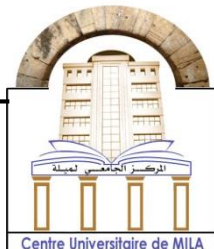


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



N° Ref :.....

Centre Universitaire Abdelhafid BOUSSOUF- Mila

Institut des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences Biologiques et Agricoles

Mémoire préparé en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biochimie Appliquée

Thème :

Synthèse et application des nanoparticules dans des domaines
de la biomédecine au traitement des eaux

Présenté par :

- Soufane khaoula
- Bouzraieb Leila

Devant le jury :

Derbouche Hilal

Amimour Mouna

Kennouche Salah

Mouhoub Ibrahim

Grade : MAA

Grade : MCb

Grade : MCb

Grade : MCb

Président

Examineur

Promoteur

Promoteur

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Personne ne nous a jamais dit que le moment le plus difficile dans tout cela, c'est celui où l'on parle de celles et ceux qui nous ont accompagnés dans nos derniers pas, de celles et ceux qui ont supervisé nos erreurs... C'est vraiment le plus dur.

Nous avons l'honneur de remercier nos encadrants pour leur accompagnement tout au long de cette étape et pour la réalisation de ce travail merci infiniment pour tous vos efforts précieux merci de nous avoir transmis votre savoir merci pour votre attitude respectueuse et noble. Ce fut une période marquée par le respect, l'amour du travail et la bienveillance.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à chacune et chacun d'entre vous

Professeur Mouhoub Ibrahim: Je n'ai pas trouvé de mots qui puissent traduire ce que je ressens .merci pour vos efforts, merci pour votre coopération, merci pour votre attitude distinguée et respectueuse.merci d'avoir agi avec votre conscience humaine avant même celle d'un encadrant académique...Que toutes ces paroles de gratitude pèsent dans la balance de vos bonnes actions.Qu'Allah vous protège, ainsi que votre famille et vos proches.

Professeur Kennouche Salah: Nous vous exprimons notre profonde gratitude et notre respect pour les efforts fournis tout au long de la réalisation de ce travail.merci pour votre coopération honorable et élégante. Merci pour votre soutien.Nous vous souhaitons encore plus d'épanouissement et de réussite.

Nous remercions également les professeurs et docteurs correcteurs et membres du jury de ce travail.Merci pour votre précieux temps, pour avoir corrigé notre travail, pour avoir relevé nos erreurs et mis en valeur nos efforts.Merci à chacun d'entre vous, en votre nom et à votre rang.

LEILA / KHAOULA

Dédicace

À moi-même...

À cette version de moi...

Leila, celle que tout le monde connaît,

Elle-même connaît une version d'elle que vous ne connaissez pas...

Que personne ne connaît... que personne n'a vue... que personne ne comprend...

Elle ne m'a jamais quittée... elle ne disparaît pas... elle ne s'oublie pas...

Elle revient chaque nuit...

Elle pleure... elle s'effondre... elle sombre... et part le matin...

À moi-même...

Leila, celle que tout le monde connaît...

La prétendue... la studieuse... la souriante...

C'est moi... tout cela, c'est une seule et même personne...

Un seul corps, mais un cœur multiple.

Leila

À ma mère... à Mon amour... à mon âme...
À cette jeune fille de 17 ans...
À cette vieille dame de 70 ans...
À cette petite fille qui n'a jamais été à l'école...
À chaque version de toi, maman...
À chaque ride sur ton si beau visage...
À chaque cheveu tombé de ta douce chevelure...
À chaque cri de douleur lors de tes accouchements...
À toi, ma force... ma sécurité... ma paix...
À toi, rose de Damas... ô belle femme...
Tu as été nommée Zahra, et tu es la plus belle des fleurs...
De moi à toi... pour toi...
Rien n'est assez pour toi... rien n'est à ta hauteur...
Même si ce que je t'ai offert est très peu, c'est ce que j'ai de plus précieux...
Que chaque bonne action de mon parcours scientifique soit inscrite dans ton Livre des Mérites..

Ma mère

Je n'ai pas toujours ressenti ta présence en moi...

Tu m'as toujours manqué... je t'ai toujours cherchée... malgré ta présence...

J'ai pleuré dans d'autres bras que les tiens...

Tu ne m'as jamais vue... tu ne m'as jamais soutenue... je ne t'ai jamais sentie...

Tu es là... présent... mais tellement loin...

Le soutien... le refuge... la joie... tout cela, c'est vous...

Mes chéries... mes amours... mes frères... mes sœurs...

Vous avez été l'épaule solide... le soutien constant... le cœur aimant... À ma sœur, la plus proche de mon cœur...

Mon pilier... ma force...

À cette partie de toi... l'âme en toi... la joie de la famille...

Aux oreilles attentives... vous qui avez toujours essuyé mes larmes...

Vous êtes mon refuge... ma destination, toujours...

Vous êtes ma source de sécurité... mes compagnons de solitude...

Mes frères et sœurs

Leila

À moi-même...

À celle qui a patienté, veillé, chuté, puis s'est relevée.

À celle qui a affronté le doute et la peur, sans jamais reculer.

À celle qui a poursuivi sa quête malgré le chaos intérieur.

À moi-même... qui ai cru en mon rêve malgré tous les obstacles.

À cette jeune femme qui a rédigé chaque ligne de ce mémoire avec effort, amour et détermination...

À cette fracture qui a façonné en moi une autre âme,

À la douleur qui m'a appris à me relever,

À ce moment qui m'a brisée pour que je me reconstruise autrement,

Je te rends grâce... tu as été le commencement que je ne comprenais pas alors.

À mes chers parents...

À ceux dont les prières ont été mon soutien à chaque instant,

À ceux qui m'ont offert un amour inconditionnel et un don sans limites,

À ma mère... source de ma force, mon amie, celle sans qui je n'aurais jamais pu accomplir cette étape,

Et à mon père... celui qui m'a appris que la volonté crée les miracles, mon soutien, ma sécurité,

C'est à vous que je dédie ce travail, en témoignage de ma profonde reconnaissance,

Car sans vous... je ne serais jamais arrivée jusqu'à ce jour.

KHAOULA

À mes chers frères Khaled et Wail...

À vous deux, mon pilier, mon refuge inébranlable,
Ma sécurité, ma paix, la quiétude de mon cœur dans les instants de fracture,
À vous qui avez cru en moi avec une foi absolue, même lorsque moi-même j'en doutais,
Je vous dédie ce travail, avec tout mon amour, ma gratitude,
et la certitude que votre présence a toujours été la lumière de mon chemin.

À mes deux amies chères, Faten et Leïla

Mes sœurs de cœur et compagnes de route,
Que ni le temps ni les épreuves n'ont changées,
Vous êtes restées fidèles, constantes, lumineuses.
Dans les moments de doute, vous étiez ma certitude,
Dans les instants de fatigue, mon soutien silencieux.
Je vous dédie ce travail, avec tout mon amour et ma gratitude,
En espérant que la vie nous garde toujours unies,
Comme aux premiers jours, sincères et indéfectibles.

KHAOULA

Liste des tableaux

Tableau I.1: Groupes thérapeutiques et exemples de traitements.....	p. 8
Tableau I.2: Présence des produits pharmaceutiques dans les eaux.....	p. 11
Tableau I.3: Caractéristiques pharmacocinétiques des antalgiques non opiacés.....	p. 13
Tableau I.4: Données physico-chimiques du paracétamol.....	p. 15
Tableau I.5: Principaux procédés d'oxydation avancée.....	p. 20

Liste des figures

Figure I: Prévision des dépenses mondiales en médicaments.....	p. 9
Figure II: Sources de la pollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.....	p. 12
Figure III: Formule chimique du paracétamol.....	p. 15
Figure IV: Les différents domaines d'application des oxydes de Fe.....	p.28
Figure V: Structure spinelle inverse de la magnétite.....	p. 30
Figure II.1 : Structure moléculaire de de Paracétamol (PAR).....	p. 38
Figure II.2: HPLC Shimadzu LC 20.....	p.40
Figure II.3 : Spectrophotomètre UV/Visible type « JENWEY».....	p.41
Figure II.4 : 3hotte à flux laminaire verticale de type Angelantoni STERIL-GEMINI.....	p.42
Figure II.5 nanoparticules de Fe ₃ O ₄ (magnétite) sous forme de poudre noire	p.45

Liste des abréviations

PAR	: Paracetamol
MGN	: Magnétite
ACO	: Acide oxalique
λ	: Longueur d'onde (nm)
ε	: Coefficients d'absorption molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
C_o	: 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	: Coefficients de corrélation
$t_{1/2}$	: Temps de demi-vie de la réaction photocatalytique
k_0	: Constante indépendant de la température (min^{-1})
DCO	: Demande Chimique en Oxygène (mg L^{-1})
TOC	: Totale organique carbone
POA	: Totale organique carbone
DRX	: Diffraction des rayons X
PCP	: Pentachlorophénol
SMZ	: Sulfaméthazine
US	: Ultrasons
ROS	: Espèces réactives de l'oxygène
CPC	: Collecteur parabolique concentration
CBZ	: Carbamazépine
IBP	: Ibuprofène
CRMT	: Crotamiton
HRT	: Temps de rétention hydraulique
EF	: Electro-fenton
BC	: bande de conduction
BV	: bande de valence

Table des matières

Chapitre I: Synthèse bibliographique.....	7
I. Généralités sur les produits pharmaceutiques.....	7
I.1.2 Classification des médicaments.....	10
I.1.3 Consommation mondiale et marché pharmaceutique.....	8
I.1.4 Le marché algérien des produits pharmaceutiques.....	9
I.1.5 Présence dans l'environnement.....	13
Associations thérapeutiques fréquentes du paracétamol.....	17
- Structure et propriétés physico-chimiques.....	17
- Toxicité hépatique.....	19
- Toxicité rénale.....	19
II. Procédés de traitement des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques	19
II.2.1 Généralités.....	22
II.2.2 Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	23
- Procédé de Photo-Fenton.....	24
- Procédé de Fenton hétérogène.....	25
- Procédé de photo-Fenton oxalate hétérogène.....	27
II.2.3 Catalyseurs solides utilisés en photo-Fenton hétérogène.....	29
- Magnétite.....	32
- Synthèse de la magnétite.....	34
II.2.4 Application environnementale et médicale des nano magnétites.....	34
III. Recherches antérieures sur l'utilisation des différents procédés de Fenton.....	35

Chapitre II : Matériels et méthodes.....	41
I. Produits utilisés.....	42
- Substrat.....	42
II. Appareillage analytique.....	43
- pH-mètre.....	45
- Radiomètre.....	45
- Dispositifs expérimentaux.....	45
III. Techniques expérimentales.....	46
- Solution mère de l'acide oxalique (10 ⁻¹ M):.....	47
- Solution mère du Fe(II) (10 ⁻² M) :.....	47
- Solution mère du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂ (1 M) :.....	47
- Solution mère de 1,10-phénantroline (1 g L ⁻¹) :.....	47
- Tampon acétate de sodium (pH = 4,5) :.....	47
- Variation de la valeur du pH initial :.....	47
- Synthèse des nanoparticules de Fe ₃ O ₄ (magnétite) :.....	48
- Ajustement du pH :.....	48
- Réaction thermique :.....	48
- Filtration et séchage :.....	48
- Résultat attendu :.....	48
III.2 Protocole expérimentale.....	49
- Milieu homogène.....	49
- Milieu hétérogène.....	49

IV. Méthodes d'analyse.....	50
- Spectre UV-Visible du PAR.....	50
- Mesure de la concentration du PAR en solution.....	50
- Dosage du Fe(II).....	51
- Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	52
- Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).....	53
Chapitre III : Résultats et discussions.....	56
I. Introduction.....	56
II. Evaluation de la réaction de photo-Fenton hétérogène.....	57
- Expériences préliminaires.....	57
- Équilibre d'adsorption du PAR sur la surface de magnétite.....	59
- Dégradation du PAR par le processus de photo-Fenton.....	61
III. Facteurs influençant le procédé photo-Fenton hétérogène.....	64
- Influence de la concentration du catalyseur.....	64
- [MGN] (g L ⁻¹).....	65
- Influence de la concentration initiale du PAR.....	65
- Influence du pH de la solution.....	67
- Influence de la concentration initiale de H ₂ O ₂	68
- [H ₂ O ₂] (mM).....	69
- Influence de quelques anions.....	69
- Influence de l'ajout des ions Cl ⁻	70
- Influence de l'ajout des ions de HCO ₃ ⁻	71

- Influence de l'ajout d'isopropanol.....	72
IV. Conclusion.....	73
Résumé.....	78

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

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 [M. Klavarioti, D. Mantzavinos (2009) ;I. Oller, S. Malato,(2011)].

La généralisation de l'usage des produits pharmaceutiques en particulier les antipyrétiques-anilides, 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 antipyrétiques-anilides, sont couramment recyclés en agriculture pour leurs valeurs amendante et fertilisante. 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 composé 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 antipyrétiques-anilides, le paracétamol qui a été sélectionné dans ce travail comme polluant modèle, car il est faiblement biodégradable et fréquemment détecté dans l'environnement. Ses propriétés cancérogènes ainsi que les niveaux élevés de résistance microbienne conduisent à des impacts toxicologiques et écotoxiques néfastes.

Considérés comme des polluants « émergents », leur devenir 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) peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées et pour l'amélioration des procédés de production d'eau potable. Les POA sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), espèce très fortement oxydante et extrêmement réactive. Ces radicaux sont capables de minéraliser n'importe quel composé organique et organométallique. Ces procédés incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (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 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV}$ (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 de catalyseur (Fe^{2+}) dans des conditions acides [w.G. Barb, J.H. Baxendale (1951)].

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 de système de photo-Fenton hétérogène oxalate (PAR/Magnétite/Acide oxalique) au traitement des eaux contaminées polluées par des produits pharmaceutiques nécessite encore des recherches supplémentaires. De plus, la dégradation du paracétamol (PAR) utilisant la magnétite comme oxyde de fer par les deux systèmes (PAR/Magnétite/H₂O₂ et PAR/Magnétite/Acide oxalique) sous l'irradiation UV n'a pas été établi.

Divers catalyseurs ont été utilisés pour les différents systèmes de Fenton hétérogène [Copper et DeGraff, (1972) ; Parker et Hatchard, (1959)]. La magnétite (Fe₃O₄) est considérée comme un catalyseur important dans les réactions hétérogènes de Fenton [Velichkova et al., (2013) ; Neyens et Baeyens, (2003)]. Cette dernière peut également être utilisée comme catalyseur dans le procédé oxyde de fer-oxalate hétérogène. De plus, la magnétite est le seul oxyde pur contenant à la fois des espèces Fe²⁺ et Fe³⁺ ; cette propriété devrait avoir un effet positif sur l'activité catalytique [Neyens et Baeyens, (2003)]. Son efficacité était corrélée à la coexistence d'ions Fe²⁺ et Fe³⁺ dans le milieu réactionnel, ce qui stimule la décomposition des molécules H₂O₂ et conduit à la formation de radicaux •OH [Copper et DeGraff, (1972) ; Sedlak et Hoigne, (1993)].

L'objectif principal de cette étude est de tester l'efficacité de deux procédés: le système photo-Fenton hétérogène (PAR/Magnétite/H₂O₂) et le système de photo-Fenton hétérogène oxalate (PAR/Magnétite/Acide oxalique)) à la dépollution des eaux polluées par un produit pharmaceutique, le paracétamol. Cette étude vise entre autre à comparer et optimiser les conditions maximisant l'élimination de paracétamol par ces deux procédés. Une comparaison entre l'évolution de la dissociation H₂O₂ par le système Magnétite/ H₂O₂/UV et la formation de H₂O₂ par le système Magnétite/Acide oxalique/UV a été établie avec une détermination du taux du radical •OH formé par chacun des deux systèmes. Ensuite, la formation de H₂O₂ et d'ions Fe(II) formés dans le système complexe hétérogène d'oxyde de fer et d'oxalate a été étudiée dans diverses conditions.

