

*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE*  
*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE*  
*SCIENTIFIQUE*  
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre

Série

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme

**DOCTORAT LMD**

Option

**CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT**

**Dégradation de produits pharmaceutiques photoinduite  
par les oxychlorures de bismuth et par les ions persulfate  
dans le compartiment aquatique : Action de AgCl et Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> sur  
l'efficacité de BiOCl et activation des ions persulfate par le fer(II)**

Présentée Par :

**Rayene MERIBOUT**

Devant le jury

<b>Président :</b>	Abdelaziz BOULKAMH	Pr	Université des Frères Mentouri, Constantine 1 – Algérie
<b>Directeur de thèse :</b>	Amina AMINE-KHODJA	Pr	Université des Frères Mentouri, Constantine 1 – Algérie
<b>Examineurs :</b>	Pascal WONG-WAH- CHUNG	Pr	Université d'Aix Marseille- France
	Sabrina HALLADJA	MC (A)	Université 20 Aout 1955, Skikda- Algérie

Soutenu le: 29/09/2016

*A l'âme de mon cher père MERIBOUT Mustapha*

*A ma chère mère GUELLOUR Louisa*

## Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

### Chapitre I

<i>I.1. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement</i> .....	4
<i>I.1.1. Diffusion et devenir des substances pharmaceutiques</i> .....	4
<i>I.1.2. La carbamazépine</i> .....	7
<i>I.1.2.1. Toxicité de la carbamazépine</i> .....	8
<i>I.1.2.2. La biodégradation de la carbamazépine</i> .....	9
<i>I.1.2.3. Dégradation de la carbamazépine par les POAs</i> .....	9
<i>I.1.2.3.1. Oxydation de la carbamazépine</i> .....	9
<i>I.1.2.3.2. Photolyse directe</i> .....	10
<i>I.1.2.3.3. Photodégradation induite de la carbamazépine en milieu homogène</i> .....	12
<i>I.1.2.3.4. Transformation photocatalytique de la carbamazépine</i> .....	14
<i>I.1.3. Le diclofénac</i> .....	15
<i>I.1.3.1. Toxicité de diclofénac</i> .....	17
<i>I.1.3.2. Biodégradation de diclofénac</i> .....	17
<i>I.1.3.3. Dégradation de diclofénac par les procédés d'oxydation avancée</i> .....	18
<i>I.1.3.3.1. Oxydation de diclofénac</i> .....	18
<i>I.1.3.3.2. Photodégradation diclofénac en milieu homogène</i> .....	20
<i>I.1.3.3.3. Photocatalyse de diclofénac</i> .....	25
<i>I.1.4. La venlafaxine</i> .....	26
<i>I.1.4.1. Toxicité de la venlafaxine</i> .....	27
<i>I.1.4.2. Biodégradation de la venlafaxine</i> .....	27
<i>I.1.4.3. Dégradation de la venlafaxine par les procédés d'oxydation avancée</i> .....	28
<i>I.2. Les procédés d'oxydation avancés</i> .....	29
<i>I.2.1. Procédés chimiques</i> .....	30
<i>I.2.1.1. L'ozonation</i> .....	30
<i>I.2.1.2. La peroxonation</i> .....	31
<i>I.2.1.3. La réaction de Fenton</i> .....	31
<i>I.2.2. Procédés photochimiques</i> .....	32
<i>I.2.2.1. En phase homogène</i> .....	32
<i>I.2.2.1.1. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</i> .....	32

1.2.2.1.2. Photolyse de l'ozone.....	32
1.2.2.1.3. Photo-peroxonation ( $O_3/H_2O_2/UV$ ).....	32
1.2.2.1.4. Photo-fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ).....	33
1.2.2.1.5. L'oxydation par les ions persulfates ( $S_2O_8^{2-}$ ).....	33
1.2.2.1.5.a. Activation des persulfates par UV.....	34
1.2.2.1.5.b. Activation des ions persulfates par le Fer(II).....	35
1.2.2.2. La photocatalyse hétérogène.....	37
1.2.2.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	37
1.2.2.2.2. Les oxychlorures de bismuth.....	38
1.2.2.2.2.1. Structure cristalline de BiOCl.....	39
1.2.2.2.2.2. Les différentes formes géométriques des oxychlorures de bismuth.....	40
1.2.2.2.2.3. L'utilisation de BiOCl en tant que photocatalyseur.....	42
1.2.2.2.2.3.a. Formation de la paire électron-trou.....	42
1.2.2.2.2.3.b. Influence de la lacune d'oxygène.....	45
1.2.2.2.2.4. Amélioration des systèmes photocatalytiques basés sur le BiOCl.....	45
1.2.2.2.2.4.a. Dopage par un métal.....	46
Exemple de l'étain.....	46
1.2.2.2.2.4.b. Dopage par les chlorures d'argent.....	46
1.2.2.2.2.4.c. Dopage par un autre semi-conducteur.....	47
1.2.3. Réaction des radicaux hydroxyles avec les polluants organiques.....	48
Mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles.....	49
Références bibliographiques.....	50

## **Chapitre II**

II.1. Réactifs utilisés.....	59
II.1.1. Substrats.....	59
II.1.2. Semi-conducteurs.....	60
II.2. Préparation des solutions.....	61
II.3. Dispositifs expérimentaux.....	61
II.3.1. Dispositif d'adsorption.....	61
II.3.2. Dispositif d'irradiation polychromatique.....	62
II.4. Application dans l'eau naturelle.....	64
II.5. Détermination des espèces réactives.....	64

II.5.1. Inhibition des espèces oxygénées (oxygène dissous et radicaux superoxydes).....	64
II.6. Photooxydation par le procédé $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ .....	65
II.7. Techniques analytiques .....	66
II.7.1. Spectrométrie d'absorption UV-Visible .....	66
II.7.2. Chromatographies liquide à haute performance (HPLC) .....	66
II.7.3. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse .....	67
Références bibliographiques : .....	70

### **Chapitre III**

III.1. Etudes préliminaires sur les composés .....	72
III.1.1. Propriétés physico-chimiques et spectrales des molécules .....	72
III.1.2. Photolyse directe.....	73
III.2. Photodégradation en présence d'oxychlorures de bismuth.....	74
III.2.1. En présence de BiOCl non dopé .....	75
III.2.1.1. Etude à l'obscurité.....	75
III.2.1.2. Cinétiques de fixation du diclofénac sur le charbon actif et BiOCl.....	77
III.2.1.3. Modélisation du phénomène d'adsorption.....	78
III.2.1.4. Etude sous irradiation lumineuse .....	81
III.2.2. En présence de BiOCl dopé .....	84
III.2.2.1. BiOCl/AgCl.....	84
III.2.2.1.1. Etudes à l'obscurité .....	84
III.2.2.1.2. Etude sous irradiation.....	85
III.2.2.2. BiOCl/Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	87
III.2.2.2.1. Etude à l'obscurité.....	87
III.2.2.2.2. Etude sous irradiation.....	88
III.3. Détermination des espèces radicalaires responsables de la dégradation photocatalytique.....	91
III.3.1. Pour la carbamazépine .....	91
III.3.1.1. Mécanisme de dégradation photocatalytique de CBZ en présence de BiOCl/AgCl :.....	94
III.3.2. Pour la venlafaxine .....	95
III.3.2.1. Mécanisme de dégradation photocatalytique de VNF en présence de BiOCl .....	96

III.4. Détermination des produits de transformation et le mécanisme réactionnel.....	98
III.4.1. Dans le cas de la carbamazépine.....	98
III.4.1.1. Identification des produits de transformation.....	98
III.4.1.2. Mécanisme réactionnel.....	105
III.4.2. Dans le cas de la venlafaxine.....	107
III.4.2.1. Identification des produits de transformation.....	107
III.4.2.2. Mécanisme réactionnel.....	116
III.5. Projection au le milieu naturel.....	118
Conclusion.....	121
Références bibliographiques.....	123

## **Chapitre IV**

IV.1. Phototransformation de diclofénac.....	124
IV.1.1. Par le processus $Fe^{2+}/UV$ .....	124
IV.1.1.1. Comparaison des spectres UV/Visible à $t=0$ .....	124
IV.1.1.2. Oxydation du diclofénac par le fer ferreux à l'obscurité.....	125
IV.1.1.3. Oxydation de DCF par le couplage $Fe^{2+}/UV$ .....	128
a. Etude spectrophotométrique.....	128
b. Etude analytique.....	129
IV.1.2. Par le processus $S_2O_8^{2-}/UV$ .....	130
IV.1.2.1. Comparaison des spectres d'absorption UV/Visible à $t=0$ .....	130
IV.1.2.2. Oxydation à l'obscurité du diclofénac par $S_2O_8^{2-}$ .....	131
IV.1.2.3. Oxydation de diclofénac par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ .....	134
a. Etude spectrophotométrique.....	134
b. Etude chromatographique.....	134
IV.1.3. Par le processus $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$ .....	136
IV.1.3.1. Oxydation à l'obscurité.....	136
IV.1.3.2. Oxydation par le procédé $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$ .....	137
IV.1.3.3. Elucidation des mécanismes primaires.....	138
IV.1.3.4. Produits de transformation.....	140
IV.1.3.5. Mécanisme réactionnel.....	146
IV.2. Phototransformation de la venlafaxine.....	148
IV.2.1. Par le processus $Fe^{2+}/UV$ .....	148
IV.2.1.1. Comparaison des spectres UV/Visible à $t=0$ .....	148

IV.2.1.2. Oxydation à l'obscurité.....	149
a. Etude spectrophotométrique .....	149
b. Etude analytique .....	149
IV.2.1.3. Oxydation sous irradiation .....	151
a. Etude spectrophotométrique .....	151
b. Etude analytique .....	152
IV.2.2. Par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ .....	153
IV.2.2.1. Comparaison des spectres d'absorption UV/Visible à $t=0$ .....	153
IV.2.2.2. Oxydation par $S_2O_8^{2-}$ à l'obscurité .....	154
a. Etude spectrophotométrique .....	154
b. Etude analytique .....	155
IV.2.2.3. Oxydation sous irradiation .....	156
a. Etude spectrophotométrique .....	156
b. Etude analytique .....	157
IV.2.3. Par le procédé $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$ .....	159
IV.2.3.1. Oxydation à l'obscurité.....	159
IV.2.3.2. Oxydation sous irradiation .....	159
IV.2.3.3. Elucidation des mécanismes primaires.....	161
IV.2.3.4. Détermination des produits de transformation.....	162
Conclusion .....	163
Références bibliographiques.....	165
Conclusion générale.....	167

## *Introduction générale*

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable de toute forme de vie. Durant ces derniers siècles, les croissances démographique et économique ont conduit à envisager différentes approches pour la gestion des ressources en eau.

La pollution de nature biologique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries auxquelles on assiste depuis les 50 dernières années. Les effluents industriels se déversent dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques, l'eau se retrouve ainsi polluée.

Aujourd'hui, il est acquis que de nombreux polluants émergents sont présents dans les compartiments aquatiques tels que les engrais, les produits chimiques organiques... Il a été montré que la présence de ces contaminants dans le milieu aquatique engendre un déséquilibre important des écosystèmes et présente par conséquent un réel danger pour la faune et la flore à cause de leur forte stabilité chimique et de leur toxicité.

Si on considère les produits pharmaceutiques, leur présence dans les effluents et dans les milieux aquatiques a été détectée dès les années 80. La présence de ces composés en amont et en aval des stations de traitement des eaux usées (STEU) a pu être observée. De ce fait, depuis une dizaine d'années, les recherches sur le devenir de ces molécules lors de leur rejet dans l'environnement se sont multipliées ainsi que sur le développement de procédés susceptibles de les éliminer.

Ainsi, il a été montré que la transformation photochimique est l'une des principales voies de dégradation des polluants organiques non hydrolysables et peu biodégradables. Néanmoins, du fait de la persistance de certains composés pharmaceutiques et de leur relargage régulier dans les compartiments aquatiques, certains composés, des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux se sont développés, durant ces dernières années, grâce à l'application de méthodes catalytiques et photochimiques. Ces méthodes, appelées procédés d'oxydation avancées (POA), sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ , qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé. Ces entités radicalaires sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques.

Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3$  (ozonation),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (péroxonation), etc.; des procédés photochimiques: UV seul,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}/\text{UV}$  (photocatalyse homogène ou photo-Fenton),  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (photocatalyse hétérogène), etc...

Notre but est de pouvoir proposer une voie efficace d'élimination photochimique de trois composés pharmaceutiques en plus de celles décrites dans la littérature et ainsi de contribuer à minimiser la contamination de l'environnement par ce type de polluants organiques. Les composés retenus pour réaliser cette étude font partie de trois classes thérapeutiques différentes : un antiépileptique (carbamazépine), un anti-inflammatoire (diclofénac) et un antidépresseur (venlafaxine). L'élimination de ces trois produits pharmaceutiques a été envisagée en s'appuyant sur deux méthodes : l'oxydation par les ions persulfates activés par le fer(II) et la lumière et la photocatalyse en présence de nouveaux matériaux photocatalytiques : des oxychlorures de bismuth non dopé et dopés.

Ainsi les travaux de cette thèse résumés dans ce manuscrit s'articulent selon : Un premier chapitre comporte une synthèse bibliographique riche décrivant les procédés d'oxydation avancée et plus en détail les systèmes utilisés dans notre travail. Une partie de ce chapitre est consacrée aux oxychlorures de bismuth et elle détaille leurs différentes structures chimiques et leur utilisation en tant que semi-conducteur ainsi que leur mode d'action en absence et en présence de l'espèce dopante. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des données générales sur la carbamazépine, le diclofénac et la venlafaxine et leurs devenir dans l'environnement (bio et photodégradation). Un intérêt particulier est porté à la photochimie de ces polluants en phase homogène et hétérogène.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique.

Le troisième chapitre rassemble les résultats de l'étude de la photodégradation des polluants pharmaceutiques en milieu hétérogène en présence des oxychlorures de bismuth simple ( $\text{BiOCl}$ ) et dopé par le chlorure d'argent ( $\text{BiOCl}/\text{AgCl}$ ) et par le molybdate de bismuth ( $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ). Les résultats obtenus nous ont permis de mesurer l'efficacité de chaque oxychlorure de bismuth pour l'élimination des

composés pharmaceutiques, de déterminer les espèces radicalaires responsables de la dégradation ainsi que les mécanismes de dégradation de ces composés en présence des semi-conducteurs.

Le dernier chapitre de ce mémoire concerne l'étude de l'effet des ions persulfate activés par le fer(II) et la lumière en phase homogène. Cette étude a permis de déterminer les espèces responsables de la dégradation des composés organiques ciblés en milieu aqueux.

Ces deux derniers chapitres nous ont permis d'optimiser les conditions expérimentales pour l'élimination des composés pharmaceutiques, d'identifier les photo-produits issus de la phototransformation des molécules étudiées. Cette dernière partie de l'étude a pu être menée par des analyses détaillées en LC/MS et LC/MS<sup>2</sup> pour pouvoir proposer les mécanismes de dégradation.

Enfin, la conclusion générale de ce manuscrit est un récapitulatif global de l'ensemble des résultats majeurs obtenus au cours de cette étude

### *1.1. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement*

Au cours de ces dernières années, la pollution des divers compartiments environnementaux (eau, air et sol) par les micropolluants émergents est devenue un problème mondial car, au-delà d'un certain seuil, ils développent des effets néfastes sur l'écosystème surtout s'ils sont bioaccumulables [1].

