Science*, 164 (1994) 126-135.
- Bouanimba N., Laid N., Zouaghi R., Sehili T.**, A Comparative Study of the Activity of TiO₂ Degussa P25 and Millennium PCs in the Photocatalytic Degradation of Bromothymol Blue. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16 (2017) 1542–6580.
- Bouanimba N., Laid N., Zouaghi R., Sehili T.**, Effect of pH and Inorganic Salts on the Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange in the Presence of TiO₂ P25 and PC500, *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 951–963.
- Bouzaida I, Ferronato C., Chevelon J,M., Rammah M,E., Herrmann J,M.**, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *J. Photochem, Photobiol, A Chem*, 168 (2004) 23–30.
- Carp O, Huisman C,L., Reller A.**, Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide, *Solid State Chem*, 32 (2004) 33–177.
- Chen Y, Yang S., Wang K, Lou L.**, Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry* 172 (2005) 47-54.
- Chu W, Tsui S.M.**, Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system, *Water Res.*, 36 (13) (2002) 3350-3358
- Copper G.D., DeGraff B.A.**, The photochemistry of the monoxalatoiron (III) ion, *J. Phys. Chem.* 76, (1972) 2618–2625.
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R.**, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochem, Photobiol, A Chem*, 157 (2003) 111–116.
- Davis, J., A.**, Adsorption of natural dissolved organic- matter at the oxide water interface, *Geochim, Cosmochim, Acta*, 46 (1982) 2381–2393.
- Ding R., Zhang P., Seredych M., Bandosz T.J.**, Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents, *Water Res*, 46 (2012) 4081–90.
- Escher B.I., Baumgartner R., Koller M., Treyer K., Lienert J., Ardell C.S.**, Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater, *Water Res*, 45 (2011) 75–92.
- Feng J., Hu X., Yue P.L., Zhu H.Y., Lu G.Q.**, Degradation of azo-dye orange II by a photoassisted Fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 2058–2066.
- Fontaine D,D, Lehman R,G, Miller J,R**, Soil adsorption of neutral and anionic forms of sulfonamide herbicide, flumetsulam, *J. Environ, Qual*, 20, (1991) 759–762.
- Grzechulska J, Morawski A,W**, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxid, *Appl, Catal, B: Environ.*, 36 (2002) 45-51.
- Haderlein S.B., Weissmahr K,W., Schwazzenbach R.P.**, *Environ, Sci, Technol*, 30 (1996) 612-622.
- Hoang L.V.**, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, *Docteur de l'Université de Poitiers*, (2009).
- Johannessen, T, Pratsinis, S, E, & Livbjerg, H.**, Computational analysis of coagulation and coalescence in the flame synthesis of titania particles, *Powder Technology, Powder Technology*, 118 (2001) 242-250.
- Kansal .S,K, Singh M., Sude D.**, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazard, Mater*, 141 (2007) 581–590.

- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.**, Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Environ,Sci, Technol*, 34 (2000) 2162–2168.
- Laid N., Bouanimba N., Zouaghi R. Sehili T.** Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts. *Desalination and Water Treatment.*, 57 (2016) 19357–19373.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.**, Photochemical processes for water treatment, *Chem, Rev*, 93 (1993) 671–698.
- Lhomme L.**, Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles, Thèse de doctorat, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1, (2006).
- Liang X., Zhong Y., Zhu S., Zhu J., Yuan P., He H.**, The decolorization of Acid Orange II in non homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium titanium magnetite, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 112–120.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I.**, Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic species. *Appl Catal B: Environ*, 17 (1998) 347–56.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Curcó D., Gimenez J.**, « Low-concentrating CP Collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector », *Oxid, Technol, Water Wastewater Treat, Proc, Int, Conf, Oxid, Technol, Water Wastewater Treat*, 35 (1997) 157-164.
- Mallakin A., McConkey B., J., Miao G., McKibben B., Snieckus V., Dixon D. G., Greenberg B., M.**, Impacts of Structural Photomodification on the Toxicity of Environmental Contaminants: Anthracene Photooxidation Products, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43 (1999) 204-212.
- Mazellier P., Busset C., Delmont A., De Laat J.**, A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, *Water Res.*, 41 (2007) 4585–4594.
- Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Pétrier C.**, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of rhodamine B in aqueous phase, *J, Hazard, Mater.*, 175 (2010) 593–599.
- Mills A., Davies R.H., Worsley D.** Water Purification by Semiconductor, *Photocatalysis Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 417-425.
- Mohammadi A., Kazemipour M., Ranjbar H., Walker R.B., Ansari M.**, amx removal from aqueous media using multi-walled carbon nanotubes, *Fuller Nanotub Carbon Nanostruct* 23 (2014) 165–169.
- Muruganandham M., Swaminathan M.**, Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes Pigm.*, 63 (2004) 315–321.
- Muruganandham M., Swaminathan M.**, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, *Sol, Energy Mater, & Sol, Cells*, 81 (2004) 439–457.
- Neppolian B., Choi H. C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V.**, Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere*, 46 (2002) 1173-1181.
- Neppolian B., Choi H. C., Shankar M., V., Banumathi Arabindoo, Murugesan V.**, Semiconductor assisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution, *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, (2002).
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Banumathi Arabindoo., Murugesan V.**, Solar/UV induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *Journal of Hazardous Materials*, B89 (2002) 303–317.
- Neyens E., Baeyens J.**, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, B 98 (2003) 33–50.

- Omidvar M., Mousavi S.M., Soltanieh M., Safekordi A.A.**, Preparation and characterization of poly (ethersulfone) nanofiltration membranes for amx removal from contaminated water, *Iran J Environ Health*, 12 (2014) 18.
- Piscopo A.**, Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés», Metz, (2002).
- Porschmann J.,Kopinke F.D., Pawliszyn J.**, Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic, *Environ, Sci, Technol*, 31 (1997) 3629-3636.
- Sakthivel S, Neppolian B., Shankar M,V, Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V.**, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol, Energy Mater, Sol, Cells*, 77 (2003) 65-82.
- Saqib M, Muneer M.**, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigm*, 56 (2003) 37–49,
- Sedlak D.L., Hoigne J.**, The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.* 27, (1993),2173–2185.
- Sioi M., Bolosis A., Kostopoulou E., Poullos I.**, Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photocatalytic oxidation of hematoxylin, *J, Photochem, Photobiol, A Chem*, 184 (2006) 18–25.
- So C.M, Cheng M,Y, Yu J,C, Wong P,K**, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002) 905–912.
- Tang W,Z, An H.**, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution, *Chemosphere* 31 (1995) 4171–4183.
- Tang W.Z., An H.**, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 31, (1995) 4158–4170.
- Vasanth Kumar K,Porkodi K.,Selvaganapathi A.**, Constrain in solving Langmuir Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst,*Dyes Pigm*, 75 (2007) 246–249.
- Vulli E., Emmelin C.,Jean.M Chantal G.**, Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 127-137.
- Walling C., Goosen A.**, Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2987–2991.

Chapitre IV : Application de photo-Fenton oxalate hétérogène

- Babic S., Perisa M., Skoric I.**, Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media, *Chemosphere*, 91 (2013) 1635–1642.
- Balmer M.E., Sulzberger B.**, Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2418–2424.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., HargraveK.R.**, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II- the ferric ion reaction, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 591–616.
- Bouanimba N., Laid N., Zouaghi R., Sehili T.**, A comparative study of the activity of TiO₂ degussa P25 and millennium PCs in the photocatalytic degradation of Bromothymol Blue, *Int. J. Chem. React. Eng.* 16 (2017) 1542–6580.
- Bouanimba N., Laid N., Zouaghi R., Sehili T.**, Effect of pH and Inorganic Salts on the Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange in the Presence of TiO₂ P25 and PC500, *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 951–963.