Ce mémoire débute par une étude bibliographique portant sur la problématique de la pollution aquatique par les résidus pharmaceutiques, en particulier le paracétamol, et se poursuit par une revue approfondie des procédés d'oxydation avancée visant à réduire cette pollution. Les procédés Fenton et photo-Fenton en phase hétérogène y sont largement détaillés, avec une

attention particulière portée à l'optimisation de ces processus au moyen d'une approche expérimentale rigoureuse basée sur un plan d'expériences.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des expérimentations mobilisés, des méthodes d'analyse des solutions contenant le substrat (paracétamol), de la méthode de synthèse de la magnétite (MGN), ainsi que des différentes techniques utilisées pour sa caractérisation.

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, (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 [« Pharmacie : le marché Algérien, (2017)].

Aujourd'hui, avec une industrialisation en pleine expansion et des avancées techniques constantes, de nouveaux produits font quotidiennement leur apparition sur le marché. L'industrie pharmaceutique en est un exemple emblématique, étant en perpétuelle évolution pour développer de nouvelles molécules afin de répondre à la demande croissante des patients et des consommateurs. Il existe ainsi une très grande diversité de médicaments, consommés par la population à des fréquences variées. [Buser, (1998)]

Face à l'usage massif de produits pharmaceutiques par la population, il est légitime de suspecter que ces composés soient relâchés dans l'environnement partout où l'activité humaine est présente. En effet, les substances pharmaceutiques peuvent contaminer le milieu naturel par trois principales voies :

- le déversement des eaux usées.
- les sites d'enfouissement sanitaire.
- l'utilisation agricole, par l'excrétion médicamenteuse des animaux.

Parmi ces voies, le rejet des eaux usées représente la principale source d'introduction des produits pharmaceutiques dans l'environnement. Ces eaux sont contaminées du fait de l'excrétion d'une partie des substances actives par l'organisme, qui les élimine notamment par les voies naturelles via les toilettes. Acheminées vers les stations d'épuration par les réseaux d'assainissement, ces eaux usées subissent différents traitements avant d'être rejetées dans le milieu naturel. Cependant, la grande variété et le volume croissant de composés présents sur le marché compliquent le processus de dépollution. En effet, certaines molécules, en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, peuvent résister aux différentes étapes de traitement, et se retrouver ainsi dans l'environnement à l'état de traces. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées, telles que le traitement biologique, les procédés membranaires, l'adsorption sur charbon actif et la coagulation-floculation, présentent la limite majeure de transférer la pollution vers une autre phase, générant ainsi des déchets secondaires coûteux à gérer. Cette problématique a favorisé le développement des procédés d'oxydation avancée (POA), dont l'efficacité a été démontrée depuis plus de trente ans pour éliminer divers polluants organiques, y compris les composés pharmaceutiques, récemment identifiés comme contaminants émergents. [Escher, (2011)]

Bien qu'ils ne soient pas encore strictement réglementés, ces composés posent de réels risques pour la santé humaine et les écosystèmes, en particulier à travers la pollution de l'eau potable.

Les produits pharmaceutiques (PPs) et leurs métabolites, même à faibles concentrations, constituent une source préoccupante de contamination. Grâce à l'amélioration des méthodes analytiques, leur détection à des concentrations infimes est désormais possible

Les concentrations mesurées dans les eaux de surface, souterraines ou partiellement traitées sont généralement inférieures à 0,1 µg/l, et dans les eaux traitées, souvent inférieures à 0,05 µg/l. Leur présence dépend de facteurs comme le type de produits utilisés, la quantité rejetée et la densité de la population.

Pour une évaluation précise des risques, des données fiables sur les relations dose-effet et les niveaux d'exposition sont nécessaires. Bien que certains effets sur la flore, la faune et la résistance aux antibiotiques aient été identifiés, les études écotoxicologiques et les analyses de risques sanitaires restent limitées [Garric, (2006)] D'où l'importance de recherches approfondies pour mieux comprendre le devenir, le comportement et les effets de ces résidus pharmaceutiques dans l'environnement naturel [Hernando, (2006)].

I.1.2 Classification des médicaments

À l'heure actuelle, il existe un très grand nombre de molécules pharmaceutiques disponibles sur le marché. Le dictionnaire Vidal, qui fait référence dans le domaine, recense plus de 5000 médicaments destinés à un usage humain. Ces substances peuvent être classées selon plusieurs critères, notamment leur catégorie thérapeutique, leur mode d'action, ou encore leur structure chimique.

En fonction de la catégorie thérapeutique, on distingue principalement plusieurs grandes familles de médicaments. Parmi elles figurent :

- ❖ **Les antalgique et antipyrétique, pour** soulager la douleur et faire baisser la fièvre
- ❖ **Les antibiotiques**, qui sont des agents antimicrobiens à action bactéricide
- ❖ **Les analgésiques**, prescrits pour le soulagement de la douleur
- ❖ **Les antidépresseurs**, visant à lutter contre la dépression
- ❖ **Les stéroïdes**, qui sont des hormones aux multiples usages thérapeutiques.

Cette diversité thérapeutique témoigne de la complexité et de l'importance de l'industrie pharmaceutique moderne. En médecine, les médicaments peuvent être classés de différentes façons. L'une des plus courantes est la classification par DCI (dénomination commune

internationale), qui se base sur le ou les principes actifs du médicament. Cette méthode permet d'identifier un médicament dans tous les pays, indépendamment de sa marque commerciale.

Tableau I.1 : groupes thérapeutiques et exemples de traitements.

Antalgique et antipyrétique	Paracétamol
	Aspirine
Anesthésie-Réanimation	Anesthésie topique
	Anesthésiques injectables locaux
Antalgiques et antispasmodiques	Antalgiques sans opiacés
	Opiacés légers
Anti-inflammatoires	Anti-inflammatoires avec stéroïdes
	Anti-inflammatoires sans stéroïdes
Cancérologie-Hématologie	Interférons
	Interleukines
Cardiologie-Angiologie	Médicaments antihypertenseurs
	Dérivés nitrés
Dermatologie	Produits dermocorticoïdes
	Antibactériens pour usage loca

I.1.3 Consommation mondiale et marché

En 2019, le chiffre d'affaires du marché mondial du médicament s'élevait à 1 106 milliards de dollars (soit environ 977 milliards d'euros), affichant une progression de plus de 5 % par rapport à l'année précédente. Les États-Unis dominent largement ce secteur, générant à eux seuls 47,5 % du chiffre d'affaires mondial, loin devant les principaux marchés européens comme l'Allemagne, la France et l'Italie.

Par ailleurs, M. Benabderrahmane a rappelé qu'en 2020, le marché mondial des médicaments avait atteint près de 3 100 milliards de dollars. Il a souligné que le développement de l'industrie pharmaceutique nationale visait non seulement à couvrir plus de 70 % des besoins en médicaments du pays, mais aussi à encourager les exportations, notamment vers l'Afrique, et à établir des partenariats avec les pays leaders dans la production pharmaceutique.

Rappelant que le marché mondial du médicament a atteint en 2020 près de 3,1 trillions USD, M. Benabderrahmane a souligné que le développement du secteur de l'Industrie pharmaceutique dans le pays visait à couvrir une bonne partie des besoins nationaux en matière de médicaments pour atteindre un taux de couverture supérieur à 70%, à s'orienter vers l'exportation particulièrement vers le marché africain et à s'ouvrir sur le partenariat avec les pays pionniers en matière de production de médicaments.

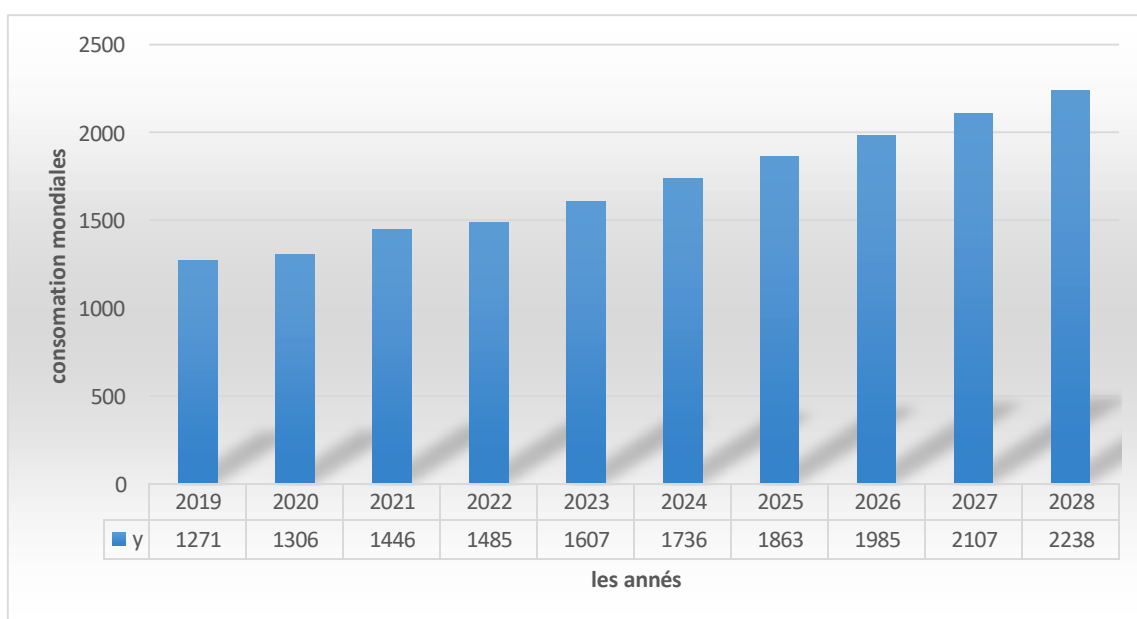


Figure I: prévision des dépenses mondiales en médicaments.

I.1.4 Le marché algérien des produits pharmaceutiques

L'industrie pharmaceutique est l'un des secteurs les plus dynamiques en Algérie. Elle a réussi à réduire la dépendance aux importations, passant de 25 % de production locale en 2008 à 47 % en 2016 [Aboubaker, (2017)] Le marché pharmaceutique algérien est désormais le troisième plus important d'Afrique En 2015, la consommation de médicaments produits localement

atteignait 160 milliards de DA, soit 45 % de la consommation nationale, avec un objectif de couverture de 80 à 90 % des besoins par la production locale

Les parts de marché de la production nationale ont été multipliées par cinq en cinq ans, tandis que les importations ont chuté de 14,5 % [Pharmacie: le marché algérien», 2017] Actuellement, plus de 80 unités industrielles sont en activité, avec 150 autres en cours de réalisation, et une croissance annuelle de 17 à 19 %. Plus de 2,5 milliards d'euros de médicaments ont été produits récemment. Environ 200 unités couvrent 70 % des besoins en médicaments génériques.

Un exemple marquant est celui des laboratoires **Frater-Razes**, qui ont lancé un anticoagulant durant la pandémie de Covid-19, marquant la première production algérienne de médicaments **biosimilaires**, issus d'organismes vivants [Cyril ,2022].

I.1.5 Présence dans l'environnement

Les progrès des technologies analytiques ont permis de détecter les produits pharmaceutiques à de très faibles concentrations dans divers milieux aquatiques, y compris les eaux usées et de surface. La première détection de médicaments dans l'eau a été rapportée par, qui ont identifié de l'acide salicylique et de l'acide clofibrique dans une station d'épuration à Kansas City.

Depuis, de nombreuses études ont confirmé la présence de substances pharmaceutiques appartenant à différentes classes thérapeutiques dans les eaux de surface, souterraines et les effluents, parfois à des concentrations de l'ordre du microgramme par litre ($\mu\text{g/l}$). Toutefois, leur reconnaissance comme contaminants environnementaux n'a pris de l'ampleur qu'après la découverte des effets écotoxiques de certains composés, comme **l'œstradiol**, qui provoque la **féminisation des poissons**. L'étude de a établi un lien entre une faible exposition à l'œstradiol et des modifications biologiques chez les poissons, ce qui a attiré +l'attention des chercheurs et des autorités sur les risques environnementaux associés aux résidus pharmaceutiques.

Depuis lors, les recherches se sont multipliées pour comprendre la répartition et les concentrations de ces polluants dans différents milieux. Les valeurs varient en fonction du type de substance et du site de prélèvement (. **Tableau I.2** dans le texte).

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

Group thérapeutique	Médicaments	Concentrations (µg/L)	Références
Antalgique et antipyrétique	Paracétamol	0,1	Aditya S (2013) Safe medication disposibl :need to senitize undergraduate students.Int Pharm Life sci 4(3) :2475-2480
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole	0,05 – 0,239	[D. Ashton, M.Hilton(2004)]
	Triméthopprime	0,013 – 0,3	[D.W. Kolpin, (2002)]
	Erythomycine	0,1 – 1,7	[D.W. Kolpin(2004)]
Anti inflammatoires	Ibuprofène	0,08-0,22	[D. Bendz (2005)]0
	Diclofénac	0,002-0,069	[S. Weigel(2003)]
Analgésiques	Paracétamol	0,11	[[D.W. Kolpin, (2004)]]
Antidépresseur	Fluoxétine	0,012	[[D.W. Kolpin, (2002)]]

I.1.6 Origine dans l'environnement

Selon le rapport de l'Académie Nationale Française de Pharmacie (2008) les principales sources des produits pharmaceutiques dans l'environnement peuvent être distinguées en deux types :

1- Les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, représentant la voie principale de contamination. On retrouve :

- L'excrétion des médicaments consommés par l'homme et les animaux sous forme inchangée ou sous forme de métabolite par voie urinaire ou digestive - L'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés [Académie nationale de pharmacie (2008)].