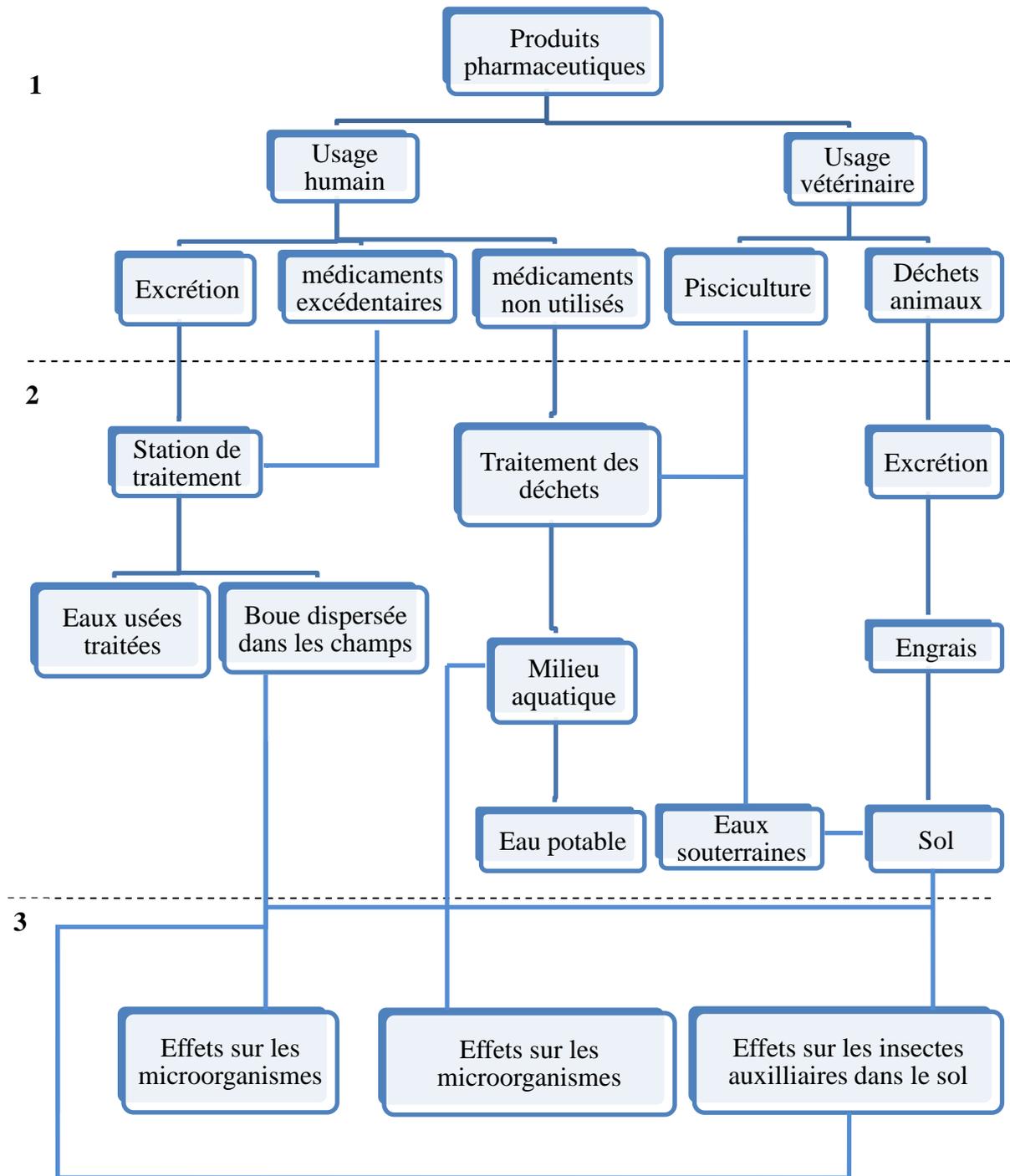
Les composés pharmaceutiques constituent un des groupes les plus importants de contaminants émergents préoccupants pour l'environnement. Leur consommation est en constante progression avec le vieillissement de la population. L'apparition de ces composés dans les milieux aquatiques est devenue une préoccupation croissante pour la société, la première mise en évidence de la présence des résidus médicamenteux dans les eaux date de 1976. Depuis une vingtaine d'année, les techniques analytiques se sont suffisamment développées ce qui permet de quantifier la présence de ces polluants dans les différents compartiments environnementaux, plus de 134 articles ont été recensés entre 1997 et 2009, qui témoignent de la présence à l'échelle mondiale de ces composés dans différents compartiments aquatiques (rivière, lac, effluent et influent de station de traitement des eaux usées, eau potable, effluents hospitaliers...). Ces micropolluants ne sont pas encore inclus à une réglementation d'un point de vue environnemental et les impacts possibles sont moins clairs pour l'homme ainsi que pour l'environnement que d'autres polluants organiques comme les dioxines ou les polychlorobiphényles. En outre, la communauté scientifiques et les organismes réglementaires doivent mieux comprendre non seulement l'impact des produits pharmaceutiques lors de leur rejet dans l'environnement mais aussi leurs effets antagonistes, chroniques et leur synergie d'action car la toxicité peut augmenter même si la toxicité aiguë d'une substance unique est faible.

#### *1.1.1. Diffusion et devenir des substances pharmaceutiques*

Une fois dans l'environnement, les produits pharmaceutiques sont transformés et transférés entre les différents compartiments. Comme le montre la figure.I.1, la source principale est le résultat de l'utilisation par l'homme et du traitement des rejets domestiques et hospitaliers dans les stations de traitement des eaux usées (STEU). En effet, après absorption par l'organisme, les médicaments peuvent être soit métabolisés ou excrétés inchangés et ceux non utilisés ou périmés peuvent aussi contribuer à cette pollution. Les effluents chargés de résidus sont traités dans les STEU où ils ne sont

## **Synthèse bibliographique**

pas complètement dégradés [2] et par conséquent sont soit adsorbés sur les boues, soit évacués dans les eaux de surface. Une fois les boues épandues sur les sols agricoles, ces composés peuvent atteindre par ruissellement les eaux de surfaces et les eaux souterraines par infiltration. En revanche, les résidus vétérinaires rejoignent les eaux souterraines sans traitement préalable car ils sont rejetés dans l'environnement directement par les excréments ou indirectement par les effluents d'élevage.

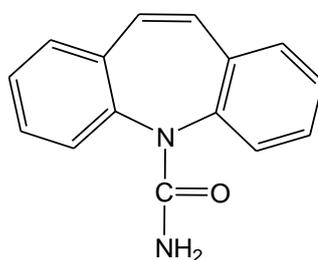


*Figure.I.1 : Sources et voies d'accès des produits pharmaceutiques dans l'environnement (1: expositions, 2 : chemins, 3 : effets)*

Trois molécules de familles différentes ont été sélectionnées pour réaliser ce travail de thèse :

### *1.1.2. La carbamazépine*

La carbamazépine est un antiépileptique commercialisé sous le nom de Tegretol® et sa structure chimique est présentée sur la figure.I.2. Cette molécule est utilisée comme anti convulsant, dans le traitement de la douleur chronique psychopharmacothérapie, et aussi en combinaison avec d'autres médicaments pour le sevrage de l'alcool. 942 tonnes de carbamazépine ont été vendus durant l'année 2007 dans 76 grands pays qui représentent 96% du marché pharmaceutique mondial [3].



**Figure.I.2:** Structure de la carbamazépine

La carbamazépine s'avère être parmi les résidus médicamenteux les plus fréquemment détectés dans les stations de traitement des eaux usées (STEU), sa concentration dans les eaux usées peut aller jusqu'à 6,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$  [4]. Elle a été détectée aussi dans les eaux de surfaces à une concentration de 3,09  $\mu\text{g.L}^{-1}$  et dans l'eau potable jusqu'à 43  $\text{ng.L}^{-1}$  [5].

L'élimination de la carbamazépine au niveau des stations de traitement des eaux usées n'est pas efficace (environ 10%) car elle est présente dans les influents avec une concentration de même ordre de grandeur que dans les effluents [6]. Ainsi, l'utilisation des eaux traitées, qui peuvent contenir de très faibles quantités de la carbamazépine, dans l'irrigation des espaces verts conduit à l'accumulation de ce polluant pharmaceutique dans le sol et peut être suffisamment mobile pour s'infiltrer potentiellement dans les couches profondes du sol (environ 30 cm) [7] où il peut subir des transformations en produisant des intermédiaires biologiquement actifs [8] suggérant sa présence dans les eaux souterraines par lixiviation.

Une autre étude menée par Fenet et *al.*, [9] montre la présence de la carbamazépine et ses principaux métabolites : 10,11-dihydro-*trans*-10,11-dihydroxyl carbamazépine

et l'époxy-carbamazépine à des concentrations maximales de respectivement 15,8 et 6,1 ng.L<sup>-1</sup> dans les eaux souterraines d'une terre irriguée par les eaux usées.

### ***1.1.2.1. Toxicité de la carbamazépine***

D'une façon générale, il a été montré que la présence de la carbamazépine dans les milieux aquatiques entraîne des effets nocifs sur la faune aquatique.

En 2003, Cleuvers a réalisé une étude de l'impact de la carbamazépine sur des algues type *Desmodesmus subspicatus* et des crustacées pendant 72 jours et 24 heures respectivement. Il a montré que la présence de la carbamazépine dans le milieu provoque une inhibition de la croissance pour les premiers (EC<sub>50</sub> = 74 mg.L<sup>-1</sup>) et une immobilisation pour les deuxièmes (EC<sub>50</sub> = 112 mg.L<sup>-1</sup>). Le même effet a été observé lors de l'exposition de ces algues à un «cocktail» de carbamazépine - acide clofibrique [10].

Une autre étude a, par ailleurs, été menée par Gagné et *al.*, en exposant les moules d'eau douce : *Elliptio complanata* à des concentrations différentes en carbamazépine allant de 0 jusqu'à 100 µg.L<sup>-1</sup> pendant 24 heures. Un effet sur l'activité cellulaire a été observé qui réside dans l'augmentation de la phagocytose [11].

L'effet de la présence de la carbamazépine a été également étudié sur une culture cellulaire d'hépatocytes d'*Oncorhynchus mykiss* (poissons). L'exposition de ce type de poisson à une concentration égale à 786 µg.L<sup>-1</sup> pendant 60 minutes provoque une augmentation du taux du coenzyme d'oxydoréduction Dihydronicotinamide- adénine dinucléotide phosphate (NADPH). Cependant, l'exposition du même type de poisson à des concentrations différentes en carbamazépine (allant de 0 à 1 mmol.L<sup>-1</sup>) pendant 48 heures engendre une augmentation de la peroxydation lipidique traduisant l'apparition du stress oxydatif [12].

L'effet de la carbamazépine sur des polypes (*Hydra attenuata*) a été évalué par Quinn et *al.*, une diminution de la régénération et de l'alimentation a été observée après 96 jours d'exposition [13].

### ***1.1.2.2. Biodégradation de la carbamazépine***

Après administration par voie orale, environ 72% sont absorbés par le corps tandis que 25% sont excrétés dans les selles sous forme inchangée et 2-3% de la dose administrée sont éliminées dans les urines [14].

La transformation de la carbamazépine dans le corps humain a été largement étudiée. Une fois absorbée, la carbamazépine est fortement métabolisée par le foie par le cytochrome P450. Le travail réalisé par Breton et al., a permis de mettre en évidence la présence de trois voies métaboliques : (i) la première consiste en la formation de l'époxycarbamazépine (CBZ-EP), ayant les propriétés anticonvulsants, et qui se transforme ensuite en dihydroxycarbamazépine (DiOH-CBZ) pour produire à la fin le métabolite 9-hydroxyméthyl-10-carbamoylacridane, (ii) la deuxième voie conduit principalement à la formation des produits hydroxylés, (iii) la dernière conduit à la formation des iminostilbènes [15].

Une classification proposée par Suarez et al., sur la biodégradabilité des molécules existe. Selon ces auteurs, les contaminants sont extrêmement biodégradables si leurs constantes de taux de dégradation ( $k_{\text{biol}}$ ) sont supérieures à  $5 \text{ L.g}_{\text{ss}}^{-1}.\text{j}^{-1}$  (L = litre,  $\text{g}_{\text{ss}}$  = gramme de solide en suspension, j = jour), moyennement biodégradable si  $1 < k_{\text{biol}} < 5 \text{ L.g}_{\text{ss}}^{-1}.\text{j}^{-1}$ , légèrement biodégradable si  $0,5 < k_{\text{biol}} < 1 \text{ L.g}_{\text{ss}}^{-1}.\text{j}^{-1}$  et difficilement biodégradable si ce taux est inférieur à  $0,5 \text{ L.g}_{\text{ss}}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ). Dans le cas de la carbamazépine, sa constante a été estimée comme étant inférieure à  $0,1 \text{ L.g}_{\text{ss}}^{-1}.\text{j}^{-1}$  donc elle résiste à la transformation biologique [16].

### ***1.1.2.3. Dégradation de la carbamazépine par les POAs***

#### ***1.1.2.3.1. Oxydation de la carbamazépine***

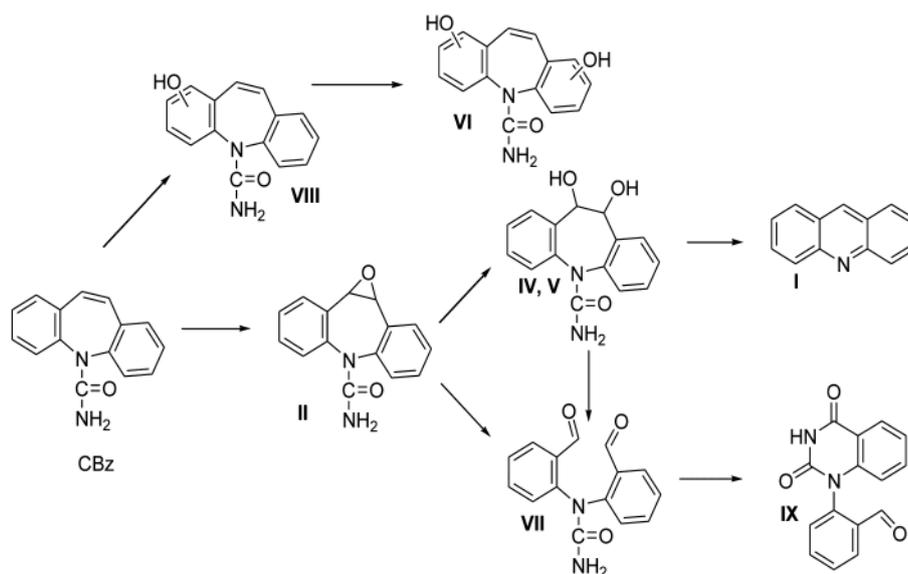
Une étude réalisée par Sun et al., sur la dégradation de la carbamazépine par le procédé like-Fenton en utilisant les complexes de fer-nitrilotriacétate (NTA) comme source de  $\text{Fe}^{3+}$ . Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation de la carbamazépine, présente initialement à une concentration de  $6,35 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  par le procédé  $\text{Fe}^{3+}$ -NTA/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , suit une cinétique d'ordre 1. La disparition totale du produit est obtenue après 120 minutes de réaction à pH neutre et à température ambiante avec une constante de vitesse apparente égale à  $0,049 \text{ min}^{-1}$ . Dans cette

étude, l'oxydation de la carbamazépine s'effectue par attaque des radicaux hydroxyles. Cette oxydation peut conduire à des réactions d'hydroxylation, de cyclisation et d'époxydation [17].

L'oxydation de la carbamazépine par les ions persulfate activés avec le fer (II) a été étudiée par Rao et *al.*, [18]. Cette étude a été réalisée à pH acide (pH = 3) et le taux optimal de disparition a été obtenu pour un rapport CBZ: Fe<sup>2+</sup> : S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> correspond à 1 :5 :40. La cinétique de disparition de la carbamazépine peut être divisée en deux parties : une très rapide correspond à 50% de dégradation où la génération des radicaux sulfates dans le milieu est très rapide à partir de la réaction des ions sulfates (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) avec le fer ferreux (Fe<sup>2+</sup>) (avec une vitesse de : V = 1,69×10<sup>-3</sup> Mm/S) suivie d'une deuxième étape stable. Les auteurs ont par ailleurs étudié l'effet de certains anions inorganiques (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) sur la dégradation de la carbamazépine et les résultats obtenus montrent que la présence des chlorures dans le milieu accélère la dégradation par rapport aux autres anions qui ont un effet négatif sur la performance de ce processus. Cette accélération peut être expliquée par la formation de radicaux additionnels tels que Cl<sup>•</sup> et Cl<sub>2</sub><sup>•</sup> qui peuvent à leur tour réagir avec le substrat.