- Bouanimba N., Zouaghi R., Laid N., Sehili T.**, Factors influencing the photocatalytic decolorization of bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts, *Desalination* 275 (2011) 224–230.
- Chen H. Y., Zahraa O., Bouchy M.**, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions *J. Photochem. Photobiol*, 108 (1997) 37–44.
- Copper G.D., Graff B.A.**, The photochemistry of the monoxalatoiron (III) ion, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2618–2625.
- Cornwell R.M., Schwertmann U.**, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed., Wiley- VCHGmbH&Co., (2003).
- Daneshvar N., Behnajady M.A, Asghar Y.Z.**, Photooxidative Degradation of 4- Nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ Process: Influence of Operational Parameters and Reaction Mechanism, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 275–279.
- Faust B.C., Allen J.**, Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2517–2522.
- Feng J., Hu X., Yue P.L., Zhu H.Y., Lu G.Q.**, Degradation of azo-dye orange II by a photoassisted Fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2058–2066.
- Jeong J.S., Yoon J.Y.**, pH effect on •OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Res.* 39 (2005) 2893–2900.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D.**, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes: a review, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D.**, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes: a review, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417
- Kochany J., Bolton J.R.**, 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, *Environ. Sci. Technol.* 26 (2) (1992) 262–265.
- Liang X., Zhong Y., Zhu S., Zhu J., Yuan P., He H.**, The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium titanium magnetite, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 112–120.
- Liu X., Deng N., Wu F.**, Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp, *Environ. Sci. Technol.* 38 (1) (2003) 296–299.
- Lunar L., Sicilia D., Rbio S., Perez-Bendito D.**, Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: Condition optimization and kinetics for metol oxidation, *U. Nickel, Water Res.* 34 (2000) 1791–1802.
- Mazellier P., Sulzberger B.**, Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/ oxalate systems: the rate-determining step, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3314–3320.
- Muruganandham M., Swaminathan M.**, Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes Pigm.* 63 (2004) 315–321.
- Neyens E., Baeyens J.**, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater. B* 98 (2003) 33–50.
- Oller I., Malato S., J.A. Sa´nchez-Pe´rez,** Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141–4166.
- Ozdemir C., Oden M.K., Sahinkaya S, Guclu D.**, The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127, *Color. Technol.* 127 (2011) 268–273.
- Parker C.A., Hatchard C.G.**, Photodecomposition of complex oxalates, some preliminary experiments by flash photolysis, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 22–26.

Pobiner H., Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1423–1426.

Riga A., Soutsas K., Ntampeglotis K., Karayannis V., Papapolymerou G., Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of procion H-Ex1 Dyes. comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes, *Desalination* 211 (2007) 72–86.

Sedlak D.L., Hoigne J., The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.* 27 (1993) 2173–2185.

Silva V.A.J, Andrade P.L., Bustamante, A., Luis D., De Los Santos Valladares, J. Albino Aguiar, Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides, *J. Magn. Magn.Mater.* 343 (2013) 138–143.

Thomas O., Mazas N., La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués (Measuring chemical demand oxygen in weakly polluted mediums), *Analisis* 14 (1986) 300–302.

Velichkova F., Julcour-Lebigue C., Koumanova B., Delmas H., Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 1214–1222.

Wang K. H, Hsieh Y. H., Wu C. H., Chang C. Y., The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension, *Chemosphere*, 40 (2000) 389-394.

Xu Z., Shen C., Tian Y., Shi X., Gao H.J., Organic phase synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals using iron chloride as precursor, *Nanoscale* 2 (2010) 1027–1032.

Zuo Y.G., Hoigné J., Evidence for photochemical formation of H₂O₂ and oxidation of SO₂ in authentic fog water, *Science* 260 (1993) 71–73.

Zuo Y.G., Hoigne J., Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Environ. Sci.Technol.* 26 (1992) 1014–1022.