2- Les sources ponctuelles qui sont beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique. Parmi eux on cite le rejet des établissements de soins, les eaux résiduares des industries pharmaceutiques et l'élevage. Les principales voies de contamination des eaux par les produits pharmaceutiques sont résumées sur la Figure :

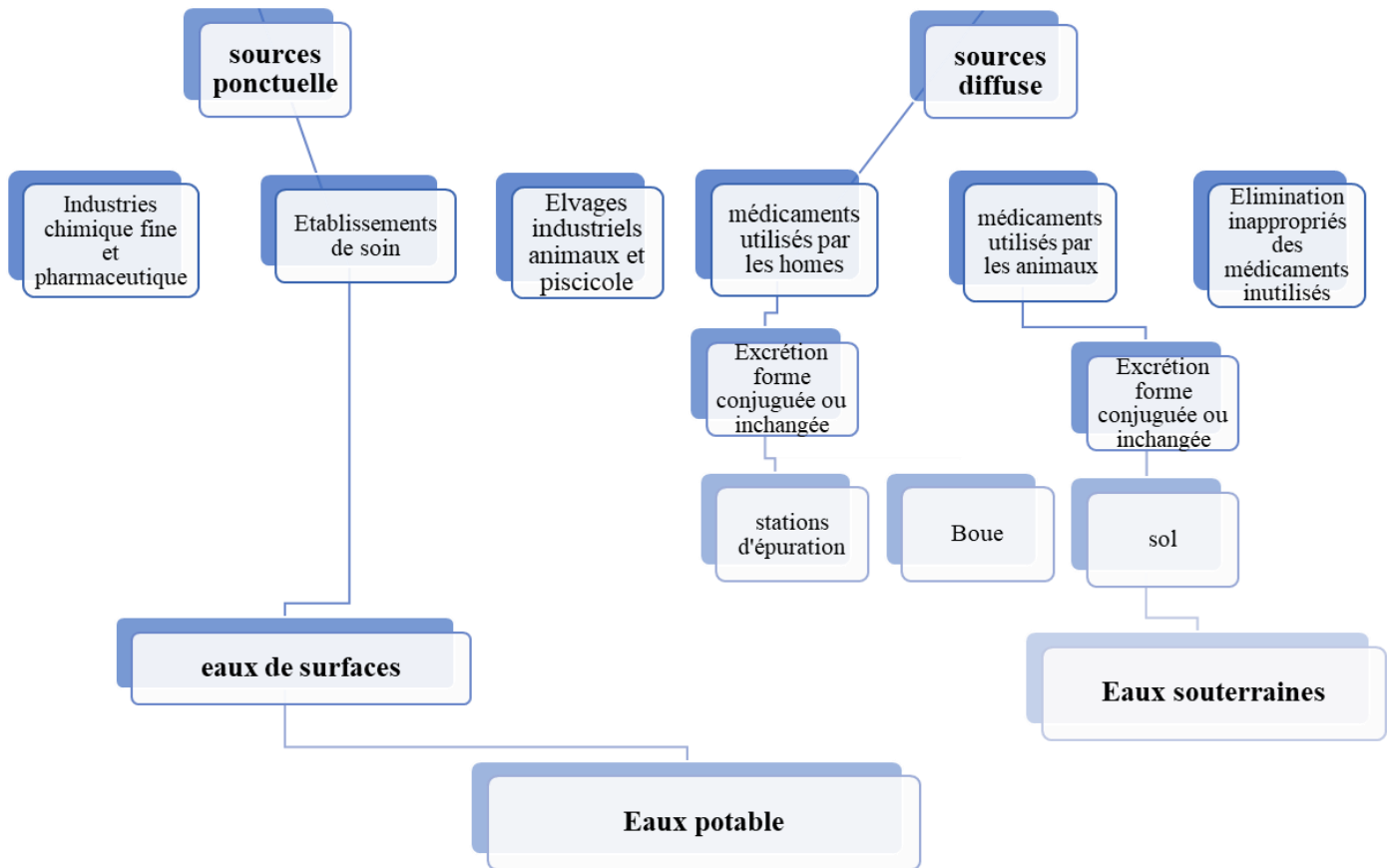


Figure II : sources de la pollution aqueuse par les produits pharmaceutiques (Académie nationale de pharmacie 2008).

I.2. Les antalgiques non opiacés et antipyrétique.

Les antalgiques non opiacés, anciennement appelés « périphériques », forment une large catégorie de médicaments aux structures et mécanismes d'action variés. Le paracétamol en est le principal représentant. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), dont l'aspirine, font également partie de cette classe.

Classés comme antalgiques de palier 1 selon l'OMS, ces médicaments sont utilisés pour soulager les douleurs aiguës ou chroniques liées à un excès de nociception, en particulier lorsqu'elles sont légères à modérées. Le paracétamol, l'aspirine et les AINS possèdent en outre une action antipyrétique. Seuls l'aspirine et les AINS ont des propriétés anti-inflammatoires et anti-agrégantes plaquettaires, ce qui les rend utiles dans le traitement symptomatique des inflammations aiguës ou des pathologies chroniques, notamment rhumatismales.

Très fréquemment utilisés, aussi bien sur prescription qu'en automédication, ces médicaments présentent des profils de sécurité différents. Le paracétamol est mieux toléré sur le plan gastro-digestif que les AINS ou les salicylés. Cependant, en cas de surdosage, il peut entraîner une nécrose hépatique grave, parfois fatale. Les intoxications volontaires massives, en particulier lorsqu'elles sont prises en charge tardivement, restent un enjeu de santé publique majeur.

Tableau I.3 : Caractéristiques pharmacocinétiques des antalgiques non opiacés

Molécule	Demi-vie	Absorption	Distribution
Paracétamol	1,5 à 3 heures. Faible variabilité interindividuelle. Peu influencée par l'insuffisance rénale chronique.	Absorption rapide et quasi totale au niveau de l'intestin grêle.	Faible liaison aux protéines plasmatiques (< 20 %). Bonne diffusion. Traverse la barrière placentaire et passe faiblement dans le lait maternel.
Aspirine	Environ 30 minutes. Demi-vie dose-dépendante, prolongée chez les personnes âgées.	Résorption rapide et complète par l'estomac et l'intestin grêle (≈ 1h).	Large distribution tissulaire. Traverse la barrière foeto-placentaire et passe dans le lait maternel. Liaison aux protéines plasmatiques : 50 à 90 %.
AINS	Très variable selon les molécules (de 2 à 72 heures).	Résorption digestive rapide avec une bonne biodisponibilité (70 à 80 %).	Bonne diffusion tissulaire, notamment dans les zones inflammatoires. Forte liaison aux protéines plasmatiques (60 à 99 %).

I.2.1. Le paracétamol

Histoire et développement du paracétamol

- ✓ **1878** : Synthèse de l'acétylaminophénol par Harmon Northrop Morse.
- ✓ **1893** : Reconnaissance de ses propriétés antipyrétiques et analgésiques par J. Von Mering.
- ✓ **1930** : Commercialisation sous le nom de paracétamol.
- ✓ **Vers 1950** : Redécouverte comme métabolite actif de la phénacétine et de l'acétanilide.
- ✓ **1955 (États-Unis) et 1957 (France)** : Obtention de l'AMM.

Associations thérapeutiques fréquentes du paracétamol

Le paracétamol est souvent utilisé en combinaison avec d'autres substances pour renforcer l'efficacité tout en limitant les effets indésirables :

- **Analgésiques morphiniques** : codéine, morphine, buprénorphine, etc.
- **Corticostéroïdes** : prednisone, dexaméthasone, etc.
- **AINS** (acides phénylcétiques) : kétoprofène, diclofénac, naproxène, etc.
- **Antémétiques** : métopimazine, dompéridone, métoclopramide.
- **Antiépileptiques** : valproate de sodium, carbamazépine, etc.

- **Antidépresseurs tricycliques** : amitriptyline, imipramine, etc. [Antoine,2005].

➤ **Structure et propriétés physico-chimiques :**

Le paracétamol a été synthétisé pour la première fois par Harmon Northrop Morse par réduction du para-nitrophénol à l'étain en milieu acétique. Le produit obtenu, le N-acétyl-paranitrophénol (NAPAP), est un dérivé de l'anilide, possédant un noyau benzénique substitué en position para par un groupement hydroxyle et un groupement amide. Il présente des propriétés antipyrétiques et analgésiques.

Dépourvu de carbone asymétrique, il ne montre pas de stéréo-isomérisation. Sa structure permet une mésomérisation stabilisante impliquant oxygène, azote et cycle aromatique, ce qui augmente l'acidité du groupement hydroxyle. Le cycle, activé par deux groupements donneurs, est très réactif aux substitutions électrophiles. Nommé « paracétamol » selon la DCI, il est aussi connu comme « acetaminophen » aux États-Unis.

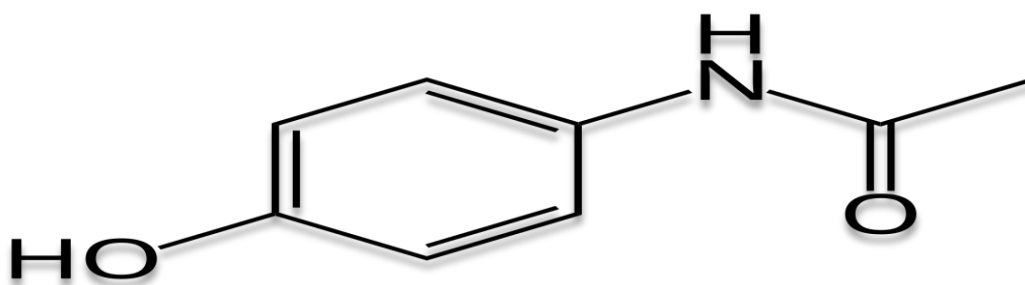


Figure III : formule chimique de paracétamol.

Tableau I.4 : Données physico-chimiques du paracétamol (Pharmacopée Française 10^{ème} édition. Monographie : Paracétamol).

Propriété	Détail
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂
Masse molaire	151,2 g/mol
Point de fusion	168-172 °C
Solubilité dans l'eau	Assez soluble
Solubilité dans l'alcool	Facilement soluble
Solubilité dans l'éther et le chloroforme	Très peu soluble
Absorption UV (en éthanol)	Maximum à 240 nm
Stabilité	Stable en solution aqueuse et à l'état sec, sauf en milieu très alcalin
Durée de conservation	5 ans dans des conditions normales (15°C)

➤ **Élimination**

L'élimination du paracétamol se fait principalement par voie urinaire, avec environ 90 % de la dose ingérée éliminée par les reins en 24 heures, principalement sous forme de glycuconjugué et sulfoconjugué. Moins de 5 % de la dose est éliminée sous forme inchangée. La demi-vie d'élimination est d'environ 2 heures [Prescott, 2003].

En cas d'insuffisance rénale, la demi-vie des métabolites conjugués augmente, tandis que celle du paracétamol reste inchangée. L'excrétion du paracétamol est surtout urinaire, avec une clairance rénale moyenne de 13 ml/min chez les sujets sains prenant 20 mg/kg. La clairance rénale augmente avec la vitesse du flux urinaire, mais elle ne dépend pas du pH urinaire.

➤ **Toxicité**

Le paracétamol est globalement sûr aux doses recommandées, sans effets **cancérogène, mutagène ni tératogène** avérés chez l'humain. Toutefois, plusieurs aspects de sa toxicité sont étudiés en cas de **surdosage**.

- **Toxicité hépatique**

La toxicité hépatique du paracétamol, liée à l'accumulation du NAPQI en cas de surdosage, peut entraîner une cytolys hépatique grave, voire le coma ou la mort. Elle évolue en plusieurs phases cliniques et touche particulièrement les personnes en jeûne, malnutries ou atteintes de maladies hépatiques. La N-acétylcystéine est l'antidote, mais une greffe hépatique peut être nécessaire. Avec environ 500 décès annuels aux États-Unis, il s'agit de l'intoxication médicamenteuse la plus fréquente [Moling, 2006].

- **Toxicité rénale**

La néphrotoxicité du paracétamol est rare en usage normal, mais à fortes doses, elle peut provoquer une **nécrose rénale**. Cette toxicité implique le **NAPQI** et possiblement le **4-aminophénol**, un métabolite connu pour ses effets néphrotoxiques. Elle se traduit notamment par une **diminution du taux de glutathion au niveau rénal**, ce qui contribue aux lésions observées [Daly, 2008].

II. Procédés de traitement des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques

II.1. Introduction

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, via l'élimination dans les toilettes.

Ces eaux usées contaminées sont amenées par le réseau d'assainissement aux stations d'épuration où ces effluents 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 s'est 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 trois 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.

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. En effet, grâce à une meilleure sensibilité des méthodes analytiques permettant de mesurer de très faibles concentrations, un certain nombre de chercheurs ont pu détecter des traces de produits pharmaceutiques dans les eaux usées, dans différentes sources d'eau et parfois même dans l'eau potable.

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 [Garic et al., (2006)].

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, (2004)]. Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques (Tableau I.5).

Tableau I.5 : 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 faible pH, 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) [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, comme illustré dans la réaction (I.9) [Rozasa et al., (2010) ; Sires et al., (2007)] :



Si il n'existe pas d'interaction 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 comme présente l'équation (I.9) [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.13) à (I.17) [Cornell et Schwertmann, (2003)]. (Fe^{2+} et Fe^{3+} représentent les espèces Fe^{2+}/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.18)), qui réagit ensuite avec H_2O_2 générant des radicaux $\bullet OH$ à la surface des particules (Eq. (I.19)).



Dans le procédé Fenton hétérogène, les sels de fer sont adsorbés sur la surface des catalyseurs supportés et dans un milieu aqueux approprié; les réactions de réduction-oxydation entre $Fe(II)/Fe(III)$ ont lieu en présence de peroxyde d'hydrogène qui favorise la formation de composants réactifs tels que les radicaux ($\bullet OH$) et hydroperoxyle ($HO_2\bullet$). 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 Fe(III)/Fe(II) formé à la surface du support peut réagir avec H_2O_2 permettant ainsi aux ions 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 [Zhang, 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) ; Huang et al., (2001) ; 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) ; Huang et al., (2001)]. 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) ; Cabisco et al., (2000) ; Cornell et Schwertmann, (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 [[Panas 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 $(C_2O_4)^{\bullet-}$ [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-Fe-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 Fe-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 Fe-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 H_2O_2 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 ($-\text{FeOOH}$), l'hématite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), la lépidocrocite ($-\text{FeOOH}$), la schwertmannite ($(\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O})$) et 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 de ROS 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 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et les oxyhydroxydes ferriques tels que la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la ferrihydrite ($5\text{FeOOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$).
- 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.

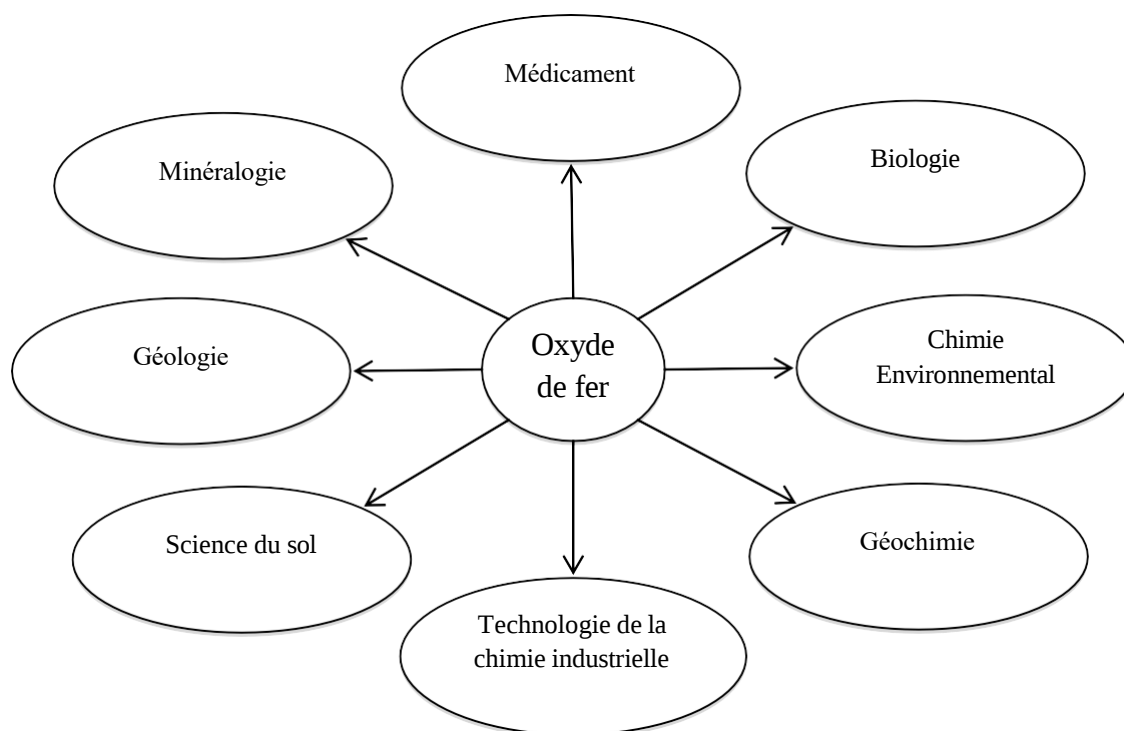


Figure IV: Les différents domaines d'application des oxydes de Fe [Cornell et Schwertmann, (2003)].