### ***1.1.2.3.2. Photolyse directe***

De Laurentiis et *al.*, ont conduit une étude complète sur la phototransformation directe de la carbamazépine présente dans les eaux de surfaces. Les auteurs ont montré que les espèces radicalaires responsables de la dégradation de la carbamazépine sont majoritairement les radicaux hydroxyles car la phototransformation est photosensibilisée par la matière organique présente dans le milieu. Le rendement quantique apparent de la transformation de la carbamazépine est de 7,8×10<sup>-4</sup>. A l'issue de cette étude, les auteurs ont pu identifier sept photoproduits et proposer donc une voie de transformation de la carbamazépine (figure.I.3)[19].



**Figure.I.3 :** Mécanisme de dégradation directe de la carbamazépine dans des eaux de surface.

Calisto et *al.*, se sont intéressés à étudier l'effet du pH et de l'oxygène dissous sur la dégradation de la carbamazépine sous l'irradiation solaire simulée (290-800 nm) avec une concentration initiale égale à 9,5 mg.L<sup>-1</sup>. Les meilleurs taux de dégradation ont été obtenus à un pH acide (2,9) et en milieu désoxygéné avec 95% de disparition de la quantité initiale après 4 heures d'irradiation. Ce même taux est obtenu dans un milieu suroxygéné après 16 heures d'irradiation avec une constante de vitesse apparente qui est beaucoup moins importante que celle obtenue en milieu désoxygéné (0,4 contre 1,3 h<sup>-1</sup> en milieu désoxygéné).

Ainsi, les auteurs ont pu identifier les produits de dégradation de la carbamazépine qui correspondent à la formation de l'acridine, l'acridone, acridine-9-carbaldehyde et d'autres produits issus des réactions d'hydroxylation. La concentration de ces composés varie d'un milieu à un autre selon les conditions opératoires [20].

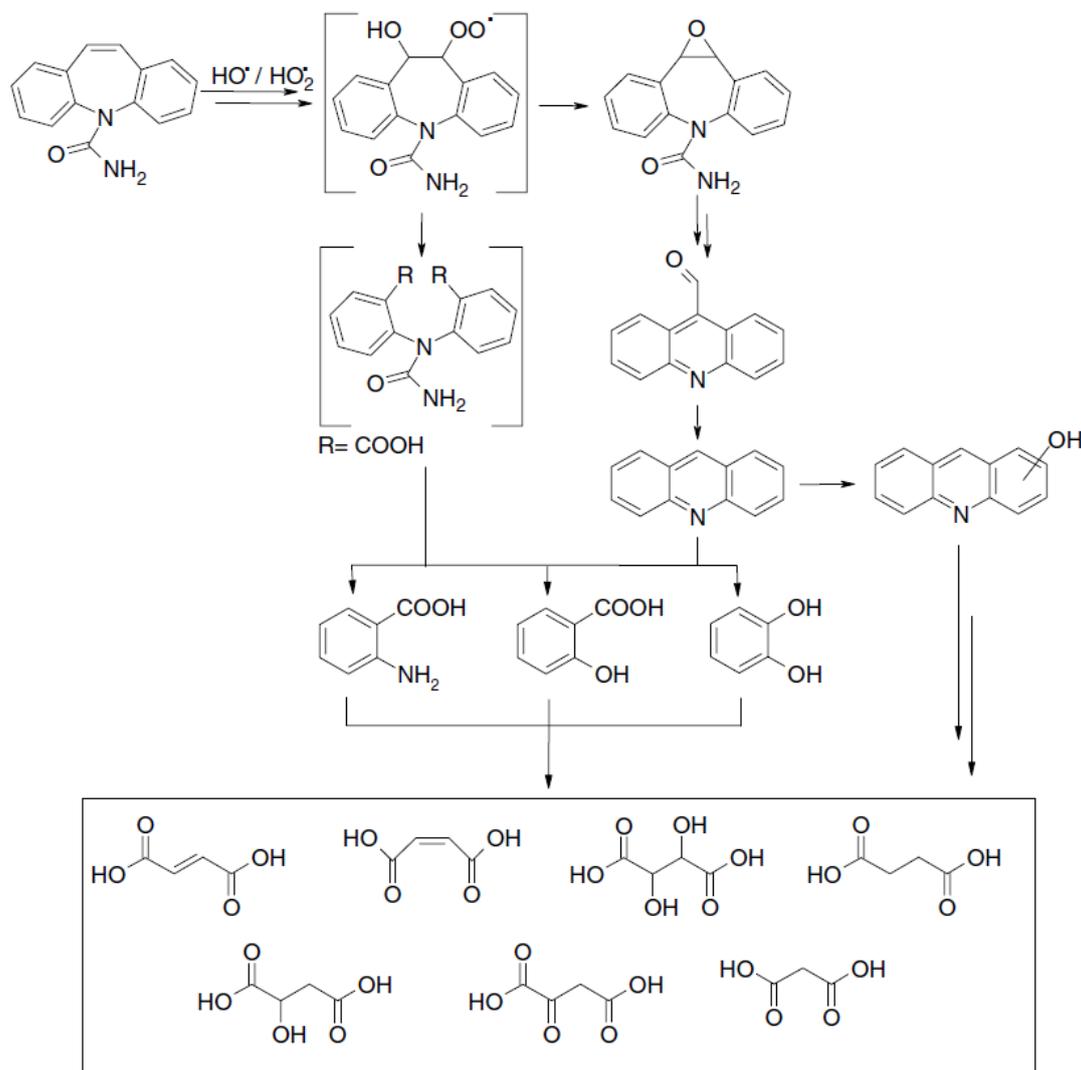
Une étude très récente a été réalisée par Durán-Álvarez et *al.*, sur la photolyse directe de la carbamazépine dans les eaux usées et les eaux de surface sous irradiation solaire simulée avec une lampe Xénon 1500 W et une concentration initiale de polluant égale à 100 µg.L<sup>-1</sup>. La dégradation de la carbamazépine s'est avérée peu importante, 34% dans les eaux usées contre 60% dans les eaux de surface après 120 minutes d'irradiation ceci est due à la présence de la matière en suspension présente dans les eaux usées qui peut réfléchir une quantité de la lumière incidente ce

qui réduit le pourcentage de dégradation par rapport à l'eau de surface [21]. Par ailleurs, la présence des photosensibilisateurs tels que les nitrates et les nitrites dans le milieu favorise la production des radicaux oxygénés ce qui accélère la dégradation des polluants organiques [22-24].

Les auteurs se sont également intéressés à la photodégradation de la carbamazépine présente dans le sol. Seulement 8% de la concentration initiale de la carbamazépine ont été dégradés car la pénétration de la lumière est seulement de 5 mm de profondeur et l'efficacité de la photolyse dans le sol dépend de sa structure, son humidité et aussi de la qualité et la quantité de la matière organique présente dans le sol [21]. De plus, la forte teneur en carbonates présentes dans les sols peut ralentir le processus photolytique même dans la zone photique du sol [25].

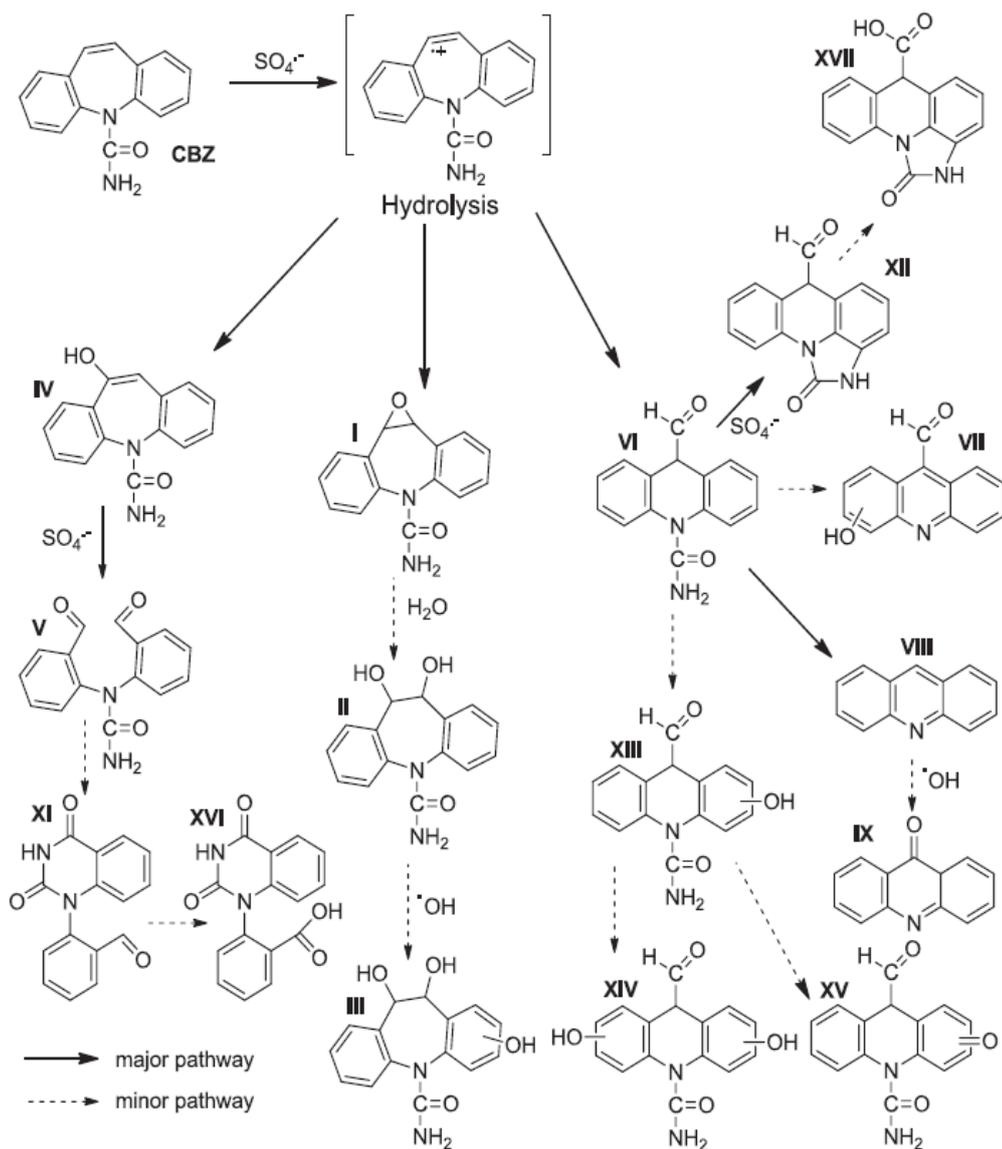
### ***1.1.2.3.3. Photodégradation induite de la carbamazépine en milieu homogène***

En milieu homogène, la photodégradation induite de la carbamazépine a fait l'objectif de plusieurs études. Une étude a été menée par Vogna et *al.*, sur la dégradation de la carbamazépine par le processus  $H_2O_2/UV$  [26]. Une disparition totale du composé après 4 minutes d'irradiation à 254 nm a été mesurée et l'étude de l'effet de pH sur la dégradation de la carbamazépine n'a montré aucune incidence sur la dégradation (pour des pH compris entre 2 et 8). Cependant, lorsque les acides humiques sont introduits dans le milieu à des concentrations supérieures à  $4 \text{ mg.L}^{-1}$ , la disparition de la carbamazépine est ralentie du fait de leur capacité à piéger les radicaux hydroxyles [27]. L'étape majoritaire primaire est l'attaque par les radicaux hydroxyles pour former l'époxycarbamazépine et le produit majoritaire issu de la phototransformation de la carbamazépine était l'acridine (avec une concentration de  $5 \mu\text{M}$  après 20 minutes d'irradiation) qui est plus toxique que le produit de départ. Une fois formée dans le milieu, l'acridine peut être attaquée par les radicaux hydroxyles ( $k_{\bullet\text{OH}/\text{acridine}} = 5,8 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) [28] pour former l'hydroxyacridine ( $m/z = 267$ ). Ils ont ainsi pu identifier d'autres dérivés hydroxylés (2-hydroxyphénol, acide 2-hydroxybenzoïque et acide 2-aminobenzoïque) qui conduisent à leur tour à des produits d'ouverture du cycle étape intermédiaire de la minéralisation.



**Figure.I.4 :** Mécanisme de dégradation de la carbamazépine par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Une étude plus récente réalisée par Mahdi Ahmed *et al.*, [29] s'est focalisée sur la dégradation de la carbamazépine dans les eaux usées et dans l'eau distillée photoinduite par le procédé Fe(II)/PS/UV. Les résultats obtenus montrent une dégradation complète du substrat dans les eaux usées (après 60 minutes d'irradiation pour une concentration initiale en CBZ égale à  $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) pour une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  correspondent respectivement à  $0,1$  et  $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ . L'étape primaire est l'attaque par les radicaux sulfates pour former le radical cation de la carbamazépine ( $\text{CBZ}^{\bullet+}$ ) ; trois voies majoritaires sont possibles : hydroxylation sur un cycle, époxydation suivie par une hydroxylation et contraction du cycle.



**Figure.I.5:** Mécanisme de dégradation de la carbamazépine par le procédé like photo-Fenton

#### ***1.1.2.3.4. Transformation photocatalytique de la carbamazépine***

Calza et *al.*, ont étudié la dégradation photocatalytique de la carbamazépine en présence de  $\text{TiO}_2$ . Les résultats obtenus montrent que la disparition de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  carbamazépine en présence de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de bioxyde de titane est très rapide avec un temps de demi-vie de 8 minutes. Les mesures du carbone organique total (TOC) montrent que 90% de la quantité initiale de CBZ sont minéralisés après 8 heures d'irradiation, alors que la minéralisation totale du composé est obtenue au bout de 16 heures d'illumination. Les photoproduits issus de la dégradation de CBZ en présence de  $\text{TiO}_2$  ont été identifiés par chromatographie liquide couplée à

un analyseur LTQ-Orbitrap ; vingt huit produits ont été détectés à partir des réaction d'hydroxylation (mono, di et trihydroxylation), d'oxydation, de cyclisation et de contraction du cycle [30].

La photodégradation de la carbamazépine en présence des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et ZnO synthétisés par Mohapatra et *al.*, a été également étudiée [31]. La disparition totale du composé est obtenue au bout de 55 minutes avec le TiO<sub>2</sub> contre 92% en présence de ZnO pour le même temps de réaction. Trois photoproduits ont été déterminés suite à l'attaque par les radicaux hydroxyles : époxycarbamazépine, dihydroxycarbamazépine et hydroxy-carbamazépine.

Une étude très récente sur la dégradation photocatalytique de la carbamazépine en présence des microsphères d'oxychlorures de bismuth a été étudié par Gao et *al.*, [32]. Au cours de cette étude l'élimination totale du composé est obtenue après 150 minutes d'irradiation avec une lampe Xénon 350 W. La présence des anions inorganiques tels que Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ne présente aucun effet sur la dégradation de la carbamazépine. L'utilisation des pièges chimiques dans la dégradation de la carbamazépine montre que les espèces radicalaires responsables de la dégradation sont majoritairement les radicaux hydroxyles avec la participation de trous positifs, des électrons solvatés et des radicaux superoxydes interviennent dans une moindre mesure. Plusieurs voies de transformation ont été déterminées après l'identification des photoproduits, des réactions d'hydroxylation, époxydation, contraction du cycle ouverture de cycle [33].