Résumé

Récemment, une grande attention a été accordée aux résidus pharmaceutiques connus pour leur effet potentiel sur la pollution de l'environnement, principalement en raison de leur forte teneur en produits chimiques bioactifs. En outre, les produits pharmaceutiques sont considérés comme des polluants émergents dans les eaux usées, car ils ne sont toujours pas réglementés.

Les antihistaminiques sont des médicaments qui traitent la rhinite allergique et d'autres allergies. Leur grand usage dans le domaine thérapeutique a aussi pour conséquence leur dissémination dans l'environnement, ce qui engendre des risques de résistance à la biodégradation. Il est donc nécessaire de suivre leur évolution dans les milieux environnementaux contaminés et de développer des techniques de dépollution économiquement viables.

Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes: AOPs) peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées et pour l'amélioration des procédés de production d'eau potable.

Le procédé de Fenton est considéré comme l'un des procédés d'oxydation avancés les plus puissants. La réaction de Fenton est basée sur la production de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) résultant de la réaction du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec des ions ferreux de catalyseur (Fe^{2+}) dans des conditions acides.

L'objectif principal de cette étude est de tester l'efficacité de deux procédés: le système photo-Fenton hétérogène (UV/CPH/Magnétite/ H_2O_2) et le système photo-Fenton oxalate hétérogène (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique) à la dépollution des eaux polluées par un produit pharmaceutique, la Cyproheptadine (CPH). Cette étude vise à comparer et optimiser les conditions maximisant l'élimination de Cyproheptadine par ces deux procédés. Une comparaison entre l'évolution de la dissociation de H_2O_2 par le système (UV/CPH/Magnétite/ H_2O_2) et la formation de H_2O_2 par le système (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique) a été établie avec une détermination du taux du radical $\bullet\text{OH}$ formé par chacun des deux systèmes. Ensuite, le taux de la formation de H_2O_2 et d'ions Fe(II) formés dans le système photo-Fenton oxalate hétérogène (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique) a été étudié dans diverses conditions. Les méthodes du carbone organique total (COT) et de la demande chimique en oxygène (DCO) ont également été utilisées pour estimer le degré de minéralisation des molécules de la Cyproheptadine. Les propriétés structurales de la magnétite (MGN) ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX).

L'évaluation de la réaction de photo-Fenton hétérogène (UV/CPH/Magnétite/ H_2O_2) en présence de Magnétite (MGN) montre une diminution progressive de la concentration de CPH en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction, une dégradation complète de 100% a été obtenue après 120 minutes de traitement et une diminution progressive des valeurs de la DCO en fonction du temps de traitement confirment que la dégradation de Cyproheptadine par le procédé photo-Fenton hétérogène a conduit à la diminution de la quantité de la matière organique.

Il a été constaté que la Cyproheptadine a complètement été dégradée après 60 min durant le processus de photo-Fenton oxalate hétérogène (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique) et la constante de vitesse de dégradation de Cyproheptadine par ce processus est plus de 5,3 fois et 13,5 fois supérieure à celle obtenue par les processus photo-Fenton hétérogène et photo-Fenton homogène, respectivement. Les mesures de COT ont montré une minéralisation de 80 % d'une solution de 10 mg L^{-1} de CPH après 180 min de traitement par le procédé photo-Fenton oxalate hétérogène, tandis que pour la même durée de temps de traitement, les mesures de la DCO ont montré une élimination de 99,5 %. L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation de Cyproheptadine a permis d'optimiser les conditions des deux procédés étudiés (UV/CPH/Magnétite/ H_2O_2) et (UV/CPH/Magnétite/Acide oxalique).

Mots clés : Cyproheptadine ; Magnétite ; Photo-Fenton hétérogène; Photo-Fenton oxalate hétérogène ; Acide oxalique ; H_2O_2 .

Abstract

Recently, much attention has been paid to pharmaceutical residues known for their potential effect on environmental pollution, mainly due to their high content of bioactive chemicals. Also, pharmaceuticals are considered emerging pollutants in wastewater, as they are still unregulated.