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. 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,

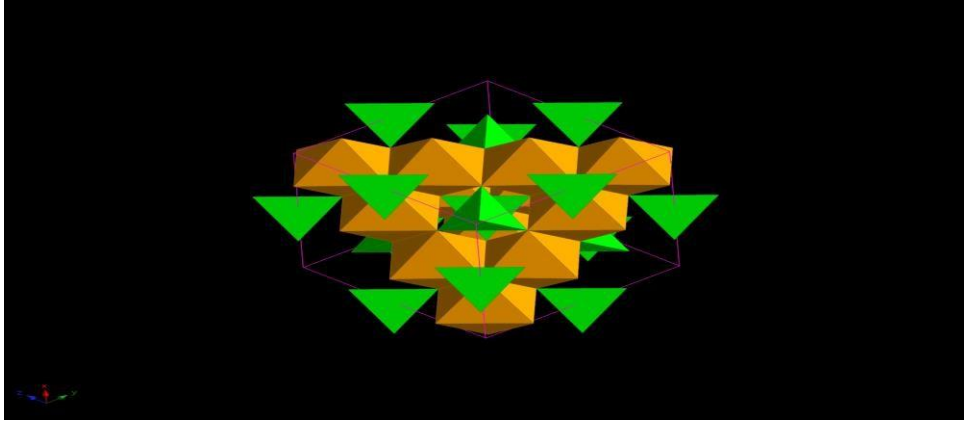


Figure V: Structure spinelle inverse de la magnétite. Les ions Fe(II) occupent une partie des sites octaédriques symbolisés en jaune et les ions Fe(III) sont dans les sites octaédriques en jaune et tétraédriques en vert.

Lors de son oxydation, la magnétite se transforme généralement en maghémite (γ -Fe₂O₃). 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 peut 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.21) [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 [Tamaura 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 MGN 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, 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 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)].

III. Recherches antérieures sur l'utilisation des différents procédés de Fenton

Dans cette partie, un résumé des travaux antérieurs qui s'intéressent à la dégradation des produits pharmaceutique, 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.

Lan et al. (2011) ont étudié la photodégradation hétérogène du pentachlorophénol (PCP) dans les systèmes goethite (α -FeOOH) et hématite (α -Fe₂O₃) avec oxalate sous illumination UVA. 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 ($C_{0\text{ ox}}$) 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 $C_{0\text{ ox}} \geq 1,2$ 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 plus vigoureusement 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. De plus, la formation de H₂O₂ au cours de la photoréaction a été étudiée pour explorer sa relation avec l'efficacité de la photodégradation.

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 (α -Fe₂O₃) et de goethite (α -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 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, l'adsorption du PCP et de l'acide oxalique sur les oxydes de fer à différentes valeurs de pH ont été recherchées.

La présence d'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 α -FeOOH, α -Fe₂O₃ 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 H₂O₂ au cours du processus de photodégradation ont montré qu'un pH bas favorisait la génération de H₂O₂.

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 $\bullet$ OH, et qu'aux valeurs de pH initiales de 5,0 et 7,0, un mécanisme de photolyse directe était dominant.

Pouran et Raman, (2014) ont passé en revue la substitution du fer dans un oxyde de fer par d'autres métaux de transition dans le but d'améliorer les propriétés de l'oxyde de fer vers des performances plus élevées pour la dégradation des contaminants. Plusieurs études ont rapporté une amélioration des performances résultant de cette substitution basée sur deux mécanismes possibles. Le premier est la conjugaison de paires redox d'espèces de fer et d'ions actifs importés dans le cycle de production de radicaux hydroxyles.

Deuxièmement : la génération de lacunes d'oxygène en tant que sites actifs à la surface du catalyseur via des ajustements pour des substitutions de charge inégales. Cette classe de catalyseurs devrait fonctionner efficacement pour le traitement de diverses eaux usées récalcitrantes à l'aide du système d'oxydation Fenton. Par la suite, la stabilité du catalyseur produit doit être examinée dans diverses conditions expérimentales pour prévenir les effets néfastes des métaux de transition sur l'environnement récepteur.

Dans un travail réalisé par Zhoua, et al., (2014), un nouveau système sonophotochimique de type Fenton a été étudié pour la dégradation de l'antibiotique Sulfaméthazine (SMZ). En présence d'acide oxalique (Ox), le système hétérogène catalysé par Fe₃O₄ (US/UV/ Fe₃O₄/Ox) pourrait induire une génération in situ de H₂O₂ 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, a été obtenue 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/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ox}$ 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 espèces réactives de l'oxygène (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 $\bullet\text{OH}$ serait la principale voie de décomposition du SMZ. Le pH de la solution et le rapport $[\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ox}]$ étaient les deux facteurs les plus importants pour la dégradation de la SMZ. Les tests répétés de dégradation SMZ par le système US/UV/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ox}$ ont également suggéré que Fe_3O_4 était un catalyseur favorable pour l'application des systèmes 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 ($-\text{FeOOH}$), 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.

[Paiva, et al. \(2018\)](#) ont évalué la dégradation simultanée des produits pharmaceutiques Gemfibrozil, Hydrochlorothiazide et Naproxène par des processus de photo-Fenton 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 2,6 et 2,0 mg L⁻¹ de H₂O₂. 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 mis 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.

Dong et ses collaborateurs (2019). La génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) dans le système UVA/FeIII-NTA/H₂O₂ 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 H₂O₂) sur les concentrations de $\bullet\text{OH}$ 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/ H₂O₂ 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 H₂O₂, 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.

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' $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{•OOH}$ et •OH 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+} -Ox. 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-Ox. 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.

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.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes de l'ensemble des deux systèmes étudiés (le système photo-Fenton hétérogène (PAR/Magnétite/H₂O₂) et le système de photo-Fenton hétérogène oxalate (PAR/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 Paracétamol (PAR, formule moléculaire C₈H₉NO₂ M_M=287,398 g mol⁻¹) a été obtenu auprès d'une société de production pharmaceutique en Algérie. La structure de la Paracétamol est représentée sur la **figure II.1**

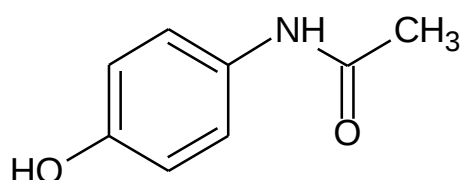


Figure II.1 : Structure moléculaire de de Paracétamol (PAR).

I.2. Réactifs, additifs et solvants

Les nanoparticules de magnétite (MGN) d'oxyde de fer Fe₃O₄ ont été fournies par Sigma-Aldrich.

Produit	Formule	Pureté (≥ %)	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_6H_6	99 %	Prolabo
Acétonitrile (pour HPLC)	C_2H_3N	99 %	Carlo Erba
Acide sulfurique	H_2SO_4	99%	Merck
Chlorure de sodium	$NaCl$	99,5%	Labosi
Bicarbonate de sodium	$NaHCO_3$	99%	Prolabo
Bichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	99%	Prolabo
Sulfate de mercure	$HgSO_4$	99%	Sigma Aldrich
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4	99%	Sigma Aldrich
1,10-phénantroline	$C_{12}H_8N_2$	99%	Fluka
Acide phosphorique	H_3PO_4	75 %	Merck
Acétate de sodium	CH_3COONa	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 PAR a été quantifiée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) système Shimadzu LC-20C fonctionnant en mode isocratique, équipée d'une colonne Supelco HC-C18 (5 μ m, 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 μ m.



Figure II.2: HPLC Shimadzu LC 20.

II.2.2. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé 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.

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



Figure II.3 : Spectrophotomètre UV/Visible type « JENWEY ».

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 (H_2SO_4) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

II.2.4. Radiomètre

Les flux lumineux émis par les lampes équipant les différents réacteurs ont été mesurés par un radiomètre (VLX 3W) équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Les longueurs d'ondes correspondant au maximum d'intensité des différents types de lampes :

- 254 nm pour les lampes UV-C
- 365 nm pour les lampes UV-A

La largeur spectrale de la bande de détection de chaque 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, deux, trois ou quatre lampes de 125 W types Philips HPW 125, entouré d'un miroir cylindrique et placé sur une plaque d'agitation (Figure II.4). Ces lampes sont des lampes 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 : 3hotte à flux laminaire verticale de type Angelantoni STERIL-GEMINI

Le même dispositif a été utilisé dans l'étude du phénomène d'adsorption, sauf que dans ce cas, les lampes UV sont omises.

III. Techniques expérimentales

III.1. Préparation des solutions aqueuses de PAR

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (Millipore). Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type «HANNA, HI 8521». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH = 4, 7 et 10. Les solutions mères de PAR ont été préparées en grande quantité et renouvelées chaque mois.

✓ **Solution mère du Paracétamol (100 mg L^{-1}):**

Une solution mère de Paracétamol de concentration égale à 100 mg L^{-1} a été préparée à partir de la dissolution de 0,001 mg de la poudre du paracétamol dans 100 mL de l'eau ultra pure

On dispose donc d'une solution aqueuse de PAR de concentration massique $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($6,61 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Des solutions filles de PAR 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^{-1} M):**

0,63 g de l'acide oxalique a été diluée 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} M) :**

0,196 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été dilué 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 H_2O_2 (1 M) :**

0,0458 mL du peroxyde d'hydrogène a été diluée 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 a été diluée 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

✓ **Variation de la valeur du pH initial :**

Le pH initial de la solution aqueuse de paracétamol est modifié, en vue de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation de la solution, par addition de quelques gouttes de H_2SO_4 ou de NaOH . Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA HI 8521.

✓ **Synthèse des nanoparticules de Fe_3O_4 (magnétite)**

Procédure expérimentale :

1. Préparation de la solution réactionnelle :

Dissoudre 20 mg de FeCl_3 et 40 mg de FeSO_4 dans une quantité déterminée de DMSO, selon un protocole de solubilisation préalable. Mélanger le tout à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à homogénéisation complète.

2. Ajustement du pH :

Ajouter progressivement des gouttes d'une solution tampon basique jusqu'à atteindre un pH = 10. Le changement de pH permet la précipitation des ions ferreux et ferriques sous forme d'oxydes.

3. Réaction thermique :

Chauffer le mélange à 40 °C pendant 30 minutes tout en maintenant l'agitation.

4. Filtration et séchage :

Filtrer le précipité formé à l'aide d'une filtration sous vide ou sur papier filtre. Sécher le solide obtenu à une température de 80 °C jusqu'à élimination complète du solvant.

Résultat attendu :

On obtient des nanoparticules de Fe_3O_4 (magnétite) sous forme de poudre noire, prêtes à être caractérisées (par UV-Vis, DRX, MET, etc.).



Figure II.5 nanoparticules de Fe_3O_4 (magnétite) sous forme de poudre noire

III.2.1. Etude d'adsorption

L'étude d'adsorption du PAR sur le MGN 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 PAR ($V = 100$ 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 le papier filtre.

Après les séparations par centrifugeuse, les concentrations en PAR sont analysées par HPLC à 247 nm.

III.2.2. Milieu homogène

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse de paracétamol 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 PAR est décrit ci-dessous. Une solution aqueuse du PAR est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en générale 100 mg L^{-1} . Un volume de 100 mL de la solution du PAR à une concentration 10 mg L^{-1} est introduit dans le réacteur et introduit aussi une concentration par mol L^{-1} de (H_2O_2 et Fe^{2+}) pour l'étude de la photolyse à 365 nm.

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 semi-conducteur sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0,45 μm).

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) sont utilisées pour le suivi de la minéralisation totale de la solution aqueuse du PAR. Le dosage de Fe(II) et H_2O_2 nécessite la méthode spectrophotométrique.

IV.1. Spectre UV-Visible du PAR

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible sont généralement enregistrés à l'aide des spectrophotomètres qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde des radiations incidentes.

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse du paracétamol ($6,61 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à pH libre = 5,68 présente une bande d'absorption caractéristiques principales (figure II.6); la bande située à 247 nm

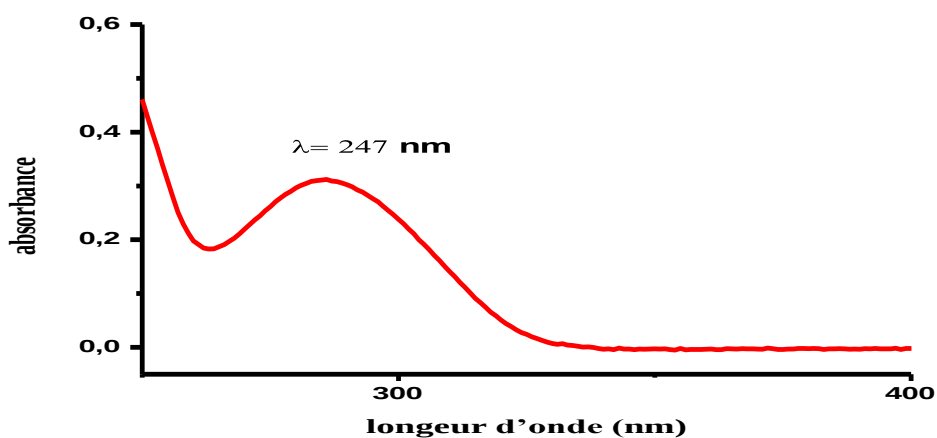


Figure II.6 : Spectre UV-Visible du paracétamol ($6,61 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) en solution aqueuse à pH libre.

IV.2. Mesure de la concentration du PAR en solution

La détermination de la concentration de PAR est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine de l'UV, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

La longueur d'onde du maximum d'absorption (Figure II.7) sont 247 nm L'étalonnage a été réalisé, On a préparé une solution mère de paracétamol 100 mg L⁻¹ à partir de dissolution 0,001 mg dans 100 mL d'eau ultra pure et après on a préparé des solutions filles a différent concentration de 2 à 40 mg L⁻¹ à pH naturel, les courbes d'étalonnage sont données par la figure (II.7).

Tableau (II.2) : différent concentration de PAR a la longueur d'onde : 247 nm

C (mg L ⁻¹)	0	2	6	8	10	20	30	40
DO ₂₄₇ Absorbances	0	0,0569	0,1783	0,2449	0,3108	0,6269	0,9431	1,2957

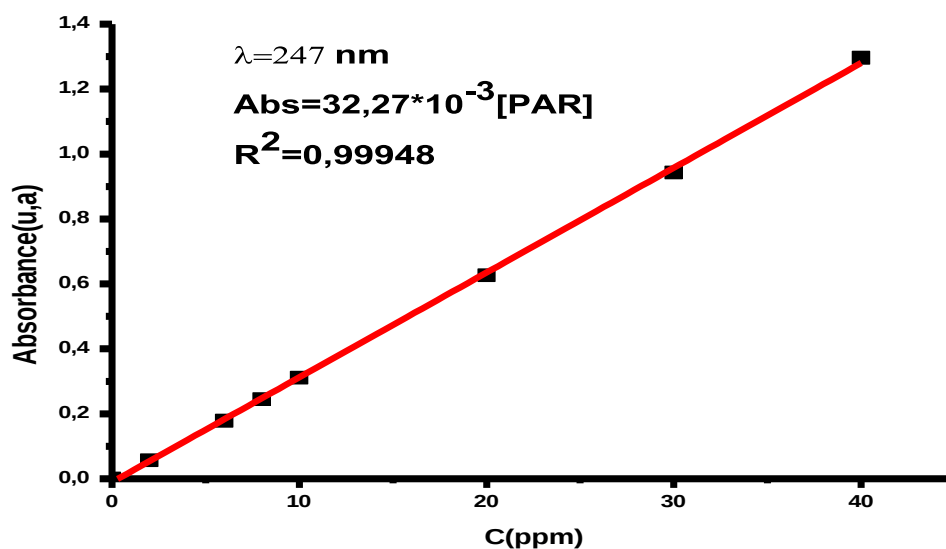


Figure (II.7) : Courbes d'étalonnage de paracétamol obtenues par spectrophotométrie UV-Visible : ([PAR]₀= 2 - 40 mg L⁻¹).