### ***1.1.3. Le diclofénac***

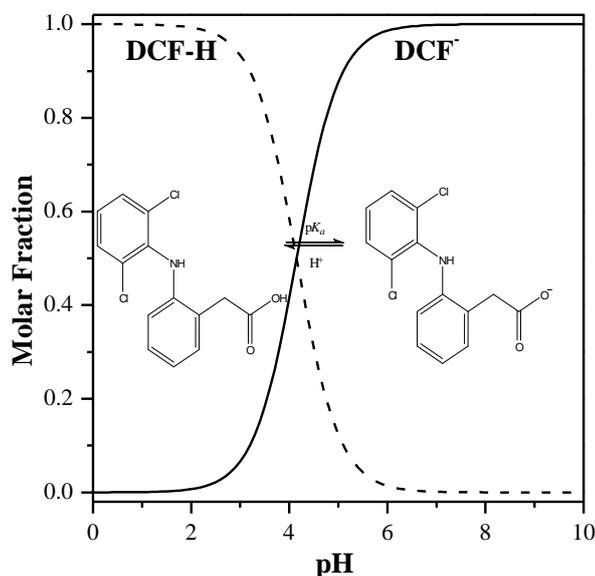
Le diclofénac est un médicament appartenant à la famille des anti-inflammatoires non stéroïdien (AINS) utilisé dans le traitement de l'inflammation et la douleur associées à différentes maladies rhumatismales et non rhumatismales. C'est l'un des anti-inflammatoire non stéroïdien les plus souvent prescrits, sa consommation par an dans le monde est environ 877 tonnes en 2007 [34].

Le diclofénac fait partie des substances pharmaceutiques les plus fréquemment détectées dans l'environnement. Des mesures de concentration montrent que le diclofénac est présent dans les eaux de surfaces de quelques ng.L<sup>-1</sup> jusqu'à 15 µg.L<sup>-1</sup> [35], et dans le sol avec une concentration qui peut aller jusqu'à 1,16 µg.kg<sup>-1</sup>

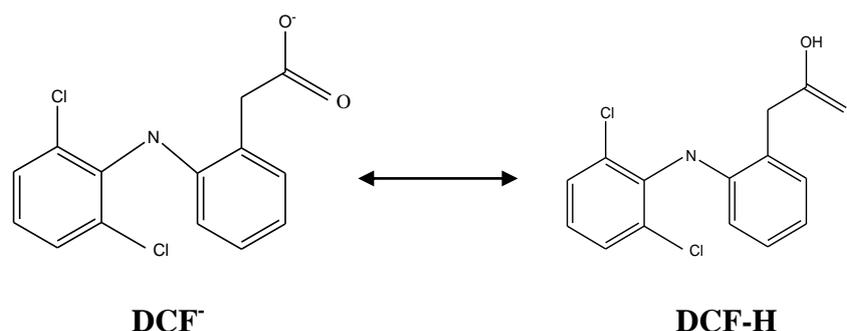
[36]. Sa concentration dans les effluents peut atteindre  $94,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  et les traitements effectués au niveau des STEU peuvent éliminer jusqu'à 80% de la quantité rejetée dans les effluents [6].

Après administration par voie orale, le temps de demi-vie de diclofénac dans le corps est de 2 heures. Les données de métabolisme rapportent que 65% sont éliminés dans les urines (seulement 6% restent sous forme inchangé) sous forme des dérivés hydroxylés et 35% de la dose sont éliminés sous formes de métabolites fécaux qui ne sont pas encore identifiés [34].

Comme pour la plupart des composés organiques, la spéciation de diclofénac dépend du pH de la solution, il peut être présent sous différentes formes. A pH inférieur à 2, le diclofénac se présente sous sa forme moléculaire (DCF-H). Cependant, à des pH supérieurs à 6 le groupement carboxyle peut perdre son atome d'hydrogène, le diclofénac est donc sous sa forme anionique (DCF<sup>-</sup>) [37]. La figure suivante présente la spéciation du diclofénac en fonction du pH.



*Figure.I.6: Spéciation du diclofénac en fonction du pH.*



**Figure.I.7:** Equilibre protolytique entre les deux formes de diclofénac

### ***1.1.3.1. Toxicité de diclofénac***

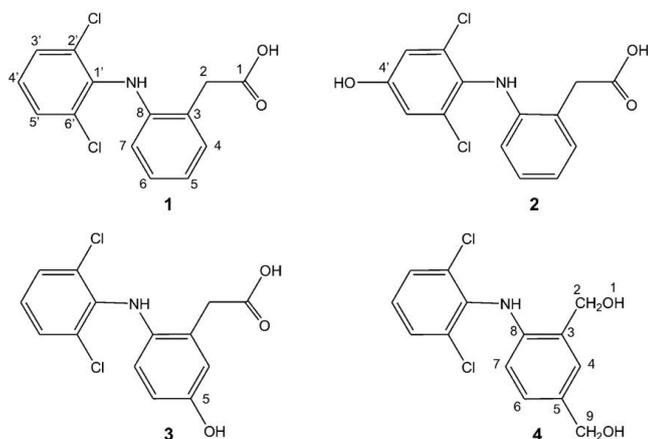
D'une façon générale, la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement peut contaminer les organismes vivants surtout s'ils sont bioaccumulables. En 2004, Schwaiger et *al.*, [38] ont montré que le diclofénac cause des atteintes rénales chez les poissons comparables à celles observées chez l'homme et les mammifères. Pour des concentrations de l'ordre du mg.L<sup>-1</sup>, le diclofénac peut causer aussi une toxicité chronique chez les invertébrés [39], un retard d'éclosion chez les embryons des poissons zèbre [40] et il est responsable aussi du déclin de populations de vautours au Pakistan, Inde, Bangladesh et au Népal en provoquant une insuffisance rénale car, selon les auteurs, il est bioaccumulable dans leur chaîne alimentaire [41].

### ***1.1.3.2. Biodégradation de diclofénac***

Dans ce domaine, plusieurs études se sont intéressées au devenir de diclofénac dans l'environnement. L'utilisation des boues activées parmi les procédés biologiques intensifs utilisés dans les STEU, dans lesquels les microorganismes sont appliqués à la destruction ou la minéralisation complète des micropolluants; seuls 40% de la concentration initiale de diclofénac sont éliminés par cette voie [34].

Une année plus tard, Marco-Urrea et *al.*, se sont attachés à évaluer la dégradation de diclofénac en présence d'un champignon vecteur de la pourriture blanche *Trametes versicolor* [42]. La biodégradation de diclofénac a permis d'obtenir 94% de disparition après une heure d'incubation. Par ailleurs, cette étude a montré que la biodégradation de diclofénac conduit à la formation de deux métabolites hydroxylés de diclofénac (composés 2 et 3) qui disparaissent après 24 heures

conduisant à la diminution de l'écotoxicité mesurée par le test Microtox, et la formation de 4-(2,6-dichlorophénylamino)-1,3-benzènediméthanol (composé 4) après oxydation par la laccase.

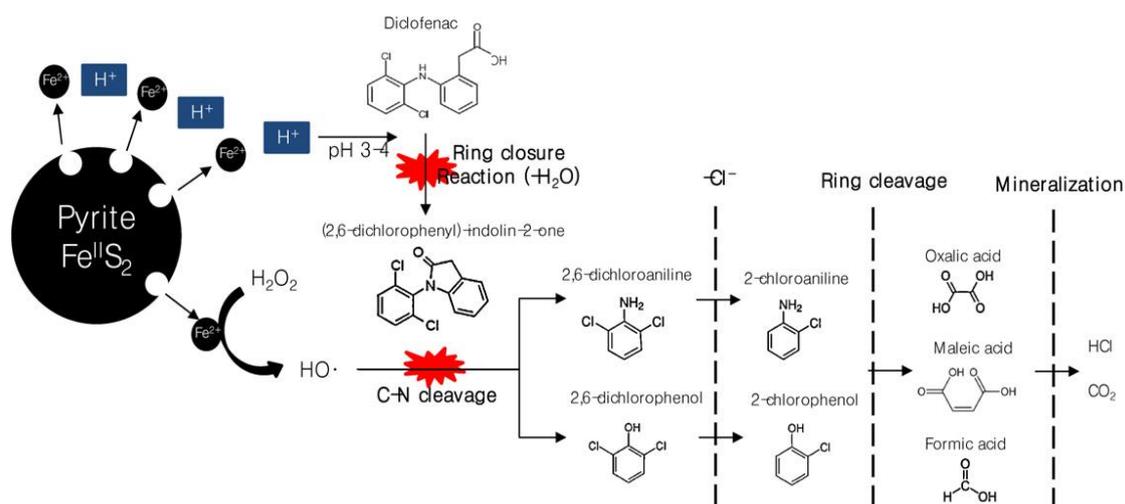


**Figure.I.8:** structures de diclofnac et ses Métabolites proposés par Marco-Urrea et al[41].

### ***1.1.3.3. Dégradation de diclofnac par les procédés d'oxydation avancée***

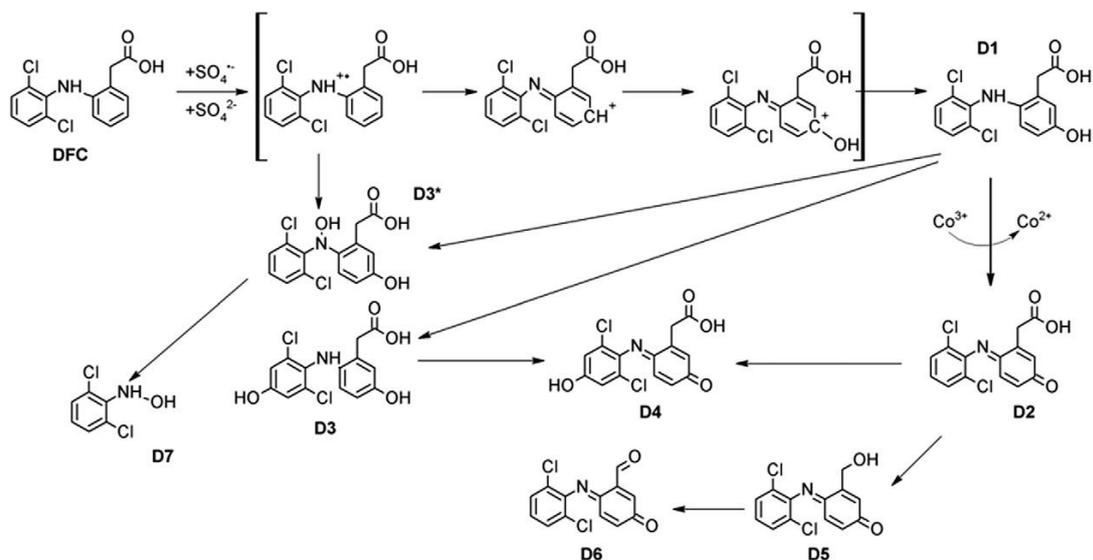
#### ***1.1.3.3.1. Oxydation de diclofnac***

Une étude d'oxydation a été menée par Bae et *al.*, sur la dégradation de diclofnac par la réaction de Fenton en milieu hétérogène en utilisant la pyrite comme catalyseur [43]. A pH acide et après 120 secondes de contact, une disparition totale du composé a été obtenue, alors que la dégradation par le Fenton classique est partielle et plus lente (65% après 180 secondes). L'étape primaire est l'attaque par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de fenton en présence de la pyrite. Trois produits majoritaires ont été identifiés : 2,6-dichlorophénol, 2-chloroaniline et 2-chlorophénol qui à leur tour se dégradent, par l'attaque des  $\bullet\text{OH}$  conduisant, finalement à la formation de l'acide chlorhydrique et le dioxyde de carbone selon le schéma suivant :



**Figure.I.9:** Voies d'oxydation de diclofénac par la pyrite.

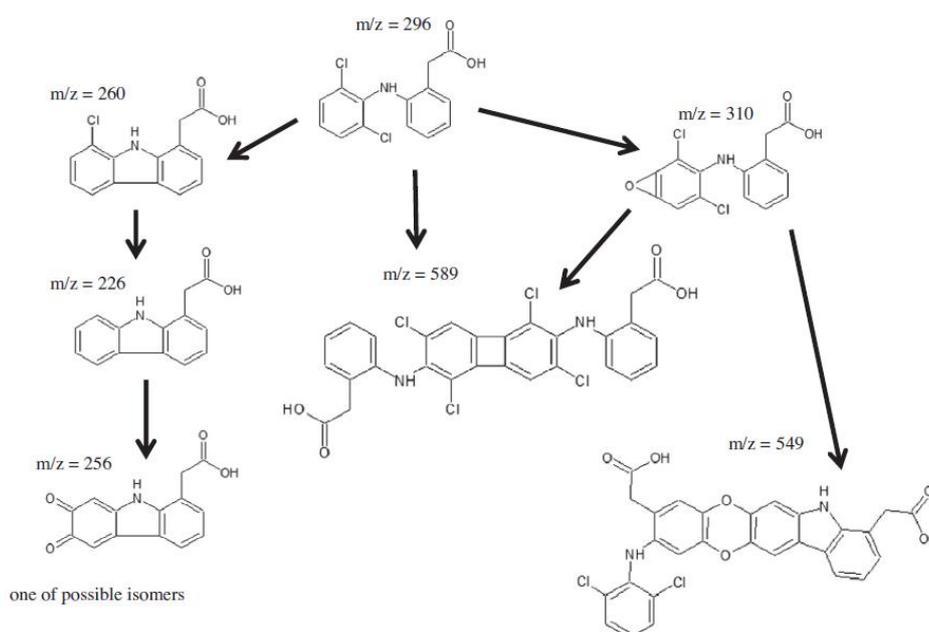
L'oxydation de diclofénac par les radicaux sulfates a été étudiée par Mahdi Ahmed *et al.*, [44], avec un pH de la solution ajusté à 4,2 pour éviter la précipitation du composé. Les radicaux sulfates générés dans le milieu sont issus de la réaction de peroxymonosulfate (PMS) avec le cobalt (Co<sup>2+</sup>) ([PMS] = [Co<sup>2+</sup>] = 250 μmol.L<sup>-1</sup>). Cette étude a été réalisée sur une concentration initiale en diclofénac égale à 50 μmol.L<sup>-1</sup>, la cinétique de dégradation est une cinétique de pseudo-deuxième ordre (avec une constante apparente égale à 0,5±0,02 min<sup>-1</sup>). Dans cette étude, 83% de disparition ont été obtenus après 2 minutes de contact car la constante de vitesse de l'oxydation de diclofénac par les radicaux sulfates est très importante, de l'ordre de 9,2x10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. La réaction principale passe par la formation intermédiaire d'un radical cation centré sur l'azote formé probablement par mécanisme de transfert d'électron entre le diclofenac et le radical sulfate. Ce dernier conduit à la formation de dérivés quinones-imine (figure.I.10). La technique de la dégradation par les ions sulfate est prometteuse au niveau des traitements des eaux usées à cause de la grande sélectivité des radicaux hydroxyles vis-à-vis ces composés pharmaceutiques en limitant le quenching des radicaux par la matière organique présente dans le milieu.



**Figure.I.10:** Oxydation de diclofénac par les radicaux sulfates.

***1.1.3.3.2. Photodégradation diclofénac en milieu homogène***

Selon Keen et *al.*, [45], la photolyse directe de diclofénac dans l'eau ultra pure sous irradiation UV conduit à la formation de dimères par combinaison de deux molécules mères ou la combinaison de la molécule mère avec un produit de transformation selon le schéma de la figure I.11. L'oxygène singulet est l'agent responsable de la formation de ces dimères en passant par la formation intermédiaire d'époxyde. Le rendement quantique apparent de la réaction varie de 0,19 - 0,21 ± 0,02 suivant le type de lampe utilisée.