Antihistamines are drugs that treat allergic rhinitis and other allergies. Their widespread use in the therapeutic field also results in their dissemination in the environment, which generates risks of resistance to biodegradation. It is therefore necessary to monitor their evolution in contaminated environmental media and to develop economically viable depollution techniques.

Currently, advanced oxidation processes (AOPs) can be an alternative to conventional methods for the treatment of wastewater and for the improvement of drinking water production processes.

The Fenton process is considered one of the most powerful advanced oxidation processes. The Fenton reaction is based on the production of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) resulting from the reaction of hydrogen peroxide (H_2O_2) with catalyst ferrous ions (Fe^{2+}) under acidic conditions.

The main objective of this study is to test the effectiveness of two processes: the heterogeneous photo-Fenton system (UV/CPH/Magnetite/ H_2O_2) and the heterogeneous photo-Fenton oxalate system (UV/CPH/Magnetite/Oxalic acid) in the removal of a pharmaceutical compound, Cyproheptadine (CPH), from water. This study aims to compare and optimize the conditions maximizing the elimination of Cyproheptadine by these two processes. A comparison between the evolution of the dissociation of H_2O_2 by the (UV/CPH/Magnetite/ H_2O_2) system and the formation of H_2O_2 by the (UV/CPH/Magnetite/Oxalic acid) system was established with a determination of the level of the $\bullet\text{OH}$ radical formed by each of the two systems. Then, the rate of H_2O_2 and Fe(II) ions formation in the (UV/CPH/Magnetite/ H_2O_2) was studied under various conditions. Total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) methods were also used to estimate the degree of mineralization of Cyproheptadine molecules. The structural properties of magnetite (MGN) were determined by X-ray diffraction (XRD).

The evaluation of heterogeneous photo-Fenton reaction in the presence of Magnetite (MGN) shows a gradual decrease in the Cyproheptadine concentration as a function of the irradiation time during the reaction, a complete degradation of 100% was obtained after 120 minutes of treatment and a gradual decrease in COD values as a function of treatment time confirm that the degradation of Cyproheptadine by the heterogeneous photo-Fenton process led to the decrease in the amount of organic matter.

It was found that Cyproheptadine was completely degraded after 60 min during heterogeneous photo-Fenton oxalate process (UV/CPH/Magnetite/Oxalic acid) and the degradation rate constant of Cyproheptadine by this process is more than 5, 3 times and 13.5 times higher than that obtained by heterogeneous photo-Fenton and homogeneous photo-Fenton processes, respectively. TOC measurements showed 80% mineralization of a 10 mg L^{-1} CPH solution after 180 min of heterogeneous photo-Fenton oxalate treatment, while for the same length of treatment time, measurements of COD showed 99.5% removal. The study of the influence of the experimental parameters on the degradation of Cyproheptadine made possible the optimization of the two processes studied conditions (UV/CPH/Magnetite/ H_2O_2) and (UV/CPH/Magnetite/Oxalic acid).

Keywords: Cyproheptadine; Magnetite; Heterogeneous Photo-Fenton; Heterogeneous photo-Fenton oxalate; Oxalic acid; H_2O_2 .

ملخص

في الآونة الأخيرة ، تم إيلاء الكثير من الاهتمام للمخلفات الصيدلانية المعروفة بتأثيرها المحتمل على التلوث البيئي ، ويرجع ذلك أساساً إلى محتواها العالي من المواد الكيميائية النشطة بيولوجياً. كما تعتبر المستحضرات الصيدلانية من الملوثات الناشئة في مياه الصرف الصحي ، لأنها لا تزال غير منظمة.

مضادات الهيستامين هي أدوية تعالج التهاب الأنف التحسسي وأنواع الحساسية الأخرى. يؤدي استخدامها على نطاق واسع في المجال العلاجي إلى انتشارها في البيئة أيضاً، مما يولد مخاطر مقاومة التحلل البيولوجي. لذلك من الضروري مراقبة تطورها في الأوساط البيئية الملوثة وتطوير تقنيات إزالة التلوث مجدية اقتصادياً.