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

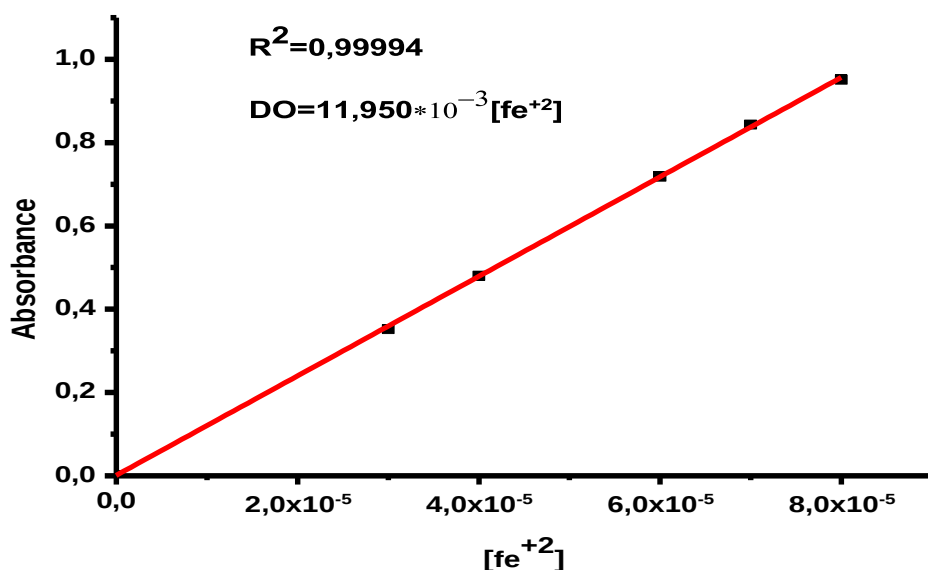


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Fe(II).

IV.4. Dosage du peroxyde d'hydrogène

La méthode est basée sur la formation d'un complexe par réaction de H_2O_2 avec une solution concentrée d'Oxysulfate de titane (TiOSO_4), le complexe formé ($\text{Ti-H}_2\text{O}_2$) est de couleur Jaune, sa formation est immédiate et il reste stable plusieurs heures, 2 mL d'une solution acide de chlorure de titane TiCl_4 et 2 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 sont ajouté 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 $\varepsilon_{410} = 582,53 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure II.9. La concentration de H_2O_2 est calculée par la relation suivante :

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

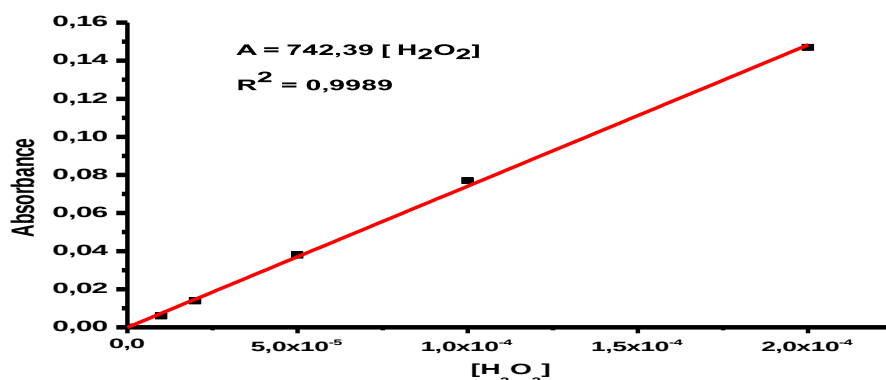


Figure II.9 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de H_2O_2 .

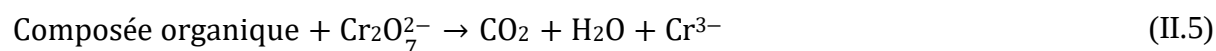
IV.5. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

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 colorant 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 colorant, lors du procédé photocatalytique. Après filtration à travers des microfiltres (Millipore de diamètre égale à $0,45\mu\text{m}$), 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.10 : appareillage utilisé pour la DCO (WTW, CR3200).

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),
- 0,1g de sulfate de mercure
- 2 mL d'échantillon prélevé de chacune des solutions préparées préalablement (ou d'eau distille pour le blanc).
- 1 mL de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Après fermeture hermétique et homogénéisation, placer les tubes dans un bloc chauffant de modèle WTW, CR3200 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.11.

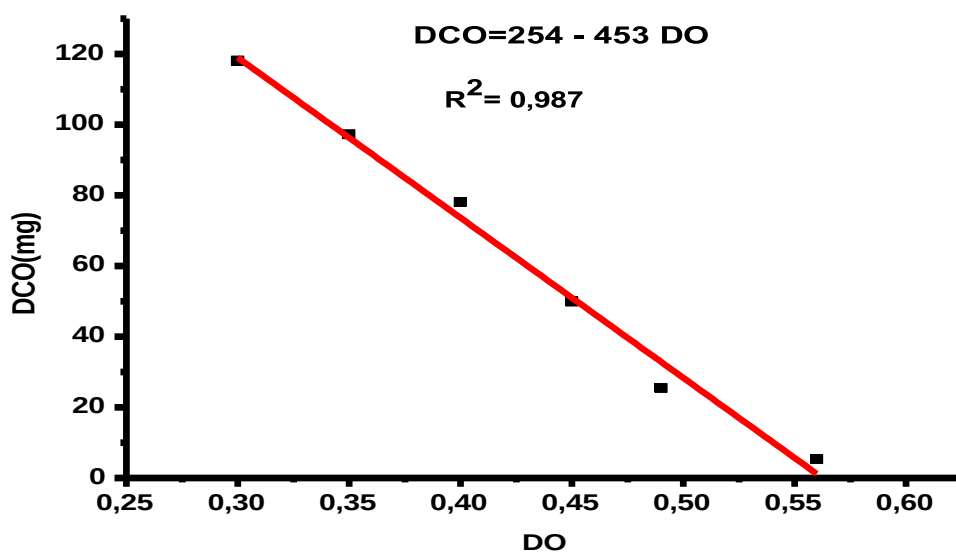
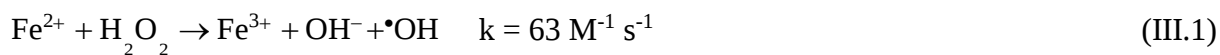


Figure II.11 : Droites étalonnage de la DCO.

Chapitre III :
Le processus de photo-Fenton
hétérogène

I. Introduction

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, comme le montre l'Eq. (III.1) [W.G. Barb, J.H. Baxendale 1951].



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, à des eaux chargées en produit pharmaceutique (paracétamol (PAR)). Les points suivants seront élaborés dans cette partie :

- Les expériences préliminaires pour évaluer la part de la photolyse directe seul et de l'adsorption du PAR sur la surface du catalyseur MGN dans la réaction photocatalytique.
- Evaluation de la dégradation du PAR par le procédé photo-fenton hétérogène: MGN/ H_2O_2 /UV
- Estimation de la minéralisation du PAR par le procédé photo-fenton hétérogène en utilisant les méthodes du 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 PAR, le pH du milieu, la concentration de H_2O_2 , la présence des ions 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 PAR dans nos conditions expérimentales.

II.1. Expériences préliminaires

II.1.1. Photolyse directe du PAR 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 (Paracétamol (PAR)) 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). Cette étude a été réalisée sur une solution de PAR à une concentration initiale de 10 mg L^{-1} à pH acide ($\text{pH} = 3$), 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 $[\text{PAR}_t]/[\text{PAR}_0]$ en fonction du temps d'irradiation.

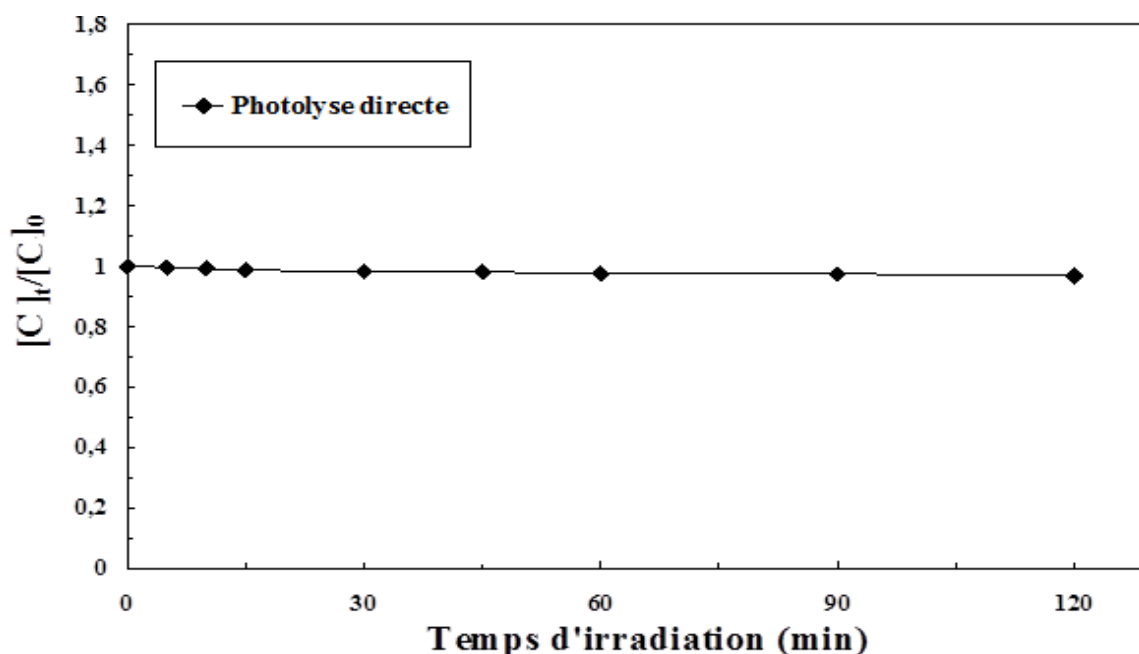


Figure III.1 : Cinétique de disparition de PAR (10 mg L^{-1}) par photolyse directe sous l'irradiation UV. $[\text{PAR}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du PAR 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 PAR, une solution de PAR 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 $[\text{PAR}_t]/[\text{PAR}_0]$ en fonction du temps d'irradiation.

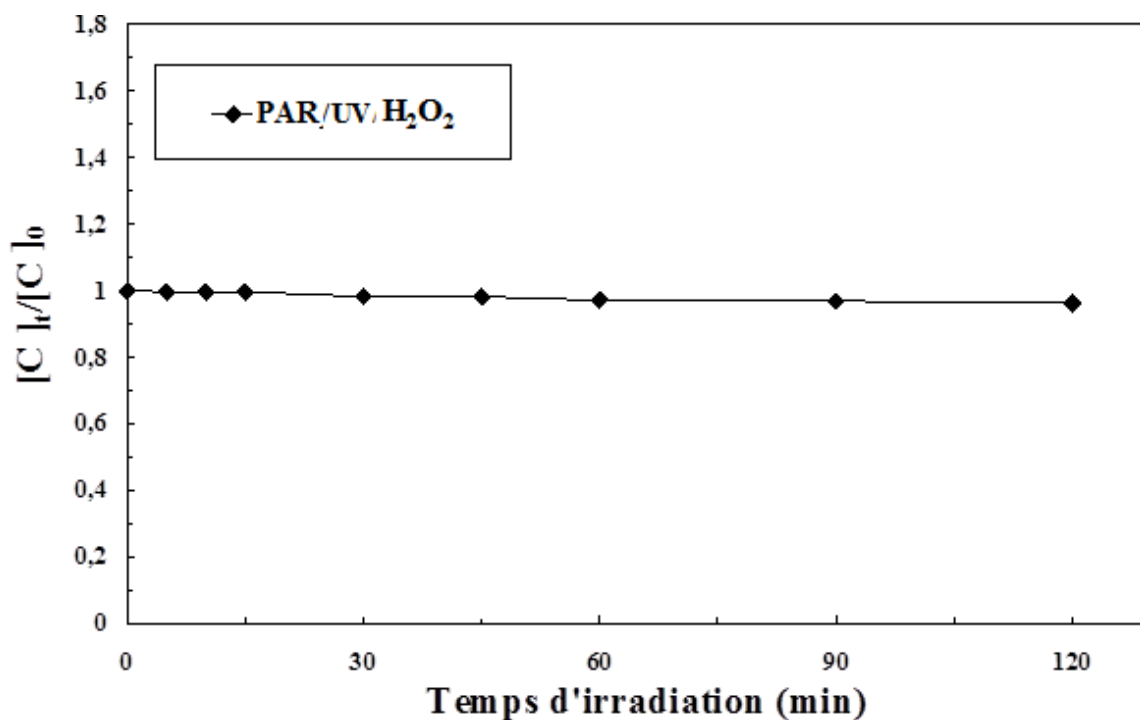


Figure III.2 : Dégradation de PAR par le processus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. ($[\text{PAR}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,03$, $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ et $T = 20^\circ\text{C}$).

Comme prévu, la figure III.2 montre que la dégradation du PAR 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 PAR dans le milieu réactionnel est due uniquement à l'absorption directe des rayonnements UV.

II.1.2. Equilibre d'adsorption du PAR sur la surface de magnétite

L'étape initiale qui précède 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 paracétamol par les procédés choisis, et pour s'assurer que la diminution de la concentration de PAR 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 PAR sur le catalyseur MGN. La figure III.3 montre l'évolution de la quantité adsorbée du PAR (à 10 mg L^{-1}), sur la surface du catalyseur MGN à une teneur de 1 g L^{-1} , à $\text{pH} = 6,34$ et à une température de 20°C .

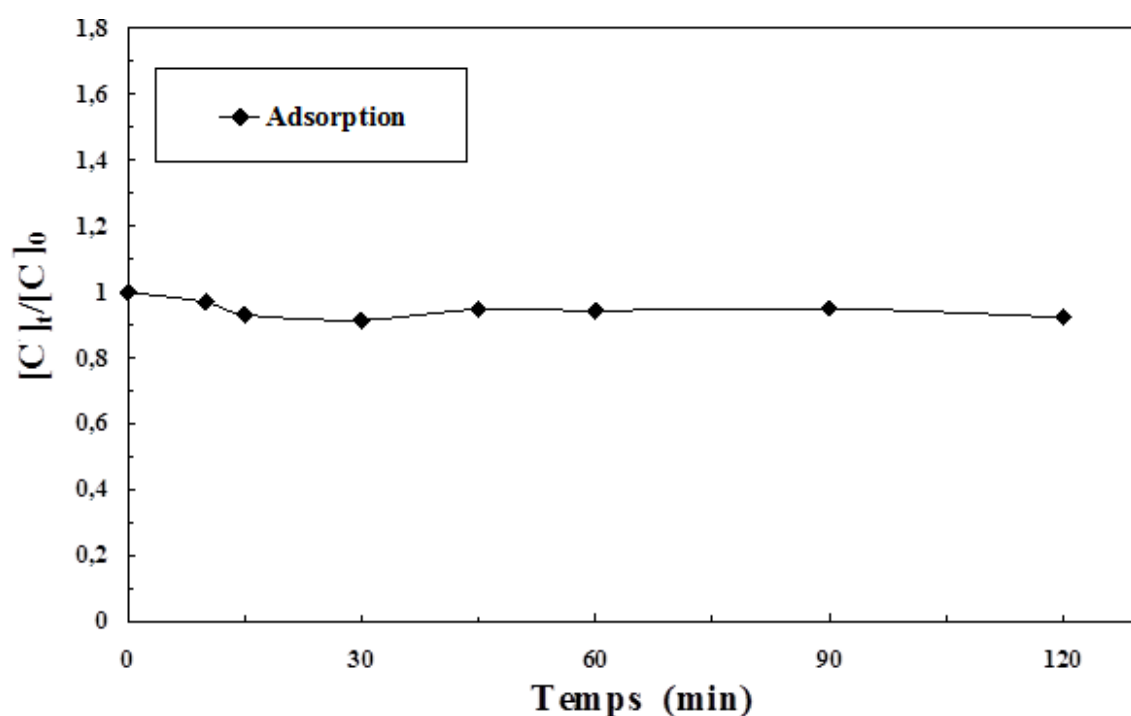


Figure III.3 : Cinétique d'adsorption de paracétamol (10 mg L^{-1}) sur la surface de MGN (1 g L^{-1}) à $\text{pH} = 6,34$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

La figure III.3 montre que l'adsorption du PAR sur la surface de MGN provoque une légère diminution de la concentration du substrat en solution. Le taux d'adsorption du PAR 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.