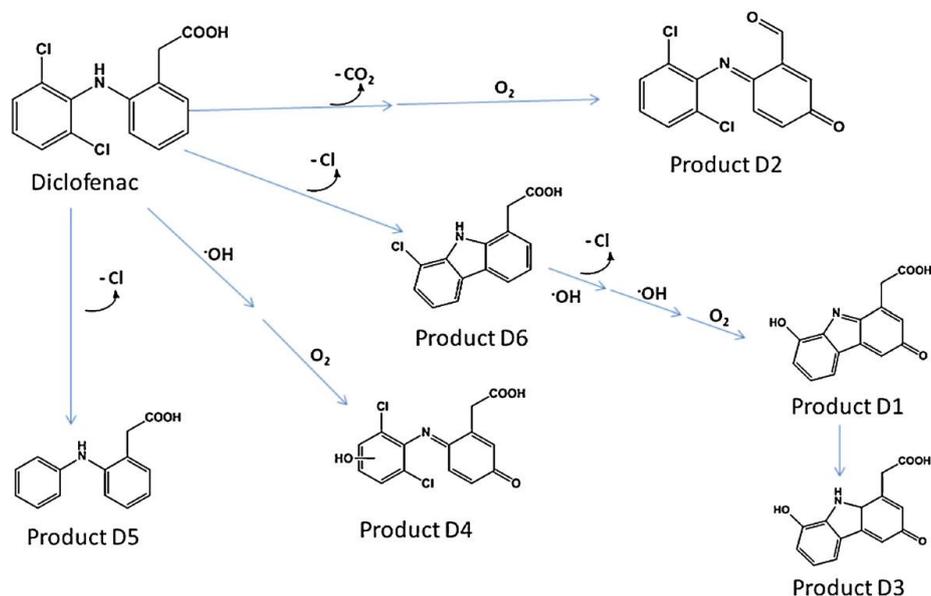
**Figure.I.11** : Formation de dimères par photolyse directe de diclofénac.

Lors d'une autre étude réalisée par Arany et *al.*, sur la dégradation de diclofénac par l'irradiation ultraviolette sous vide [46], les auteurs ont supposé que les espèces radicalaires responsables de la dégradation du composé sont les radicaux hydroxyles, hydroperoxydes et les atomes d'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que les produits issus de la transformation de diclofénac sont des dérivés hydroxylés avec la possibilité de formation de deux acides acétiques : 1-(8-chlorocarbazoly) et 1-(8-hydroxycarbazoly).

Des expériences de photodécomposition directe du diclofénac par une lampe monochromatique ( $\lambda=254$  nm) réalisées par Meite et *al.*,. Les résultats montrent que les vitesses de dégradation décrivent une cinétique d'ordre 1 avec un rendement quantique estimé à 0,3 à 254 nm dans une solution très diluée ( $< 1 \mu\text{M}$ ) en présence d'oxygène dissous [47].

Salgado et *al.*, [48] se sont intéressés à la dégradation de diclofénac dans l'eau pure et dans les effluents filtrés et non filtrés d'une station de traitement des eaux usées en utilisant une lampe polychromatique (200-450 nm). Les résultats obtenus montrent que la dégradation est meilleure dans l'eau pure, elle est quasi complète après quelques minutes avec une constante de vitesse égale à  $0,04181 \text{ s}^{-1}$  contre  $0,01571 \text{ s}^{-1}$  dans les effluents filtrés et  $0,00835 \text{ s}^{-1}$  dans les effluents non-filtrés. La photolyse directe de diclofénac conduit à la formation de six photoproduits

obtenus par différentes voies : décarboxylation, déhalogénéation, hydroxylation, cyclisation et oxydation. Les nombreux photoproduits observés au cours de la dégradation de diclofénac sont représentés sur la figure suivante :



**Figure.I.12:** Mécanisme de la phototransformation de diclofénac

Agüera et *al.*, [49] ont identifié lors de la dégradation de diclofénac sous l'irradiation solaire dans l'eau pure et dans l'eau douce synthétisée, un total de treize photoproduits. Deux voies primaires sont possibles : la première voie est la photocyclisation de diclofénac pour former des dérivés de carbazole avec une possibilité de formation de dimères, la deuxième est la décarboxylation suivie par une oxydation de la chaîne alkyle. Le produit majoritaire obtenu est le 8-chloro-9H-carbazole-1-yl-acide acétique.

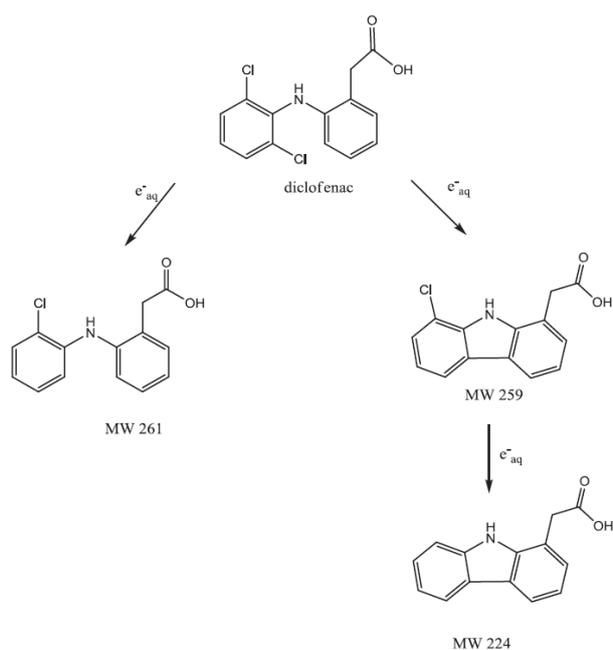
Une autre voie a été envisagée pour expliquer la dégradation photoinduite de diclofénac lors de l'étude en solution aqueuse de la disparition de diclofénac par le procédé photo-Fenton sous l'effet de lumière solaire en utilisant les complexes de ferrioxalate. Dans ces conditions, la dégradation de diclofénac suit une cinétique de premier ordre. La disparition totale du composé est obtenue pour un ratio fer/oxalate égal à 1:3 à pH acide (pH = 5) et un rapport 1:9 à pH neutre (pH=6) correspondant respectivement à un taux de minéralisation de 63 et 55% après 90 minutes sous irradiation [37].



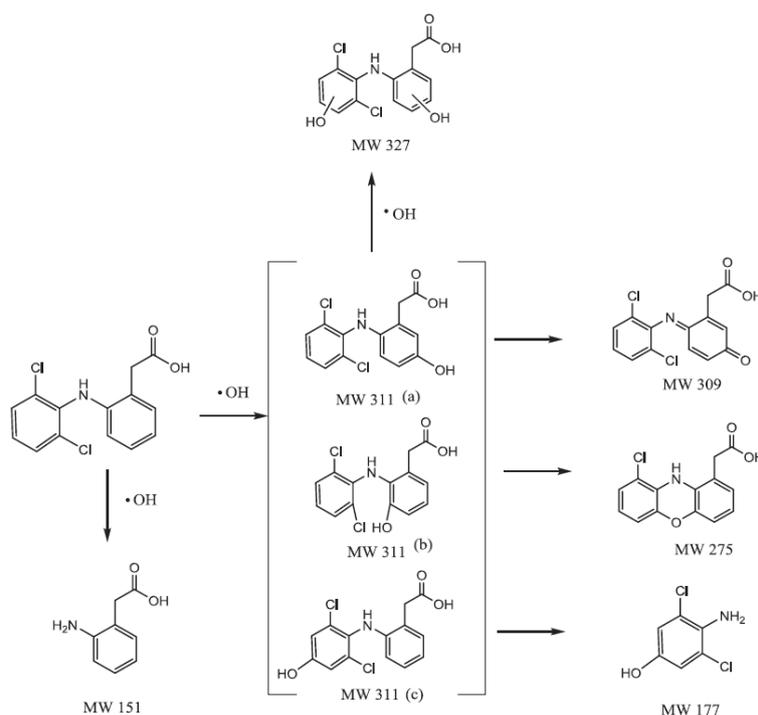
## Synthèse bibliographique

radicaux hydroxyles et à sa réduction par les électrons solvatés par irradiation  $\gamma$  (radiolyse pulsée de l'eau). La dégradation totale de diclofénac est atteinte en présence des électrons solvatés alors qu'en présence des radicaux hydroxyles, cette dégradation correspond à 60% du composé de départ avec des constantes de vitesse égales à  $1,53 \times 10^9$  et  $9,29 \times 10^9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  respectivement. La contribution de l'électron solvaté à la transformation de diclofénac conduit à la formation de trois produits après la rupture de la liaison C-Cl (schéma.a de la figure I.14) alors que la dégradation de diclofénac par les radicaux hydroxyles mène à la formation de huit photoproduits impliquant un mécanisme d'attaque du cycle aromatique (schéma.b de la figure I.14).

L'évaluation de la toxicité des intermédiaires de réaction permet de conclure que les procédés de réduction avancée sont plus appropriés comparé aux processus de réduction. Ces derniers ont besoin généralement d'une dose d'irradiation beaucoup plus élevée.



### *a. Attaque par l'électron solvaté*

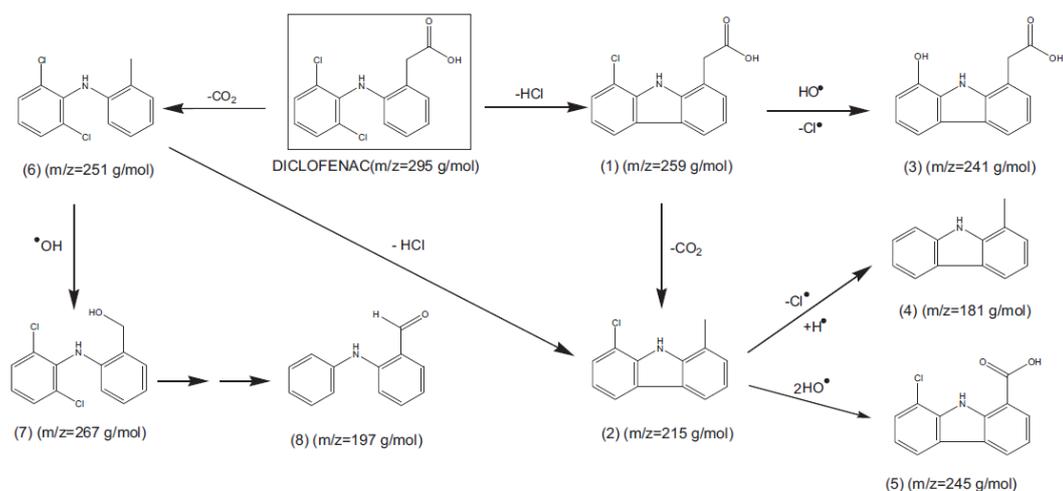


**b. Attaque par les radicaux hydroxyles.**

**Figures.I.14:** Produits de transformation de diclofénac sous irradiation  $\gamma$

**1.1.3.3.3. Photocatalyse de diclofénac**

En 2011, Martinez et *al.*, [52] se sont intéressés à la photodégradation en milieu aqueux de diclofénac en présence de différents types de  $\text{TiO}_2$ . Les auteurs ont montré que l'efficacité de l'élimination dépendait de plusieurs paramètres : le type du photocatalyseur utilisé, la concentration de l'oxygène et la présence d'un co-oxydant dans le milieu à savoir le peroxyde d'hydrogène. Sous irradiation ultraviolette, conditions optimales de dégradation de diclofenac correspondaient à une masse de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase en présence de 50% d'oxygène (V/V) ; sous ces conditions la constante de vitesse apparente était de  $0,9025 \text{ min}^{-1}$ . Alors qu'en UV-Vis, la photodégradation de diclofenac est favorisée en présence de  $\text{TiO}_2$  P25 ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) avec 100 % d'oxygène ou en absence d'oxygène avec  $5 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec des constantes cinétiques de  $0,29 \text{ min}^{-1}$  et  $0,477 \text{ min}^{-1}$  respectivement. Un total de huit photoproduits a été identifié soit par décarboxylation ou photocyclisation de diclofénac suivies par une attaque par les radicaux hydroxyle ou par une perte de chlore. Un mécanisme de dégradation a été proposé et est présenté ci-dessous :

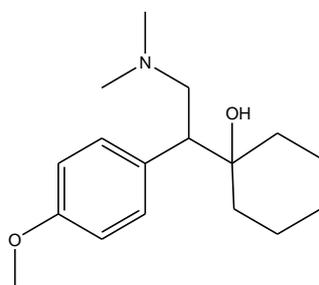


**Figure.I.15:** Produits de la photocatalyse de diclofénac par  $TiO_2$  Degussa P25.

Une étude très récente réalisée par Aguinaco et *al.*, sur la photodégradation complète de diclofénac en utilisant  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de  $TiO_2$  et  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $O_3$ , a montré que le taux de minéralisation est environ 75% au bout de 60 minutes de réaction. Les réactions intermédiaires sont majoritairement des réactions d'hydroxylation pour former à la fin un mélange de dérivés phénoliques [53].

#### **1.1.4. La venlafaxine**

La venlafaxine est un antidépresseur utilisée comme inhibiteur de la recapture de la noradrénaline et de la sérotonine. Cette molécule est fréquemment détectée dans les eaux usées ainsi que dans les eaux de surface voire les eaux souterraines. A pH environnemental, la venlafaxine est chargée positivement ( $pka = 10,09$ ).



**Figure.I.16 :** Structure de la venlafaxine

## Synthèse bibliographique

Les mesures de la concentration de la venlafaxine dans les effluents des eaux usées montrent qu'elle est présente avec des taux qui peuvent aller jusqu'à  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  [54], dans les de surfaces jusqu'à  $1000 \text{ ng.L}^{-1}$ . Valcárcel *et al.*, 2011 ont détecté la venlafaxine dans les eaux souterraines à des concentrations de  $14 \text{ ng.L}^{-1}$  [55]. Malheureusement, une étude récente a prouvé son existence dans l'eau du robinet à une concentration de  $9 \text{ ng.L}^{-1}$  [56]. Selon Schultz *et al.*, la venlafaxine est présente dans les sédiments à des concentrations voisines de  $30 \text{ ng.g}^{-1}$  [57].

Les données de métabolisation de la venlafaxine montrent qu'après 48 h son ingestion, 13% du composé actif sont excrétés par l'organisme, environ 5% restent sous la forme inchangée et 8% seulement correspondent aux métabolites de la molécule. La métabolisation de la venlafaxine dans le corps humain conduit à la formation de deux métabolites minoritaires : N-desméthylvenlafaxine (NDV) et N,O-didesméthylvenlafaxine (DDV). Le métabolite O-déméthylvenlafaxine (ODV) est le métabolite majoritaire, il peut être présent dans l'environnement à des concentrations parfois supérieures à celles de la venlafaxine [54].

### ***1.1.4.1. Toxicité de la venlafaxine :***

Parmi les études réalisées sur la présence et la biotransformation de la venlafaxine dans l'environnement, une étude a été faite par Painter *et al.*, [58] sur la toxicité chronique de la venlafaxine. Pour une concentration de la venlafaxine variant de 500 à 5000  $\text{ng.L}^{-1}$ , celle-ci peut affecter la stratégie d'évitement des prédateurs de larves de poissons, et elle peut entraîner aussi une toxicité létale et sublétales chronique aiguë dans le développement des plantes vasculaires [59].

### ***1.1.4.2. Biodégradation de la venlafaxine***

Gasser *et al.*, se sont intéressés à la biodégradation de la venlafaxine (VNF) et son métabolite O-desméthylvenlafaxine (ODV) dans les eaux usées en présence et en absence d'oxygène [60]. Dans ce travail, les auteurs ont réalisé la biodégradation des deux composés en batch pendant 80 jours et à  $28^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus montrent que la VNF a été éliminée plus rapidement en milieu anaérobie qu'en milieu aérobie avec des valeurs de  $DT_{50}$  estimées respectivement à 60 et 80 jours.

Dans le cas de l'ODV, il a été montré que sa dégradation est plus lente par rapport à la venlafaxine en condition anaérobie (seulement 10% de dégradation après

80 jours d'incubation) mais plus rapide en condition aérobie avec une valeur de  $DT_{50}$  estimée à environ 30 jours.