حالياً، يمكن أن تكون عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs) بديلاً للطرق التقليدية لمعالجة مياه الصرف الصحي ولتحسين عمليات إنتاج مياه الشرب.

تعتبر عملية فنتون واحدة من أقوى عمليات الأكسدة المتقدمة. يعتمد تفاعل فنتون على إنتاج جذور الهيدروكسيل (OH^\bullet) الناتجة عن تفاعل بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مع أيونات الحديدوز المحفز (Fe^{2+}) تحت الظروف الحمضية.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو اختبار فعالية عمليتين: نظام فنتون الضوئي غير المتجانس ($\text{UV/CPH/Magnetite/H}_2\text{O}_2$) ونظام نظام فنتون الضوئي - أوكسالات غير المتجانس ($\text{UV/CPH/Magnetite/Oxalic acid}$) في إزالة المركب الصيدلاني السيبروهيبتادين من الماء. تهدف هذه الدراسة إلى مقارنة وتحسين الظروف التي تزيد من فعالية القضاء على السيبروهيبتادين من خلال هاتين العمليتين. تم إنشاء مقارنة بين تطور تفكك H_2O_2 بواسطة ($\text{UV/ H}_2\text{O}_2$ MGN/) وتكوين H_2O_2 بواسطة نظام (UV/MGN/OXa) مع تحديد مستوى جذر OH^\bullet المتشكل بواسطة كل من النظامين. بعد ذلك ، تمت دراسة تكوين أيونات H_2O_2 و Fe (II) المتكونة في النظام غير المتجانس لأوكسيد الحديد والأكسالات في ظل ظروف مختلفة. كما تم استخدام طرق الكربون العضوي الكلي (TOC) والطلب الكيميائي للأكسجين (COD) لتقدير درجة تمعدن جزيئات السيبروهيبتادين. تم تحديد الخصائص الهيكلية للمغنتيت (MGN) بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD).

ظهر تقييم تفاعل فنتون غير المتجانس في وجود المغنتيت (MGN) انخفاضاً تدريجياً في تركيز السيبروهيبتادين بدلالة زمن التفاعل ، وتم الحصول على تدهور كامل بنسبة 100 % بعد 120 دقيقة من العلاج و يؤكد الانخفاض التدريجي في قيم COD بدلالة زمن المعالجة أن تدهور السيبروهيبتادين بواسطة عملية فنتون- الضوئية غير المتجانسة أدى إلى انخفاض كمية المادة العضوية.

وجد أن السيبروهيبتادين قد تحلل تمامًا بعد 60 دقيقة أثناء عملية فنتون الضوئي أكسالات غير المتجانسة ($\text{UV / CPH / Magnetite / Oxalic acid}$) وأن ثابت معدل تحلله بهذه العملية يزيد عن 5.3 مرة و 13.5 مرة أكبر من التي تم الحصول عليها عن طريق فنتون الضوئي غير متجانسة وعمليات فنتون الضوئي المتجانسة ، على التوالي. أظهرت قياسات الكربون العضوي الكلي تمعدن 80% لمحلول 10 مجم/ لتر من السيبروهيبتادين بعد 180 دقيقة من المعالجة بواسطة عملية فنتون الضوئي - أوكسالات غير المتجانسة وأكثر من 99.5% من DCO قد تم التخلص منه بعد نفس المدة من العلاج الإشعاعي. تم دراسة تأثير المتغيرات التشغيلية الأساسية على نظام فنتون الضوئي - أوكسالات غير المتجانس و نظام فنتون الضوئي غير المتجانس ($\text{CPH/Magnetite/H}_2\text{O}_2$) لتعزيز كفاءة العمليات.

الكلمات الرئيسية: السيبروهيبتادين؛ المغنتيت. ؛ نظام فنتون الضوئي غير المتجانس ؛ نظام فنتون الضوئي - أوكسالات غير المتجانس ؛ حمض الأوكساليك؛ H_2O_2 .