Puisque l'abattement de la concentration du PAR 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 PAR sur la surface du MGN.

II.2. Dégradation du PAR 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 Paracétamol (PAR) par la réaction de photo-Fenton s'effectue dans un régime photo catalytique prédominant.

L'objectif de cette partie de travail est de quantifier le rendement d'élimination de PAR 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 par l'énergie UV sur la dégradation du PAR, une solution de PAR 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 $[\text{PAR}_t]/[\text{PAR}_0]$ en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction de photo-Fenton hétérogène.

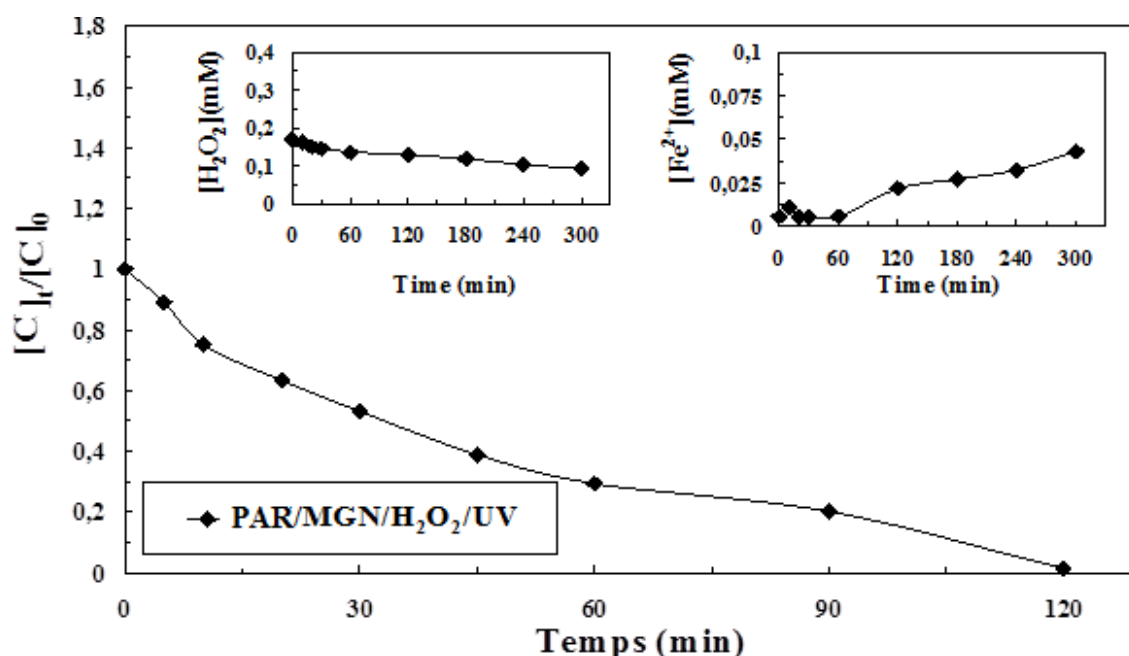
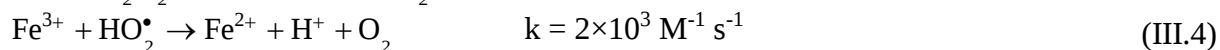
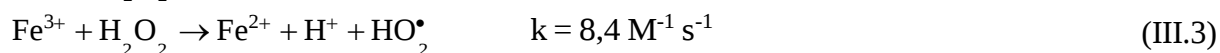


Figure III.4 : Evolution de la concentration de PAR en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction de photo-Fenton hétérogène. **Insertion 1:** Évaluation de la décomposition de H_2O_2 par des procédés UV / MGN / H_2O_2 . **Insertion 2:** Évaluation de la formation de Fe^{2+} par les procédés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

On remarque une diminution progressive de la concentration de PAR 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 Fe(II) au cours du temps de la réaction (insertion dans la Figure III.4). La quantité de Fe(II) formé après 60 min de temps de réaction s'est révélée être négligeable ($0,3 \text{ mmol L}^{-1}$). D'autre part, les concentrations de H_2O_2 ajoutées dans le système diminuent légèrement en fonction du temps d'irradiation lors de la dégradation de la PAR, 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.

La réaction de photo-Fenton hétérogène est basée sur la génération d'un radical hydroxyle oxydant ($\bullet\text{OH}$), très réactive et non sélective, en solution aqueuse par réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions de fer, comme indiqué dans les Eqs. (III.2)–(III.4) [Barb et al., (1951) ; Walling et Goosen, (1973)].



La magnétite (Fe_3O_4) est le seul oxyde pur contenant à la fois des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui selon les Eqs. (III.2) et (III.4) devraient 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 $\bullet\text{OH}$ [Copper et DeGraff, (1972) ; Sedlak et Hoigne, (1993)].

Pour décrire les cinétiques de dégradation du produit pharmaceutique étudié, le PAR, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature. 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.5):

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{app}} C \quad (\text{III.5})$$

où

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

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

C: Concentration en solution du PAR (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:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (\text{III.6})$$

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 PAR 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.5.

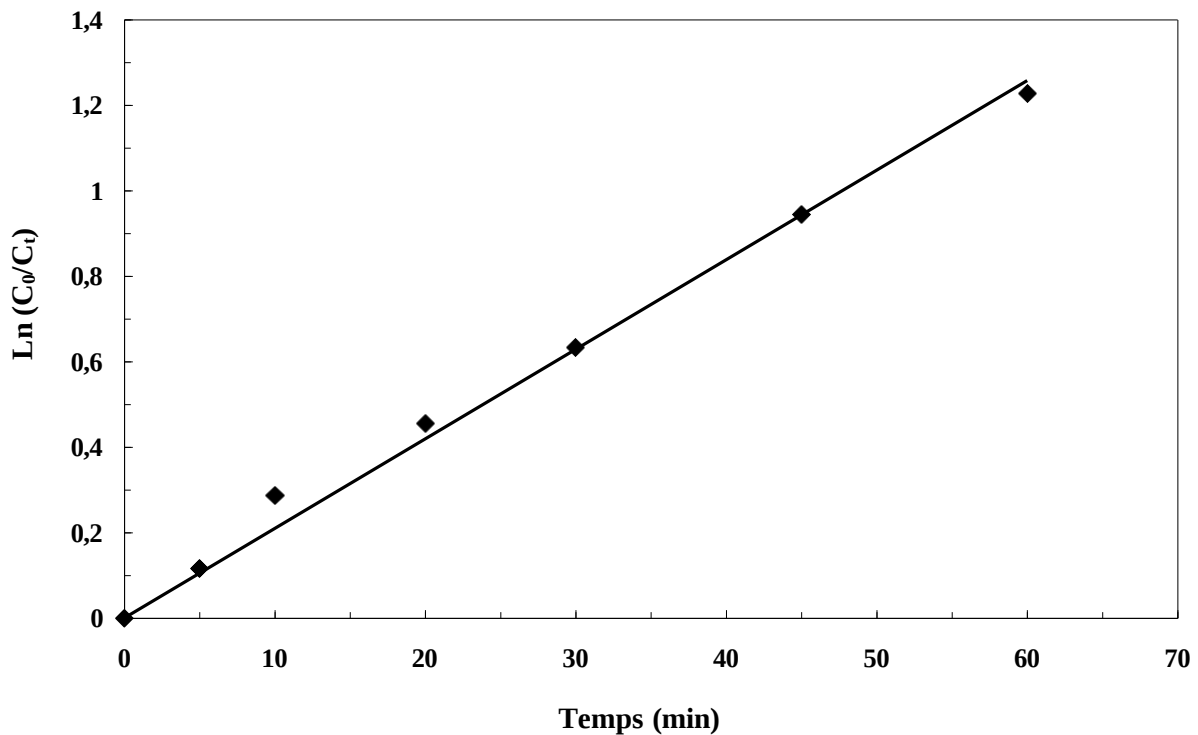


Figure III.5 : Evolution de la concentration de PAR en fonction du temps d'irradiation au cours de la réaction de photo-Fenton hétérogène. Insertion : Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation :

$[\text{PAR}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 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 PAR par le procédé photo-Fenton suit en effet une cinétique du pseudo premier ordre avec une constante de vitesse (k_{app}) égale à $0,021 \text{ min}^{-1}$.

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 paracétamol (PAR) en présence d'une suspension de Magnétite (Fe_3O_4), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la vitesse de dégradation du paracétamol (PAR) par ce procédé. Les paramètres sont la concentration du catalyseur, la concentration initiale du PAR, le pH de la solution, la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), la présence des sels inorganiques (NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3) et l'ajout de l'isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$).

III.1. Influence de la concentration du catalyseur

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 [B, Sulzberger et H, Laubscher 1995], [A, T, Stone 1987].

Selon la littérature [Maury (2014)], lorsque la lampe d'irradiation UV est immergée dans le réacteur, la concentration optimale en catalyseur peut être relativement grande (environ plusieurs grammes par litre de solution ($1 - 8 \text{ g L}^{-1}$)). Cependant, dans le cas où la lampe est placée à l'extérieur du réacteur, la concentration en catalyseur appropriée est généralement trouvée à $1 \text{ à } 2 \text{ g L}^{-1}$.

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 [Badaoui (2018), belayachi (2016)].

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 $0,5 \text{ g L}^{-1}$ et 2 g L^{-1} en gardant par ailleurs les mêmes conditions expérimentales, les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure (III.7).

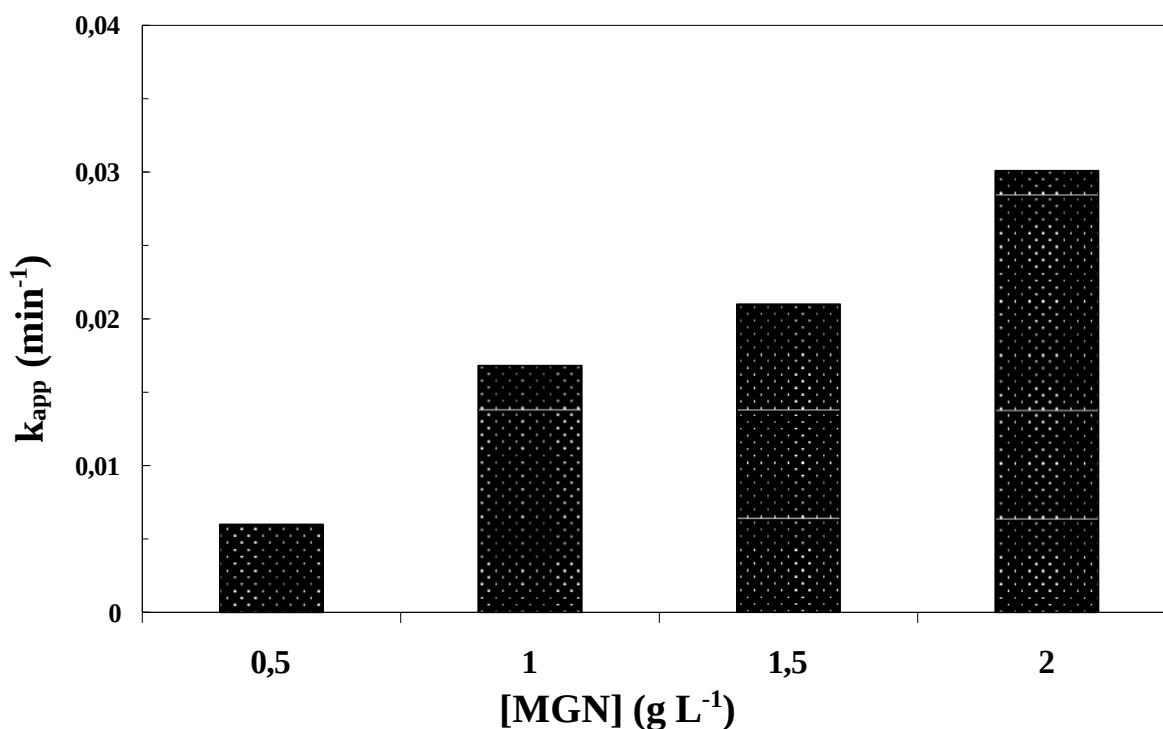


Figure III.7 : Influence de la concentration du MGN sur la réaction de dégradation du PAR par photo-Fenton hétérogène. (10 mg L⁻¹), [H₂O₂]=10⁻³ mol L⁻¹, pH= 3±0,2 et T= 20±1°C.

On peut voir que l'augmentation de la concentration de MGN a entraîné une augmentation de la constante de vitesse de dégradation du PAR 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)].

III.2. Influence de la concentration initiale du PAR

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 PAR plutôt que par la surface du MGN, il est clair que l'efficacité du photo-Fenton hétérogène dépend de la concentration du PAR.

L'étude des cinétiques de réaction photo-Fenton hétérogène du PAR en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales du PAR de 10 à 40 mg L⁻¹ à pH =3, les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure (III.8).

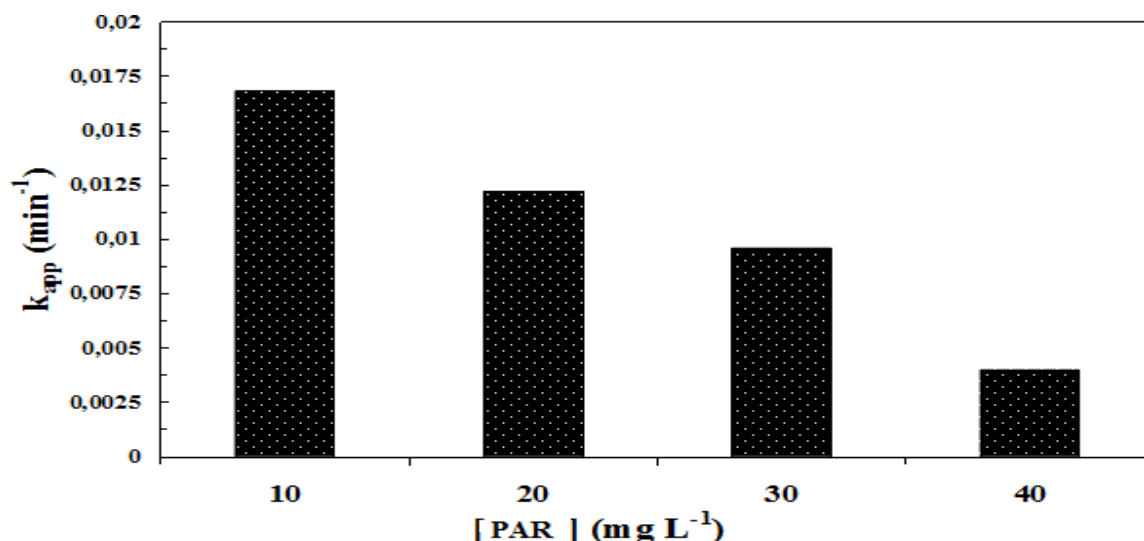


Figure III. 8 : Influence de la concentration initiale du PAR sur la réaction de dégradation du PAR par photo-Fenton hétérogène.: ([PAR]= 5-40 mg L⁻¹, [MGN]= 1 g L⁻¹, [H₂O₂]= 10⁻³ mol L⁻¹, pH= 3,1±0,2, T= 20°C et I= 2,5 mW cm⁻²).