### *1.1.4.3. Dégradation de la venlafaxine par les procédés d'oxydation avancée*

Très peu de travaux ont été réalisés sur la transformation de la venlafaxine par les procédés d'oxydation avancée. Une étude menée par Reungoat et al., basée sur le traitement par ozonation et par filtration sur le charbon actif a montré que l'élimination de la venlafaxine par filtration sur le charbon actif est supérieure à 90% et qu'environ 80% de disparition ont été observés par ozonation [61].

La photolyse directe de la venlafaxine en utilisant une lampe émettant à 254 nm conduit à la disparition de 60% de la quantité initiale. Cependant, une élimination quasi-totale du composé a été mentionnée lors de l'utilisation de l'anatase comme catalyseur [62].

### ***1.2. Les procédés d'oxydation avancés***

Au cours des dernières décennies, l'apparition des micropolluants dans les milieux aquatiques est devenue un problème mondial et un grand défi pour la communauté scientifique. Une grande partie de ces composés n'est pas éliminée dans les stations d'épuration puisqu'ils résistent à la dégradation par les procédés biologiques et chimiques classiques, citant l'élimination par adsorption sur charbon actif, processus d'oxydation, nanofiltration, coagulation-floculation, osmose inverse et les bioréacteurs à membrane.

Des réglementations plus rigoureuses concernant les produits toxiques ont été introduites, suite à la prise de conscience sur l'augmentation des risques sur la santé humaine et sur l'environnement.

Ainsi, il est donc nécessaire de développer une technique plus efficace pour faire face à ce problème et éliminer les micropolluants émergents présents dans les eaux usées mais aussi évaluer leur devenir dans l'environnement afin de prévenir le rejet de ces composés potentiellement dangereux. Parmi les procédés les plus récents et les plus promettant dans le traitement de l'eau, on peut citer les procédés d'oxydation avancée (POAs). Ces procédés permettent d'aboutir à la minéralisation totale des micropolluants organiques nocifs pour l'environnement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et acides minéraux correspondants. Les procédés d'oxydation avancée permettent de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux ; ils présentent aussi l'avantage de travailler dans les conditions normales de pression et de température. Ces procédés sont tous basés sur la production *in-situ* d'entités chimiques réactives peu sélectives à très fort potentiel d'oxydation (très souvent les radicaux hydroxyles •OH). La constante de réaction des radicaux hydroxyles avec la majorité des polluants organiques est comprise entre 10<sup>6</sup> et 10<sup>9</sup> mole.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [63].

Les POAs sont nombreux et aujourd'hui il est possible de les classer de différentes façons : soit en fonction de l'utilisation d'énergie ou pas, soit en fonction du milieu (hétérogène ou homogène) ou encore en distinguant les procédés chimiques et photochimiques. Au-delà de vouloir faire un catalogue exhaustif de tous les procédés d'oxydation avancée, cette partie présentera les procédés les plus classiques en donnant les informations principales sur chacun d'eux avant

de s'attarder sur les procédés d'intérêt pour ce travail de thèse. Ainsi, les procédés chimiques majeurs seront présentés dans un premier temps avant d'introduire les procédés photochimiques.

### *1.2.1. Procédés chimiques*

Dans ces procédés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs les plus utilisés. A l'obscurité, ces composés engendrent in-situ la formation d'entités très réactives dotées d'un pouvoir oxydant élevé. L'oxygène (comme oxydant doux), est également capable de conduire à la formation des radicaux peroxydes ( $O_2^{\bullet-}$ ) et ce dans des conditions bien particulières.

#### *1.2.1.1. L'ozonation*

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant fort ( $E^\circ (O_3/O_2) = 2,07 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), il a été utilisé pour la désinfection de l'eau. En solution aqueuse, il peut réagir avec les micropolluants soit par voie directe par attaque électrophile des composés aromatiques ou addition sur un cycle aromatique, soit par réaction indirecte où les polluants sont absorbés par le catalyseur et la réaction d'oxydation par l'ozone se fait à la surface du catalyseur [64]. L'efficacité du système dépend du pH du milieu ; ainsi à pH acide, l'ozone attaque sélectivement les doubles liaisons des noyaux aromatiques et les doubles liaisons conjuguées des chromophores (mécanisme de Criegee) [65] pour former à la fin les aldéhydes, les acides carboxyliques et d'autres sous produits [66]. Cependant, à des pH plus élevés, l'ozonation conduit à la production des radicaux  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{HO}_4^\bullet$  ce qui rend le système plus efficace [67].

Malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone, la minéralisation totale des micropolluants n'est pas atteinte. L'application de l'ozonation pourrait ne pas être envisageable d'une part les coûts généraux que nécessite sa production et d'autre part la faible stabilité et la solubilité dans l'eau.

***1.2.1.2. La peroxonation***

Afin d'améliorer l'oxydation par l'ozone, il a été montré que son association avec le peroxyde d'hydrogène apparaît être une méthode très efficace pour la production des radicaux hydroxyles selon l'équation (I-1) [68] :



Ce procédé est plus efficace que l'ozonation, mais son application reste toujours limitée car il est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation (faible solubilité de O<sub>3</sub> et la forte consommation énergétique).

***1.2.1.3. La réaction de Fenton***

Ce procédé a été découvert en 1894 par Henry John Horstman Fenton, il décrivait qu'il est possible d'activer le peroxyde d'hydrogène avec les sels de fer (II) [69]. Ce n'est que plus tard (en 1934) que Haber et Weiss [70] ont montré que les espèces responsables de l'oxydation des différentes molécules organiques sont les radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :



L'utilisation du fer(II) et le peroxyde d'hydrogène dans le domaine de la dépollution des eaux ne présente aucun danger pour l'environnement car le fer est présent dans les sols, les compartiments aquatiques et aussi dans l'atmosphère. Ainsi, la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de l'eau et l'oxygène.

Malgré sa mise en œuvre relativement simple et peu coûteuse, le procédé de Fenton présente certains inconvénients majeurs. Le premier consiste à l'utilisation des acides étant donné que la réaction ne se produit qu'à pH=3, ce qui nécessite la neutralisation du milieu réactionnel après la réaction pour précipiter le fer et donc une étape de filtration indispensable avant le rejet dans le milieu naturel. Le deuxième inconvénient est une constante de réaction très faible (55 L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) ce qui nécessite l'utilisation de grande quantités de réactifs.

***1.2.2. Procédés photochimiques***

***1.2.2.1. En phase homogène***

***1.2.2.1.1. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)***

La photolyse de peroxyde d'hydrogène aqueux a fait l'objet de plusieurs études. Il a été montré que l'absorption d'un photon du domaine de l'ultra-violet par le peroxyde d'hydrogène conduit à la formation de radicaux hydroxyles (réaction I-3). La production de ces radicaux est affectée par les paramètres physico-chimiques du milieu tels que : la température, le pH et la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [71]. Cependant l'utilisation d'une forte concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut ralentir la réaction par piégeage des radicaux hydroxyles car la réaction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec les radicaux <sup>•</sup>OH qui est très efficace (réaction I-4)



***1.2.2.1.2. Photolyse de l'ozone***

Dans le but d'améliorer la réactivité de l'ozone, de nombreuses études ont montré que sa photolyse est possible. En effet, sous irradiation ultraviolette, l'ozone absorbe les photons pour produire le peroxyde d'hydrogène (réaction I-5) qui se décompose pour produire d'avantage les radicaux hydroxyles (réaction I-6) [72].



***1.2.2.1.3. Photo-peroxonation (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)***

Dans le procédé de la photo-peroxonation, l'association de la lumière et le peroxyde d'hydrogène permet l'accélération de la production des radicaux hydroxyles (réactions I-3 et I-5). La réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique de deux réactions : photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'ozone.

### ***1.2.2.1.4. Photo-fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )***

Le procédé de photo-Fenton est la réaction entre le fer et le peroxyde d'hydrogène en présence de la lumière ultraviolette. Cette activation augmente d'une manière considérable la vitesse de la formation des radicaux  $\bullet OH$  et les taux de minéralisation par rapport au procédé Fenton classique. Dans ce système, les radicaux hydroxyles sont formés en continu par deux voies principales : la première est l'oxydation du fer(II) par le peroxyde d'hydrogène (réaction I-2) et la seconde est la réduction du fer(III) produit dans la première étape (réaction I-7) [73].



Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons plus en détail les procédés d'oxydation avancée qui ont été utilisés lors de ce travail de recherche :

- oxydation par les ions persulfates et son activation par le fer et la lumière.
- photocatalyse hétérogène par les oxychlorures de bismuth.

### ***1.2.2.1.5. L'oxydation par les ions persulfates ( $S_2O_8^{2-}$ )***

L'ion persulfate avec un potentiel d'oxydoréduction de 2,05 V est capable d'oxyder plusieurs types de composés organiques. Il est utilisé dans des domaines très variés citant comme exemple son utilisation dans le traitement des fluides hydrauliques ou comme initiateur de réaction dans l'industrie pétrochimique [74].

Il apparait ainsi que les procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de l'ion persulfate constituent une technologie émergente pour décomposer les molécules les plus récalcitrantes.

En 1962, House et *al.*, ont étudié l'activation des ions persulfate par les métaux de transition, tel que le cuivre, l'argent, cérium, et le cobalt, pour détruire potentiellement les contaminants organiques présents dans les sols [75].

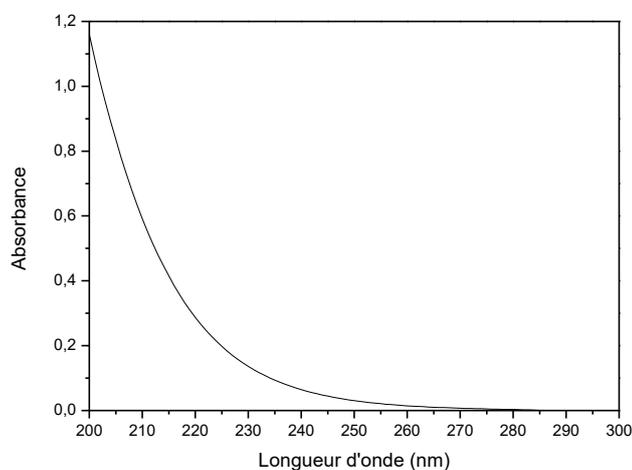
Généralement, les ions persulfates peuvent être activés par plusieurs méthodes comme la chaleur, l'irradiation lumineuse, l'ajout d'un métal de transition (radiolyse), et les micro-ondes.

*I.2.2.1.5.a. Activation des persulfates par UV*

En 1959, Tsao et Wilmarth ont reporté que la photolyse des ions persulfate conduit, par rupture homolytique de la liaison S-S, à la formation d'une paire de radicaux-ions sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_4^-$ ) [76].



Le spectre d'absorption UV-Visible des ions persulfates ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à pH libre montre que ces ions absorbent dans le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 270nm (figure.I.17).

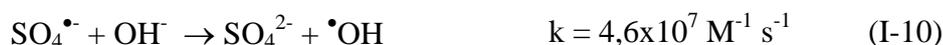


*Figure.I.17 : Spectre d'absorption UV-Visible des ions persulfates ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à pH libre et à température ambiante*

D'après Criquet et *al.*, le rendement quantique de la formation des radicaux sulfates est égal à 0,52 [77]. Ces radicaux présentent un maximum d'absorption entre 440-450 nm avec un coefficient d'absorption molaire d'environ  $1600 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  avec un potentiel redox égale à 2,6 V voisin à celui des radicaux hydroxyles (2,8 V) mais avec une sélectivité un peu plus importante que le radical  $\bullet\text{OH}$ . Il a été montré que ces radicaux sont plus efficaces à dégrader certaines molécules comme 2,4-dichlorophénol, atrazine et naphthalène par rapport aux radicaux hydroxyles [78].

L'implication de l'une ou l'autre de ces deux espèces radicalaires dans telle ou telle réaction n'est pas encore totalement clarifiée. Cependant, une étude réalisée en 1967 par Dogliotti montre que les radicaux sulfates prédominent dans la photolyse

des persulfates en milieu neutre ou acide (réaction II-9), alors qu'à pH >8,5 les radicaux sulfates se convertissent en  $\bullet\text{OH}$  (réaction II-10) [79] :



Ces radicaux hautement réactifs sont capables d'amorcer l'oxydation et la minéralisation de substrats organiques (P) par différents mécanismes tels que le transfert d'électron ( $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{P} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{P}^{\bullet+}$ ), l'arrachement d'un atome d'hydrogène ( $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{PH} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{P}^{\bullet}$ ) ou encore des mécanismes d'addition, conduisant à l'élimination totale ou partielle du composé organique [80]. Ainsi, la recombinaison des radicaux sulfates est aussi envisageable ce qui peut ralentir la vitesse de dégradation du composé selon la réaction suivante :



Le radical sulfate peut exister sous une forme protonnée ( $\text{HSO}_4^{\bullet}$ ) mais uniquement en milieu très acide.

L'avantage d'utiliser l'ion persulfate est qu'il est soluble dans l'eau, un oxydant non sélectif et stable à température ambiante [81], et aussi son indépendance au pH

#### ***1.2.2.1.5.b. Activation des ions persulfates par le Fer(II)***

L'introduction d'un métal dans le milieu réactionnel permet l'accélération de la vitesse de dégradation des produits organiques par rapport à l'oxydation avec les ions persulfate seuls. Il est bien établi que l'activation des persulfates par un métal se fait selon la réaction suivante :



Les sels de fer sont les plus utilisés car c'est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Une fois les radicaux sulfates produits dans le milieu, ils peuvent initier une série de réactions pour produire d'autres espèces radicalaires telles que les radicaux hydroxyles (I-17 et I-18) selon le tableau suivant:

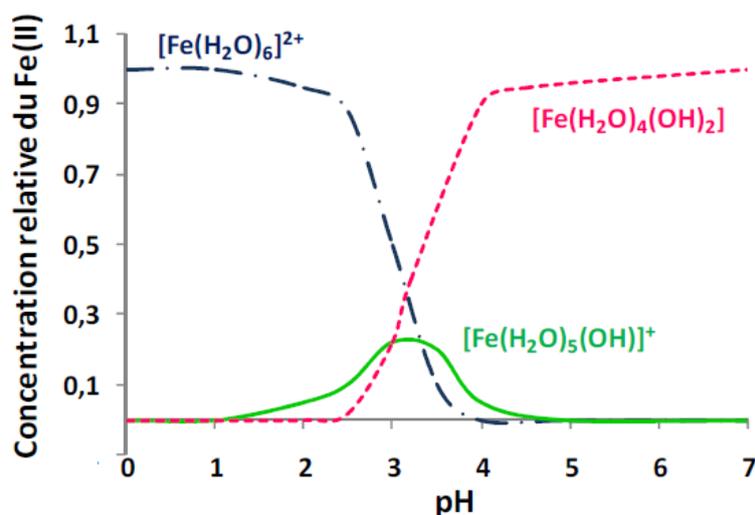
**Tableau.I.1:** Réaction pouvant se produire lors de l'activation des ions persulfates.

Réaction	Constante de vitesse k (mol.L <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	
$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-} + Fe^{3+}$	k= 2,7x10 <sup>1</sup>	I-13
$SO_4^{\bullet-} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow 2 SO_4^{2-}$	k=4,0x10 <sup>8</sup>	I-14
$SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+}$	k=3,0x10 <sup>8</sup>	I-15
$SO_4^{\bullet-} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S_2O_8^{\bullet-}$	k=6,1x10 <sup>5</sup>	I-16
$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + \bullet OH$	k= 6,5x 10 <sup>7</sup>	I-17
$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + \bullet OH$	k= 2,0 x 10 <sup>3</sup>	I-18
$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$	k= 5,5x10 <sup>9</sup>	I-19

Cependant, il existe une réaction de recombinaison efficace qui pourrait limiter l'efficacité du système :



Lorsque les sels du fer(II) sont utilisés comme catalyseur, il faut prendre soin du pH car le Fe<sup>2+</sup> a un comportement très distinct en solution aqueuse et il se présente sous plusieurs formes. Le fer(II) est présent sous forme du complexe aqueux [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> pour des pH inférieurs à 3 et sous forme de Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> à des pH supérieurs [82].