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, Des résultats similaires ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique d'autres polluant [Kumar et al., (2007) ; Daneshvar et al., (2003) ; Kansal et al., (2007)].

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 composées, 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 Y, et al., 2005], signalent qu'il n'excite 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 PAR, Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du PAR lui-même.

À une forte concentration en polluant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules du PAR 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;].

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 PAR par un système photo-Fenton hétérogène. La réaction de dégradation du PAR a été réalisée à un pH proche de la neutralité (6), un pH acide (2,5 et 3,0) et un pH basique (9) avec des conditions réactionnelles (10 mg L^{-1} de concentration en PAR, 1 mmol L^{-1} de concentration de H_2O_2 et 1 g L^{-1} de concentration de MGN), comme indiqué sur la figure III.9.

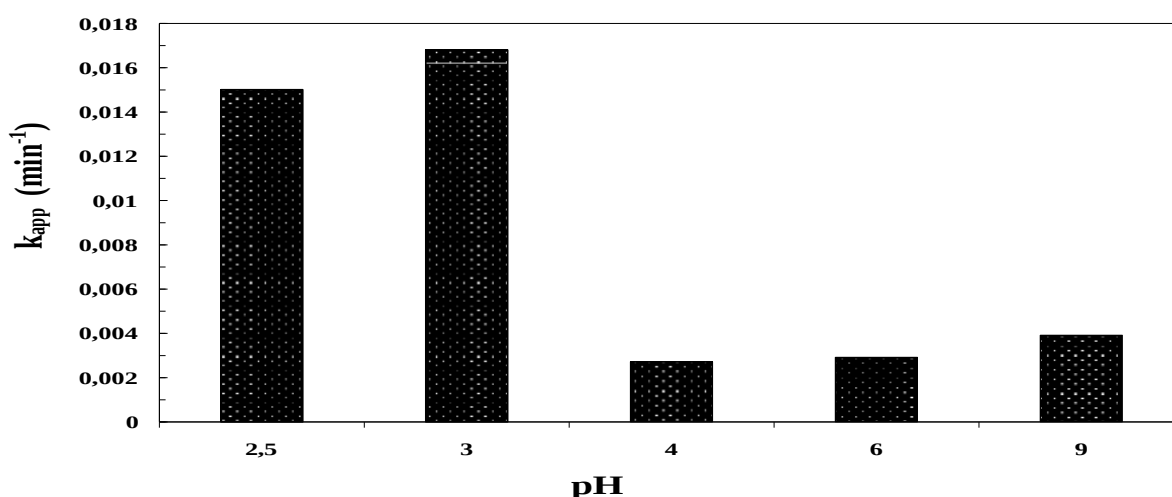


Figure III.9 : Influence du pH de la solution en présence de MGN sur la constante de vitesse de dégradation de PAR: ((pH= 2,5- 9), [PAR]= 10 mg L^{-1} , [MGN]= 1 g L^{-1} , [H_2O_2]= $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, T= 20°C et I= $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$).

Les résultats montrent une grande différence dans la constante de vitesse de dégradation du PAR 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 PAR diminue. À partir de l'analyse des constantes de vitesse de dégradation du PAR, on peut observer que cette dernière (à pH acide égale à 3) quatre 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 et la formation des radicaux hydroxyle sont régies par le pH de la solution. Un pH acide compris entre 3 et 4 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.10)), 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 PAR 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.11)) :



III.4. Influence de la concentration initiale de H_2O_2

La quantité de $\bullet\text{OH}$ 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 PAR par le procédé photo-Fenton hétérogène a été étudié à une concentration en PAR 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. 10).

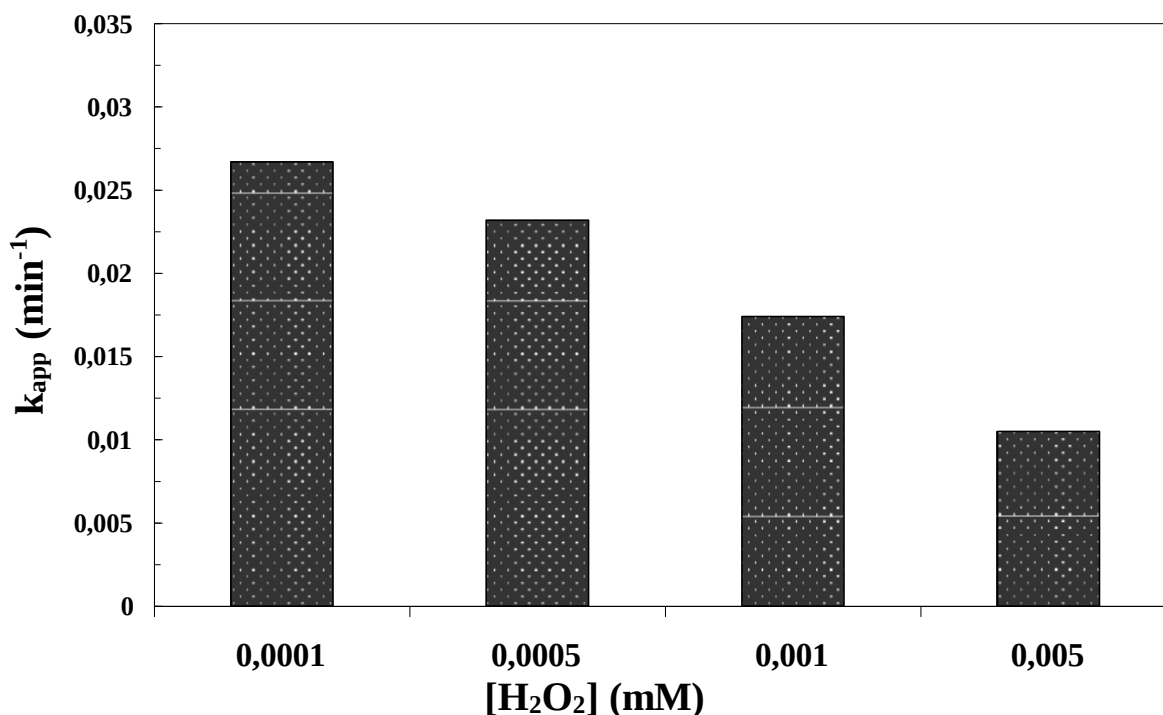


Figure III.10 : Influence de la concentration du MGM sur la réaction de dégradation du PAR par photo-Fenton hétérogène. ([PAR]=10 mg L⁻¹), [MGM]=1 g L⁻¹ pH= 3±0,2 et T= 20±1°C.

D'après les résultats obtenus, la dégradation du PAR était fortement influencée par la concentration de H₂O₂. L'augmentation de la concentration de H₂O₂ a diminué la constante de vitesse de dégradation de PAR. La concentration optimale de H₂O₂ a été trouvée à 0.1mML⁻¹.

L'existence de la concentration optimale en H₂O₂ pour la dégradation du PAR 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 PAR. Deuxièmement, l'excès de H₂O₂ induit son effet de piégeage des radicaux •OH (Eq. (10)), abaissant ainsi la concentration de radicaux •OH dans la solution, avec formation de radicaux hydroperoxydes (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^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , 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 phot-Fenton hétérogène et du milieu de traitement.

Pour évaluer l'effet de ces anions sur la dégradation par la réaction de phot-Fenton hétérogène du produit pharmaceutique, une concentration initiale de 10 mg L^{-1} , à $\text{pH} = 3$, contenant le MGN à 1 g L^{-1} , et en présence de l'ion inorganique testé : Cl^- , HCO_3^- à une concentration constante de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ont été irradiées sur un flux de $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$.

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 hydroxyles en formant des radicaux moins réactifs. La figure (III.11) montre l'évolution de la constante cinétique apparente de la disparition de PAR en absence et en présence des ions chlorures.

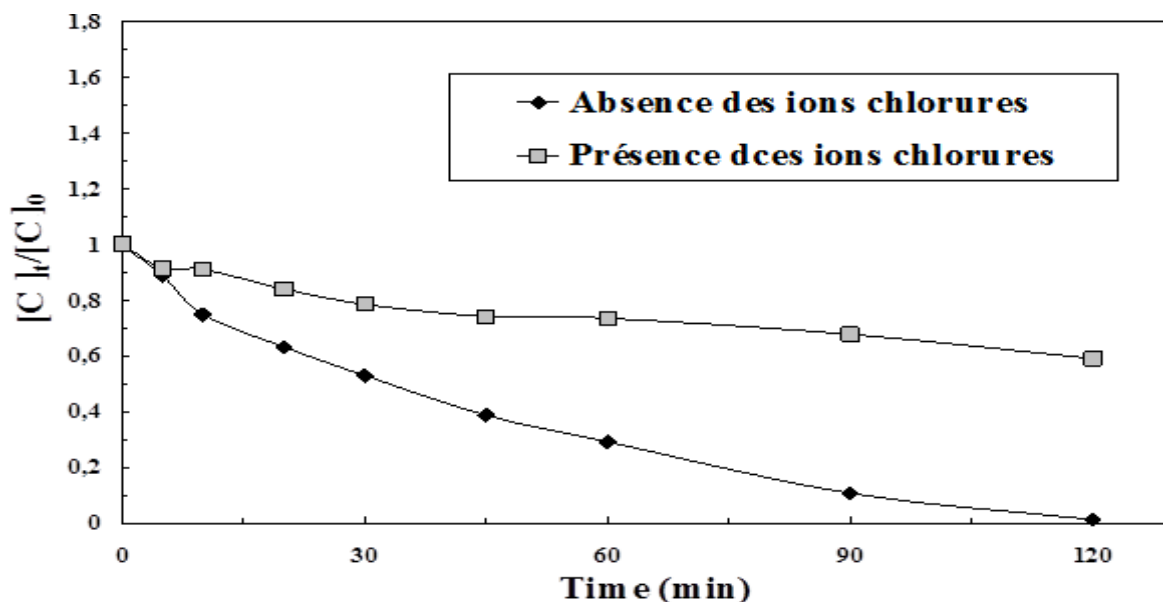


Figure III.11 : Influence du Cl^- sur la dégradation du PAR par le procédé photo-Fenton en présence du MGN: ($[\text{PAR}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,3 \pm 0,1$).

D'après les résultats, il existe un effet inhibiteur par les ions Cl^- (inhibition partielle) sur la réaction de disparition du PAR 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 PAR 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 $\bullet\text{OH}$ photo-produit avec Cl^- [N. Bouanimba, N. Laid (2015) et N. Bouanimba, N. Laid(2017)] :



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, qui sont connus comme substances très malfaisantes.

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

L'effet de l'addition de NaHCO_3 dans la solution de produit étudié sur la dégradation photo-Fenton hétérogène de PAR a été testé, En présence de HCO_3^- ($\text{pK}_a = 10,2$) l'espèce prédominante à $\text{pH} \approx 8,41$ est HCO_3^- . La figure (III.12) présente la variation des constantes cinétiques de la dégradation de PAR en absence ou en présence des ions de HCO_3^- .

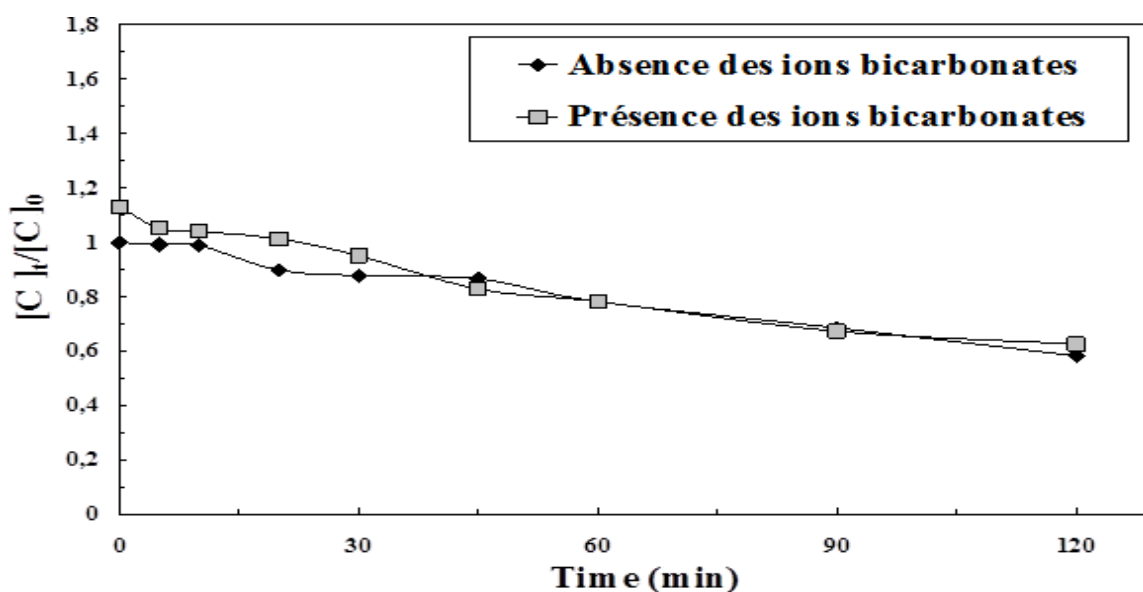
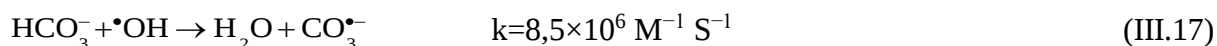


Figure III.12 : Influence du HCO_3^- sur la dégradation du PAR par la réaction de photo-Fenton en présence du MGN: ($[\text{PAR}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 8,4 \pm 0,1$).

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

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 constante de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (III.13).

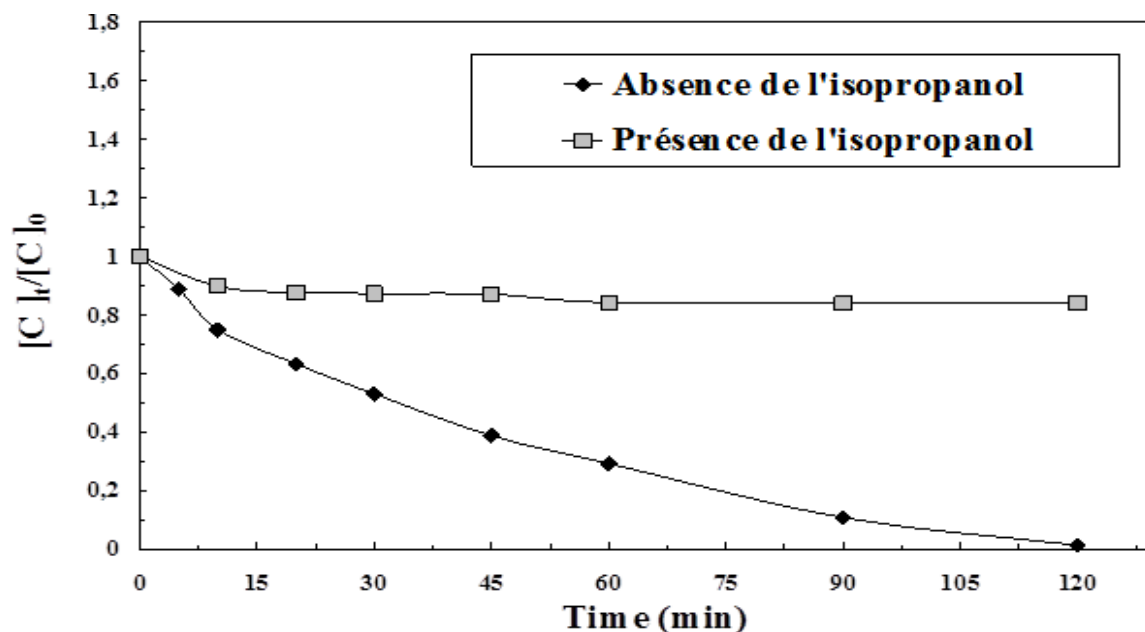


Figure III.13 : Influence de l'isopropanol sur la dégradation du PAR par la réaction de photo-Fenton hétérogène en présence du MGN: ($[\text{PAR}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{MGN}]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{isopropanol}]_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,1 \pm 0,1$),

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

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

IV. Conclusion

La dégradation des polluants par le photo-Fenton hétérogène permet, d'une façon générale, d'effectuer la destruction totale de la pollution organique en composés 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 PAR en présence de la magnétite (MGN).