**Figure.I.18:** Spéciation du Fe<sup>2+</sup> en solution aqueuse en fonction du pH :

$$[Fe^{2+}]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Selon Morgan et *al.*, [83] la constante de vitesse de  $\text{Fe}[\text{OH}]^+$  est  $9,2 \times 10^4$  fois plus importante que celle de  $\text{Fe}^{2+}$  ce qui explique le fait généralement observé que le pH optimal pour la réaction est de 3.

### ***1.2.2.2. La photocatalyse hétérogène***

Durant les années quatre-vingt, de nombreux travaux de recherche ont montré que l'excitation des oxydes métalliques (semi-conducteur) par la lumière UV permet la minéralisation totale des polluants organiques en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et ions inorganiques. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  ... etc. Ces semi-conducteurs sont caractérisés par une bande de valence et une bande de conduction, l'espace entre les deux bandes est appelé bande interdite (bande gap).

#### ***1.2.2.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène***

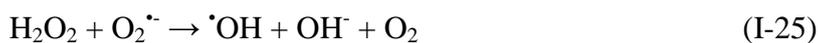
Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Une fois le semi-conducteur excité, un électron ( $e^-$ ) passe de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant ainsi une lacune dans la bande de valence nommée trou positif ( $h^+$ ). Ces porteurs de charges peuvent soit se recombiner, soient se séparer pour réagir avec d'autres espèces présentes à la surface du photocatalyseur. Pour que ces réactions aient lieu, il faut que les photons incidents émettent principalement en UV (ou visible dans certain cas) une énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur.

Les trous positifs peuvent réagir avec les donneurs d'électron tels que l'eau et les anions  $\text{OH}^-$  pour produire des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :



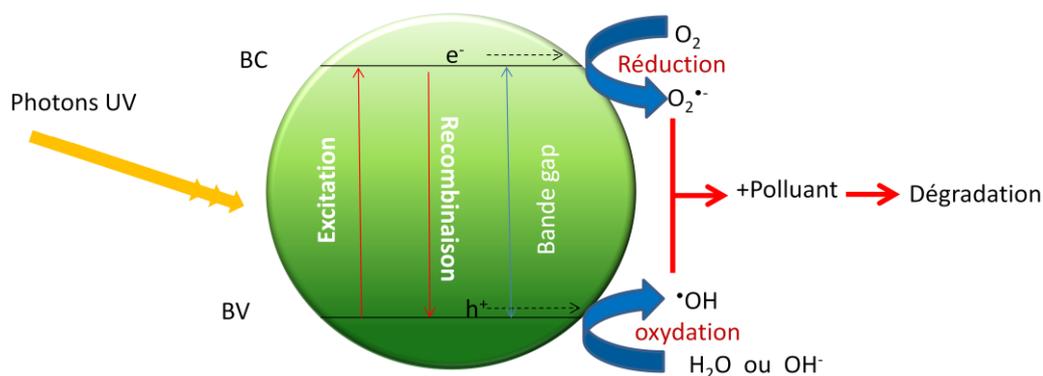
Les électrons générés dans la bande de conduction sont susceptibles de réagir avec l'oxygène dissous pour produire les radicaux superoxydes  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Ces radicaux peuvent ensuite évoluer pour donner des radicaux hydroxyles selon les réactions suivantes :





Ce processus permet la production en continue des radicaux hydroxyles et superoxydes qui réagissent avec le polluant et entraînent sa dégradation.

Sur la figure.I.19 sont présentés les phénomènes pouvant se produire lors de la réaction photocatalytique.



*Figure.I.19 : Mécanisme de dégradation photocatalytique*

Dans ces travaux de thèse, un nouveau type de semi-conducteurs a été utilisé pour la dégradation des produits pharmaceutiques présents dans le milieu aquatique en phase hétérogène : les oxychlorures de bismuth. Dans la suite de cette partie, nous présenterons plus en détail leur structure, leurs différentes formes et aussi leurs capacités photocatalytiques à dégrader les polluants organiques.

#### *1.2.2.2.2. Les oxychlorures de bismuth*

Les oxychlorures de bismuth (BiOCl) sont des composés hydrophiles couramment utilisés dans les produits cosmétiques comme pigment transparent depuis plusieurs années. Dans le domaine de la chimie, ils sont utilisés dans les processus photochimiques et photoélectrochimiques comme semi-conducteurs du fait de leur grande bande interdite (ou band gap en anglais). Il est utilisé aussi dans l'imagerie biomédicale et le traitement photothermale du cancer [84].

Aujourd'hui, on s'intéresse à ces composés en raison d'autres applications intéressantes, plus particulièrement leurs propriétés photocatalytiques. Cet intérêt est

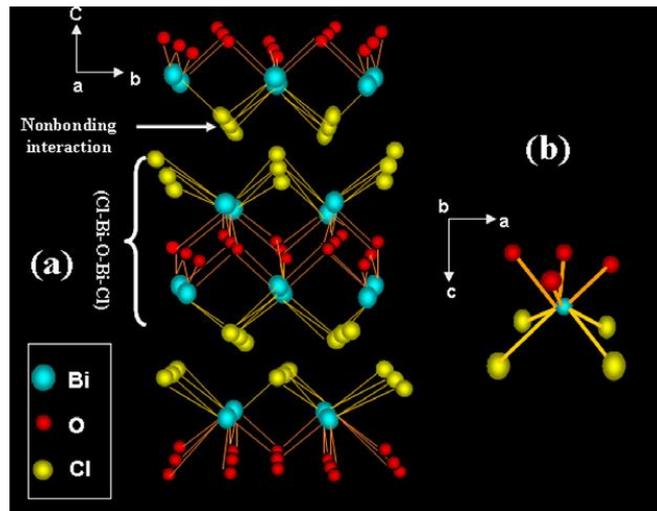
aussi justifié par une toxicité négligeable et une synthèse peu compliquée et donc un coût de production et d'utilisation intéressant. Ces dernières années, beaucoup d'études se sont consacrées à la synthèse d'oxychlorures de bismuth sous différentes formes afin d'améliorer leur activité photocatalytique et notamment dans le but de dégrader des molécules organiques.

L'oxychlorure de bismuth est présent en très faible quantité dans les produits cosmétiques, il est utilisé comme agent nacrant [85]. En 1975, Preussmann et son groupe ont réalisé une étude approfondie de l'impact des oxychlorures de bismuth sur une série de rat. Après 2 ans d'exposition orale à fortes doses d'oxychlorure de bismuth (allant jusqu'à 5%), aucune activité cancérogène n'a été détectée [86]. La dose de BiOCl optimale causant la mort de 50% de la population ( $LD_{50}$ ) était de  $21,5\text{g kg}^{-1}$ .

Une étude plus récente et plus approfondie s'est intéressée à l'étude de l'effet des nanofeuillets d'oxychlorure de bismuth sur des cellules humaines [87]. Cette étude montre que ce type d'oxychlorure de bismuth a un effet toxicologique sur les kératinocytes à des concentrations supérieures à  $5\mu\text{g mL}^{-1}$  avec un changement de la morphologie cellulaire. Les petites particules de BiOCl sont libérées du lysosome et peuvent être transportées vers le noyau et/ou les mitochondries. Mais à des concentrations moins élevées ( $< 0,5\mu\text{g mL}^{-1}$ ), aucune action n'a été constatée.

### ***1.2.2.2.1. Structure cristalline de BiOCl***

La structure cristalline des oxychlorures de bismuth ressemble à celle de la fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), c'est une séquence de couches des atomes de Bi, O et Cl (...Cl-Bi-O-Bi-Cl Cl-Bi-O-Bi-Cl...). Les feuillets sont constitués de couches de pyramides tétraogales, dans lesquelles chaque atome de bismuth (Bi) est lié à quatre atomes d'oxygène (O) formant ainsi un premier plan et à quatre atomes de chlore (Cl) (deuxième plan) pour former deux pyramides tétraogales asymétriques dans deux directions opposées (décaèdre asymétriques où l'atome central est le Bi) (figure.I.19). Les couches de [BiOCl] sont liées entre elles par des forces de Van der Waals.



**Figure.1.19:** Représentation de la structure cristalline de  $\text{BiOCl}$  [88].

D'après une étude publiée en 2008, la structure cristalline d'oxyhalogénure de bismuth ne change pas en changeant l'halogène utilisé (structure tétragonale). Si on remplace le chlore par un autre halogène tel que le brome ou l'iode, la structure cristalline du semi-conducteur ne sera pas affectée puisque ces trois éléments appartiennent à la même famille. La bande gap décroît quand la masse atomique de l'élément augmente allant de 3,44 eV pour le chlore à 1,85 eV pour l'iode alors que les surfaces spécifiques sont plus importantes en partant du Cl vers l'iode [89].

#### ***1.2.2.2.2. Les différentes formes géométriques des oxychlorures de bismuth***

D'une manière générale, les oxychlorures de bismuth peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes. On retrouve parmi ces méthodes, les méthodes solvothermales ou hydrothermales [90], les méthodes d'hydrolyses [91,92], par voie sono-chimique [93,94], par microémulsion inverse [95] et par dépôt chimique en phase vapeur [96].

D'après Zhang *et al.* [97], la formation d'oxyhalogénures de bismuth ( $\text{BiOX}$ ) dépend du temps de réaction et du solvant utilisé lors de la synthèse par voie solvothermale. Lors de cette étude, l'éthylène glycol (EG) est utilisé comme solvant de réaction, il agit également sur la forme des microsphères de  $\text{BiOX}$ . La synthèse des échantillons de  $\text{BiOX}$  se découpe en trois étapes : l'étape primaire consiste en

## Synthèse bibliographique

la formation de nanoplaques à partir des nanoparticules de BiOX. Ces nanoplaques peuvent s'assembler pour former des agrégats. Ces derniers, en fonction du temps de réaction, conduisent à la formation de microsphères de BiOX. Ces microsphères ont été obtenues au bout de 12 heures de réaction.

Les oxychlorures de bismuth peuvent exister sous plusieurs formes : les microsphères, les microflowers, nanoflowers, les microplaques, les nanobelts, les nanoplaques, les nanofils...etc. Cette différence de morphologie et donc de propriétés physiques et physico-chimiques (taille des particules, bande gap, surface spécifique...etc.) conditionnent leur réactivité photocatalytique.

Le tableau.I.2 ci-dessous rassemble quelques formes d'oxychlorure de bismuth avec leurs propriétés physico-chimiques:

**Tableau.I.2 : Propriétés physico-chimiques de quelques types de BiOCl.**

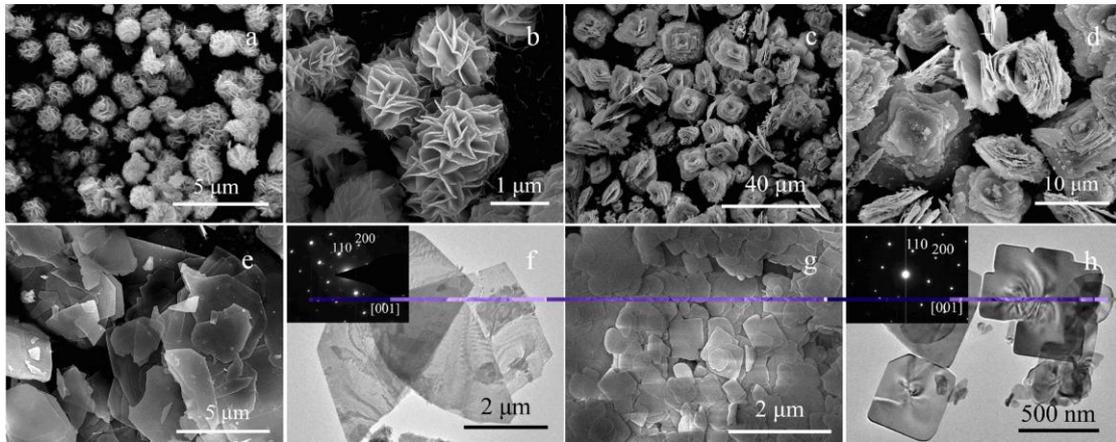
Morphologie	Taille des particules	Bande gap (eV)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Référence
microsphères	1 - 1,5 µm*	3,31	17,85	[90]
microflowers	9 - 16 µm*	3,23	7,08	[90]
nanoflowers	3,7 nm*	3,54	14,88	[98]
microplaques	quelques µm**	3,27	6,36	[90]
nanoplaques	160 - 710 nm**	3,34	7,52	[90]

(\*) En diamètre, (\*\*) En taille latérale

Selon le tableau.I.2, les propriétés physico-chimiques des oxychlorures de bismuth varient d'une forme à une autre. Par exemple, les microsphères de BiOCl ont une surface spécifique très importante par rapport aux autres formes géométriques et donc une réactivité très importante par rapport aux réactions pouvant se produire à la surface ce qui rend ce type de semi-conducteur efficace pour dégrader les molécules organiques.

La diffraction par les rayons X (DRX) a permis de vérifier la cristallinité et la pureté des différentes formes de BiOCl synthétisé. Leurs morphologies et leurs tailles ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (SEM) et par

spectroscopie électronique de transmission (TEM). La figure.I.20 représente quelques formes d'oxychlorures de bismuth :



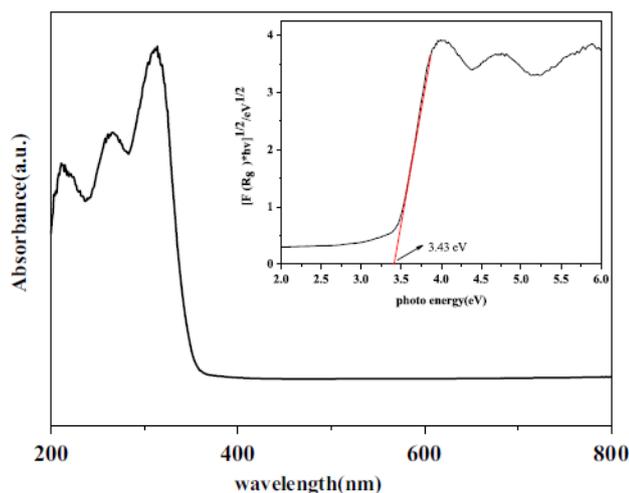
**Figure.I.20:** Images SEM et TEM de BiOCl : (a,b) microsphères, (c,d) microflowers, (e,f) microplaques, (g,h) nanoplaques [90].

### ***1.2.2.2.3. L'utilisation de BiOCl en tant que photocatalyseur***

#### ***1.2.2.2.3.a. Formation de la paire électron-trou***

Sous irradiation lumineuse, de nombreux auteurs ont montré que l'excitation d'une particule de BiOCl par un rayonnement lumineux permet le passage d'un électron de l'orbitale atomique 3p du chlore vers l'orbitale atomique 6p du bismuth créant ainsi une lacune sur l'orbitale 3p nommée trou positif ( $h^+$ ). Ces deux orbitales atomiques correspondent respectivement à la bande de valence (BV) et à la bande de conduction (BC) du semi conducteur [14] [88]. La structure en couches de BiOCl peut fournir un espace assez grand pour séparer les trous positifs des électrons ce qui réduit la recombinaison ( $e^-/h^+$ ) et augmente donc sa réactivité photocatalytique.

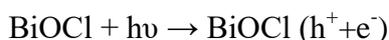
L'avantage d'utiliser les oxychlorures de bismuth dans le domaine de la dépollution des eaux usées par la photocatalyse hétérogène, est que son spectre d'absorption UV-Visible présente un fort recouvrement avec le spectre d'émission de la lumière solaire comme le montre la figure.I.21. Cet avantage permettra son utilisation potentielle dans des systèmes utilisant la lumière solaire comme source d'énergie pour la dépollution des eaux résiduelles (industrielles, domestiques, etc...) avant leur rejet dans l'environnement.