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

Les constantes de vitesse de dégradation du produit étudié augmentent graduellement avec la concentration en MGN.

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

La dégradation du PAR était significativement influencée par la concentration de H_2O_2 . L'augmentation de la concentration de H_2O_2 a conduit à une diminution de la constante de vitesse de dégradation avec un optimum à $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de la concentration de H_2O_2 .

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

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 PAR est due aux radicaux $\bullet\text{OH}$ formés par le système photo-Fenton hétérogène.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Les antalgiques non opiacés, anciennement appelés « périphériques », forment une large catégorie de médicaments aux structures et mécanismes d'action variés. Le paracétamol en est le principal représentant. 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, 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 mémoire, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, avait pour objectif principal de comprendre et optimiser l'efficacité de procédé d'oxydation avancée : le système photo-Fenton hétérogène (PAR/Magnétite/H₂O₂), pour le traitement d'un contaminant modèle, Les antalgiques de la famille de paracétamol. Ce polluant modèle a été choisi car il est faiblement biodégradable et fréquemment détecté dans l'environnement. Ses propriétés cancérigènes ainsi que les niveaux élevés de résistance microbienne conduisent à des impacts toxicologiques et écotoxiques néfastes. Avant de développer les principaux acquis de ce travail et de discuter leur apport, il convient de rappeler la démarche adoptée.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé réalisée ((PAR/Magnétite/H₂O₂) sont très efficaces à dégrader et minéraliser le produit pharmaceutique étudié. Cette dégradation de paracétamol est effectuée par l'action oxydante des radicaux, essentiellement les radicaux hydroxyles 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

Pour la partie de système photo-Fenton hétérogène (PAR/Magnétite/H₂O₂), l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation de paracétamol a permis d'optimiser les conditions du procédé. Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence.

L'évaluation de la réaction de photo-Fenton hétérogène en présence de Magnétite (MGN) montre une diminution progressive de la concentration de PAR 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 (Fe₃O₄) sont à l'origine de cette activation et la réaction est basée sur la génération d'un radical hydroxyle oxydant ($\bullet$ OH), très réactive et non sélective, en solution aqueuse par réaction entre la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et des ions fer comme catalyseur.

Conclusion Générale

La dégradation du PAR par le procédé photo-Fenton suit en effet une cinétique du pseudo premier ordre avec une constante de vitesse (k_{app}) égale à $0,116 \text{ min}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation (R^2) de 0,994.

La minéralisation de la solution se produit d'une manière rapide, il faut une irradiation de deux heures pour observer une diminution de 45% à une heure jusqu' à 63% a deux heure d'irradiation. Cette variation de l'ordre entre minéralisation et dégradation du PAR peut être expliquée par la contribution d'une manière différente des sous-produits lors de la réaction de photo-Fenton hétérogène.

L'augmentation de la quantité du catalyseur peut contribuer à l'augmentation du taux de formation des radicaux $\bullet\text{OH}$, et donc l'efficacité de dégradation augmente.

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 Paracétamol diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.

Les résultats montrent une grande différence dans la constante de vitesse de dégradation du PAR avec le changement de pH et une réaction favorable a été observée dans le milieu acide. Avec l'augmentation du pH, une diminution du taux de dégradation du PAR a été observée. À partir de l'analyse des constantes de vitesse de dégradation du PAR, on peut observer que la constante de vitesse de dégradation du PAR en pH acide (à pH 3) était six fois et quatre fois plus élevée que celle observée en pH neutre et basique, respectivement.

Les résultats ont montré que la dégradation du PAR était significativement influencée par la concentration de H_2O_2 . On peut voir que l'augmentation de la concentration de H_2O_2 a conduit à une augmentation de la constante de vitesse de dégradation avant que la concentration de H_2O_2 n'atteigne 1 mmol L^{-1} , puis la constante de vitesse de dégradation a diminué légèrement avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . En conséquence, la concentration optimale de H_2O_2 a été trouvée à 1 mmol L^{-1} .

Il existe un effet inhibiteur par les ions Cl^- (inhibition partielle) sur la réaction de disparition du PAR avec le catalyseur étudié et l'ajout d'ions HCO_3^- au processus a amélioré légèrement la vitesse de dégradation de la PAR

Résumé

La magnétite est un oxyde de fer naturel à valence mixte qui, sous forme nanométrique, présente un grand potentiel pour des applications technologiques dans des domaines allant de la biomédecine au traitement de l'eau. Les nanomatériaux magnétiques sont très efficaces pour l'adsorption ainsi que pour la réduction et l'oxydation de divers polluants environnementaux. Ils peuvent catalyser des oxydations de type Fenton hétérogène qui permettent une dégradation efficace des polluants organiques sur une large gamme de pH. Cependant, les mécanismes impliqués restent encore mal compris.

L'objectif principal de cette étude est d'explorer la capacité des nanoparticules de magnétite à catalyser des réactions radicalaires de type Fenton hétérogène sans ajout d'oxydants puissants, mais en utilisant uniquement de l'acide oxalique. Ces réactions peuvent ensuite constituer la base de nouveaux procédés de traitement efficaces et respectueux de l'environnement pour l'élimination des polluants organiques dans les différents compartiments de l'environnement. Le paracétamol est un médicament couramment utilisé comme antalgique et antipyrétique, et a été choisi comme polluant modèle en raison de sa nature polaire, ionisable et de sa stabilité dans l'environnement.

Après la synthèse de nanoparticules de magnétite présentant une surface spécifique élevée, une dégradation de 85 % a été observée après seulement 15 minutes d'oxygénation, et 99 % après 40 minutes. Les mesures ont montré une minéralisation de 80 % d'une solution de 10 mg/L de PAR après 180 minutes de traitement via le procédé hétérogène complexe fer-oxalate, et plus de 99,5 % de la DCO ont été éliminés après 180 minutes d'irradiation.

L'analyse de phase solide par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption du seuil du fer a révélé une oxydation importante de la magnétite. Cela a été complété, d'une part, par le suivi du contenu en fer à l'aide d'expériences en présence d'un piègeur de radicaux hydroxyles, et d'autre part, par l'interprétation des effets et de l'évolution du pH durant la réaction. Ces résultats ont permis de proposer un mécanisme de réaction impliquant la formation d'espèces acides après l'oxydation de la magnétite. Les conclusions tirées des résultats expérimentaux confirment le potentiel prometteur des oxydes de fer mixtes dans le traitement des sols et des eaux contaminés par des composés organiques.

Mots-clés : oxyde de fer magnétique, acide oxalique, paracétamol, Fenton hétérogène, oxydation.

RÉFÉRENCES 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 homeostasis, *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.

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 environment, 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.*, v.44 no.1, (2010), p.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 G.W., 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 (2): (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(1-3), (2006), 67-87.

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* v.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.*, v.34(2000)., 100-106
- Cooper E.M., Vasudevab D.**, Hydroxynaphthoic acid isomer sorption onto goethite : *J colloide Interface Sci*, V.333(2009)., p85-96
- Copper G.D., DeGraff B.A.**, The photochemistry of the monoxalatoiron (III) ion, *J.Phys. Chem.* 76 (1972) 2618–2625.
- 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.
Andrews S.C., Robinson A.K., Rodriguez-Quinones, Bacterial iron homeosta-sis, *FEMS Microbiol. Rev.* 27 (2003). 215–237.
- 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., Masís-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.*, v.38no.18, (2004), p.4745-4752.
- Environ Sci Technol*, 26, 262–265, 1992,
- Escher BI, Baumgartner R, Koller M, Treyer K, Lienert J, McArdell CS.** Envi-ronmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Res* (2011)., 45(1):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.*, v.39no.17, (2005), p.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* v.195., (1997)., 368-380
- G"ormez O., G"ormez F., G"ozmen 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., Frayse B., Mons R., Vولات 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 a molybdenum blue complex: *talanta* v.99., (2012)., 62-68.
- Hernando M.D., Mezcua 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

J, Kochany, J,R Bolton, 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,

J, Kochany, J,R, Bolton, Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants,

J, N, Demas, W, D, Bowman, E, F, Zalewski, R, A, Velapoldi, Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers, *J, Phys*,

Jeong J.S., Yoon J.Y., pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Res.* 39 (2005) 2893–2900.

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.*, v.14 no.21, (2004), p.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.

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.*, v.39 no.8, (2005), p.2867–2879.

Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Pharmaceuticals, hormones, and others 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.

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. Green rust: *Environ. Sci. Technol.*, v.36 no.24 (2002), p.5348–5354.

Leland J. K., Bard A., Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs, *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no 19, (1987), p. 5076–5083.

Levine B., Green-Johnson D., Hogan S., Smialek J.E., A cyproheptadine fatality. *J. Anal. Toxicol.* 22(1): (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*

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.

- Litter M.I., Baumgartner E.C., Urrutla G.A., Blesa M.A.,** Photodissolution of iron oxides. 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 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.
- 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.*, v.36no.24, (2002), p.5455-5461.
- Martinez M., Gimenez J.,** Pablo J., Rovira M., Duro L., Sorption of selenium(IV) and selenium (VI) onto magnetite: *Appl. Surf. Sci.*, v.252no.10, (2006), p.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, EDPSciences*, v.7-8. (1987).
- Matta R., Hanna K., Chiron S.,** Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals: *Sci. Total Environ.*, v.385no.1-3, (2007), p.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* Volume 3, Issue 1, March 2015, Pages 46-51.
- 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. Volume 6, Issue 1, February 2018, Pages 1086-1092.
- 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.
- 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 Mai 2017

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.

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.

Roonasi P., Holmgren A., Antr-ftir study of carbonate sorption to magnetite: *Surf Interface Anal.*, v.42 no .6-7.,(2010),1118-1121

Ruales-L. C., Barona J.F., Sienkiewicz A., Bensimon M., BenítezN., 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.

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.

Schwertmann U., Cornell R. M., *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. 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., Hoigne 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., Hoigne 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.*, v. 68 no. 3, (2009), p. 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)oxides 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.

T, Arakaki, T, Miyake, T, Hirakawa, H, Sakugawa, pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N(III) (HNO₂ and NO₂ –), *Environ, Sci, Technol.* 26 (1992) 1014–1022.

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*, v 96 no.1.,(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 V.41 no.15.,(2007).,5277-5283
- Wang X., Zhang L., Ni Y., Cao X J.**, Fast Preparation, characterization, and property study of -Fe₂O₃ 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 _-Fe₂O₃ 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 – Fe₂O₃/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.**, Appl. Catal., A: Gen. 417–418 (2012) 253–258.
- White A.F.,Peterson M.L., HochellaM.F.**, Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite:Geochim.Cosmochim.Acta,v.58no.8, (1994),p.1859-1875.
- with algae under high-pressure mercury lamp, Environ, Sci, Technol, 38 (1) (2003)
- 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.**, 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.
- X, Liu, N,Deng F, Wu**, Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution
- X,M, Pan, M,N, Schuchmann, C, Sonntag**, Oxidation of benzene by the •OH radical A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution, J, Chem, Soc., Perkin
- 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 Volume 283, April 2021, 119645.
- 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 Fe₃O₄ nanocrystals:Science v.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 TiO₂powders, Appl. Catal. B: Environ. 69 (2007) 171–180.
- Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M.**, Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ 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.
- Z, Xu, C, Shen, Y, Tian, X, Shi, H,J, Gao**, Organic phase synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals using iron chloride as precursor, Nanoscale 2 (2010) 1027–1032.
- Zeng X.,Hanna K., LemleyA.T.**, Cathodic Fenton degradationof4,6-dinitro-o-cresol with nano-magnetite:J.Mol.Catal.A:Chem.,v.339no.1-2, (2011),p.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.,v.192no.3, (2011),p.1088-1093.

Zhangl Z., Boxall C., Kelsall G.H., Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides. Hematite (-Fe₂O₃), 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

Zhou M., Yu J., Cheng B., Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ 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.

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, 2561–2565, 1999.

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 (19) 2766–2771, 1981.

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, Environ Sci Technol, 26, 262–265, 1992,

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 (1) (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, 289-297, 1993.

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, 21 443-450, 1987.

Chapitre III : le processus de photo-Fenton hétérogène

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. 47,591-616 (1951).

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, Bohmer M,R, Elattar Y,S,, Foissy A, J, Colloid, Interf, Sci, 164 (1994) 126-135

Boccini 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

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., 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, 16,1542-6580 (2017).

Bouanimba N., Laid N., Zouaghi R., Sehili T., Effect of pH and Inorganic Salts on thePhotocatalytic 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), pp, 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,

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 TJ, Removal of antibiotics from wa-ter using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents, Water Res 2012; 46(13):4081-90,

Escher BI, Baumgartner R, Koller M, Treyer K, Lienert J, Ardell CS, Envi-ronmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater, Water Res 2011; 45(1):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, 2058–2066 (2003).

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 dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002), pp. 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* (2001).

Kansal .S.K, Singh M., Sudc 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, 19357–19373 (2016).

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., *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 347,

Malato S., Blanco J., Richter C., Curcó D., Gimenez J., « Low-concentrating CPC 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.*, vol. 35, no 4, p. 157–164, 1997,

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), pp. 417-425,

Mohammadi A, Kazemipour M, Ranjbar H, Walker RB, Ansari M, amx removal from aqueous media using multi-walled carbon nanotubes, *Fuller Nanotub Carbon Nanostruct* 2014; 23(2):165–9

- Muruganandham M., Swaminathan M.,** Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, *Dyes Pigm.* 63,315–321 (2004).
- Muruganandham M.,Swaminathan M.,** Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye inTiO₂-suspension, *Sol, Energy Mater, & Sol, Cells*, 81 (2004) 439–457,
- Neppolian B, Choi H, C, Shankar M, V, Banumathi Arabindoo, Murugesan V,** Semiconductorassisted 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,Arabindoo B, Murugesan V,** Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* 46 (2002), pp, 1173-1181,
- Neppolian B,Choi H,C, Sakthivel S,, Banumathi Arabindoo, Murugesan V.,** Solar/UVinduced 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, 33–50 (2003).
- Omidvar M, Mousavi SM, Soltanieh M, Safekordi AA,** Preparation and charac-terization of poly (ethersulfone) nanofiltration membranes for amx removal from contaminated water, *Iran J Environ Health* 2014; 12(1):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.,** *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,
- Saquib 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,** UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 31, (1995), 4158–4170
- 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,
- 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 28 October 2001; received in revised form 17 February 2002; accepted 17 February 2002
- 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 .