**Figure.I.21:** Spectre d'absorption UV-Visible de nanoplates BiOCl obtenu par réflectance

Les études réalisées sur ce matériau ont fait ressortir deux types de réactions : soit le semi-conducteur absorbe la radiation incidente conduisant ainsi à la détoxification des eaux ou encore le polluant lui-même s'adsorbe à la surface du semi-conducteur et absorbe le rayonnement lumineux.

- Dans le cas où le semi-conducteur est excité directement par des photons d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite, il y aura création de charge au sein du semi-conducteur. Les électrons passent donc de la bande de valence de BiOCl vers sa bande de conduction créant ainsi une lacune électronique (ou trou positif) dans la bande de valence [99].



Les trous positifs peuvent alors réagir avec les donneurs d'électron tels que l'eau et les anions OH<sup>-</sup> pour produire des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :

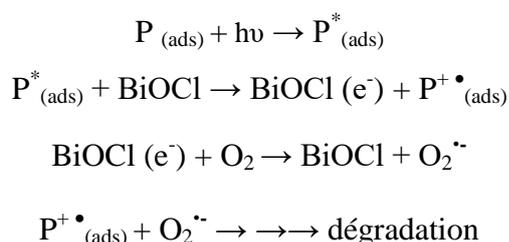


Les électrons générés dans la bande de conduction sont susceptibles de réagir avec l'oxygène dissous pour produire les radicaux superoxydes O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ces derniers peuvent ensuite évoluer pour donner des radicaux hydroxyles selon les réactions (I-22-25).

- Dans le cas où les photons sont absorbés par le polluant organique adsorbé à la surface du semi-conducteur, une fois que la molécule adsorbée est excitée (elle

## Synthèse bibliographique

passé de son état fondamental vers l'état excité singulet ou triplet), un électron de l'orbitale moléculaire HOMO de la molécule passe vers son orbitale moléculaire LUMO qui sera ensuite transféré vers la bande de conduction du photocatalyseur (ce transfert d'électron ne peut pas s'effectuer sauf si le niveau énergétique de l'orbitale LUMO est plus positif que le potentiel de la bande de conduction de BiOCl). Cet électron réagit avec l'oxygène dissous pour former les radicaux superoxydes  $O_2^{\cdot-}$ . La molécule à dégrader se transforme donc en un radical cation ( $P^{+\bullet}$ ) pour réagir avec le radical superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) qui entraîne sa dégradation [88,89,91] selon les réactions suivantes :



Lors des réactions photocatalytiques, BiOCl ne peut réduire la molécule d'eau en  $H_2$  sauf si sa bande de conduction est plus négative que le potentiel de réduction de l'eau, et peut l'oxyder aussi en  $O_2$  si sa bande de valence est plus positive que le potentiel d'oxydation de l'eau [100].

L'utilisation des oxychlorures de bismuth dans la dégradation des différentes molécules organiques sous irradiation lumineuse a fait l'objet de plusieurs études. Pare et *al.*, se sont intéressés à étudier la dégradation du vert de méthylène par les plaques de BiOCl sous irradiation [88]. La disparition totale du composé est obtenue après 120 minutes d'irradiation dans le domaine du visible.

Des études comparatives ont montré que les oxychlorures de bismuth sous formes de nanoflowers, microsphères, microflowers, microplates, nanoplates sont plus efficaces que le  $TiO_2$  (Degussa P25) à dégrader plusieurs molécules organiques sous irradiation lumineuse [90,98,99].

Compte-tenu des résultats obtenus au cours des études précédentes, la réutilisation des oxychlorures de bismuth a été envisagée afin de mettre en évidence le maintien ou la perte de leur propriété photocatalytique. Les essais de réutilisation d'oxychlorures de bismuth réalisés par Wang et *al.*, [91] montrent que l'oxychlorure de bismuth sous forme de nanoplates garde ses capacités de dégradation

de la Rhodamine B sous irradiation ultraviolette après trois utilisations. La diffraction par les rayons X de BiOX indiquent que la structure cristalline du photocatalyseur ne change pas après son excitation ce qui prouve sa stabilité au cours de la réaction et la possibilité de sa réutilisation [100].

### *1.2.2.2.3.b. Influence de la lacune d'oxygène*

Des études récentes ont montrées que les oxychlorures de bismuth possédant une lacune d'oxygène et donc un nombre impair d'électron présentent une excellente absorption de la lumière visible. En effet, ces lacunes d'oxygène sont des pièges d'électron ce qui réduit la recombinaison électron-trou ( $e^-/h^+$ ) et augmente donc la mobilité des trous positifs tout en réduisant la largeur de la bande interdite [92].

L'existence de la lacune d'oxygène est à l'origine de l'amélioration des performances photocatalytiques de BiOCl en augmentant les niveaux intermédiaires des lacunes conduisant à la diminution de la bande gap et favorisant le passage de l'électron à la bande de conduction. Les analyses de la structure électronique indiquent que la lacune d'oxygène affecte l'orbitale atomique 6p de Bi en créant une nouvelle bande dans la bande interdite ce qui réduit l'espace entre la bande de valence et la bande de conduction ce qui permet un recouvrement plus important de son spectre avec celui de la lumière solaire [92,101].

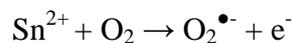
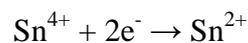
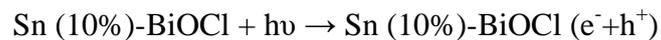
### *1.2.2.2.4. Amélioration des systèmes photocatalytiques basés sur le BiOCl*

L'utilisation des semi-conducteurs dans le domaine de la photodégradation des micropolluants organiques a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Cette utilisation peut être optimisée par la modification des propriétés physico-chimiques de ces particules soit en les dopant avec des éléments (métaux, alcalino-terreux...etc), soit en les associant avec d'autre matériaux comme les oxydes. Ce dopage permet de séparer les charges photo-induites mais aussi d'élargir le domaine d'absorption vers le visible par réduction de sa bande-gap pour que la dégradation des polluants organiques par le rayonnement solaire soit possible et de se rapprocher donc le plus possible des conditions naturelles.

***1.2.2.2.4.a. Dopage par un métal***

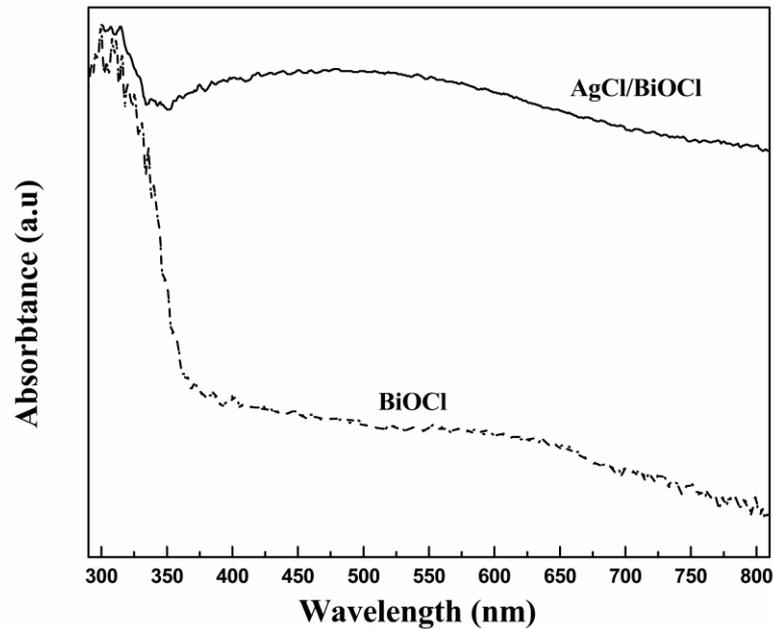
***Exemple de l'étain***

Ces dernières années l'amélioration des propriétés de conductivité électrique des oxychlorures de bismuth et donc ses propriétés photocatalytiques a fait l'objet de plusieurs études. Xie *et al.* [102] ont étudié l'efficacité de BiOCl dopé par l'étain ( $\text{Sn}^{4+}$ ), à dégrader l'acide benzoïque et la rhodamine B en solution aqueuse. Une réduction de la bande gap du semi-conducteur a été observée. La distance entre les deux feuillets a baissé de 0,011 nm, cela implique que la présence de Sn à la surface de BiOCl n'a pas d'effet sur sa macrostructure mais plutôt sur sa microstructure. Dans cette étude, l'étain agit comme piège à électron. Une fois que BiOCl a absorbé la lumière, un électron sera éjecté de la bande de valence vers sa bande de conduction créant une paire électron-trou. Cet électron réduit  $\text{Sn}^{4+}$  en  $\text{Sn}^{2+}$ . Le cation  $\text{Sn}^{2+}$  qui est instable oxyde l'oxygène dissous présent dans le milieu pour produire les radicaux superoxydes selon les équations suivantes :



***1.2.2.2.4.b. Dopage par les chlorures d'argent***

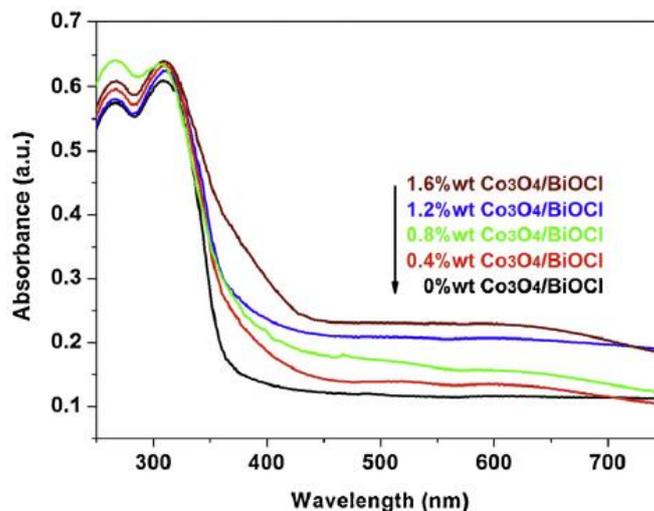
Une étude menée par Cheng *et al.*, sur le dopage des microsphères de BiOCl par les chlorures d'argent [103] a permis d'augmenter l'absorption du semi-conducteur des photons du domaine du visible comme le montre la figure.I.22. L'efficacité de ce semi-conducteur a été testée sur le méthyle orange en présence de la lumière. Les résultats obtenus montrent que 90% de la concentration initiale du composé a été éliminée après 7 minutes d'irradiation en présence de BiOCl/AgCl alors que 40% seulement ont été éliminés avec le BiOCl non dopé.



*Figure.I.22: Spectre d'absorption UV-Visible de BiOCl et BiOCl/AgCl obtenu par reflectance*

#### *1.2.2.2.2.4.c. Dopage par un autre semi-conducteur*

Dans une autre étude, il a été montré que l'efficacité du système  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiOCl}$  dépend du pourcentage de dopage. Les spectres UV-Visible par réflexion diffuse obtenus montrent que l'absorption dans le domaine du visible augmente lorsque la concentration du dopant augmente (figure.I.23). Les oxychlorures de bismuth dopés absorbent plus la lumière dans le visible alors que l'allure du spectre dans la région des ultraviolets est semblable ce qui permet d'avoir un recouvrement plus important entre le spectre d'absorption du système  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiOCl}$  et celui de l'émission de la lampe [104].



*Figure.1.23: Evolution des spectres d'absorption UV-Visible de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiOCl}$  en fonction du pourcentage du dopant*

Les résultats obtenus sur la dégradation de la rhodamine B et de méthyle orange par ce système en présence de la lumière visible en utilisant une lampe tungstène 400W (420nm) montrent que le système  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiOCl}$  élimine très efficacement les polluants ciblés ; la disparition totale des composés est obtenue après 15 minutes d'irradiation.

A partir des résultats obtenus des essais de la réutilisation du semi-conducteur il a été déduit que ce dernier peut être réutilisé sans diminuer de sa capacité photocatalytique, ceci est dû à sa photostabilité élevée.

### *1.2.3. Réaction des radicaux hydroxyles avec les polluants organique*

Le radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  est une espèce radicalaire très oxydante, son potentiel d'oxydation dans le milieu acide est de 2,7V et 1,8 V en milieu neutre. Une fois produit dans le milieu aqueux, il est très instable et il peut réagir rapidement avec la majorité des composés organiques d'une manière non sélective.

A des pH acides, le mode de réactivité des radicaux hydroxyles vis-à-vis les composés organiques se fait par attaque électrophile. En milieu alcalin fort, le radical  $\bullet\text{OH}$  ( $\text{p}K_a=11,9$ ) se dissocie pour donner sa base conjuguée : le radical anion oxygène  $\text{O}^{\bullet-}$  [105].



Les réactions entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques sont très rapides. Le tableau.I.3 répertorie la constante de la réaction (k) des radicaux hydroxyles rapportés dans la littérature avec certains composés organiques.

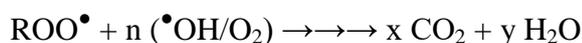
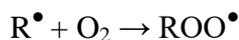
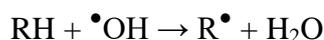
**Tableau.I.3:** Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles avec certains composés organiques

Composés organiques	k ( $\bullet_{OH}$ ) ( $10^9$ ) (L.mol <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	Référence
<b>Carbamazépine</b>	9,5	[106]
<b>Diclofénac</b>	7,5	[43]
<b>kétoprofène</b>	15	[105]
<b>Paracétamol</b>	7,1	[105]
<b>Venlafaxine</b>	8,15	[107]

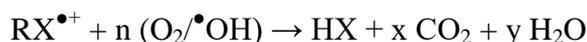
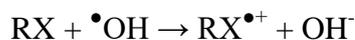
### *Mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles*

Le radical hydroxyde  $\bullet_{OH}$  peut réagir avec les molécules organiques très rapidement et non sélectivement sur la plupart des composés organiques selon trois voies :

- ❖ Par arrachement d'un atome d'hydrogène : cette réaction se fait sur les chaînes hydrocarbonées saturées (C-H, N-H ou O-H) pour former le radical  $R\bullet$  qui réagit avec l'oxygène moléculaire pour produire le radical peroxyde  $ROO\bullet$  et initier une série de réactions qui conduisent à la minéralisation totale du composé organique :



- ❖ Par addition électrophile : cette réaction se produit sur une liaison insaturée d'une chaîne aliphatique insaturée ou sur un composé aromatique.
- ❖ Par transfert d'électron qui conduit à la formation du radical cation :



*Références bibliographiques*

- [1] A. Kruglova, P. Ahlgren, N. Korhonen, P. Rantanen, A. Mikola, et R. Vahala, « Biodegradation of ibuprofen, diclofenac and carbamazepine in nitrifying activated sludge under 12°C temperature conditions », *Sci. Total Environ.*, vol. 499, p. 394-401, nov. 2014.
- [2] K. Kümmerer, « Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review », *Chemosphere*, vol. 45, n° 6, p. 957–969, 2001.
- [3] Y. Zhang, S.-U. Geißen, et C. Gal, « Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies », *Chemosphere*, vol. 73, n° 8, p. 1151-1161, nov. 2008.
- [4] T. A. Ternes, « Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1 », *Water Res.*, vol. 32, n° 11, p. 3245-3260, nov. 1998.
- [5] A. Togola et H. Budzinski, « Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1177, n° 1, p. 150-158, janv. 2008.
- [6] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, et X. C. Wang, « A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment », *Sci. Total Environ.*, vol. 473-474, p. 619-641, mars 2014.
- [7] C. A. Kinney, E. T. Furlong, S. L. Werner, et J. D. Cahill, « Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 25, n° 2, p. 317–326, 2006.
- [8] J. Li, L. Dodgen, Q. Ye, et J. Gan, « Degradation Kinetics and Metabolites of Carbamazepine in Soil », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 8, p. 3678-3684, avr. 2013.
- [9] H. Fenet, O. Mathieu, O. Mahjoub, Z. Li, D. Hillaire-Buys, C. Casellas, et E. Gomez, « Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia », *Chemosphere*, vol. 88, n° 1, p. 49-54, juin 2012.
- [10] M. Cleuvers, « Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects », *Toxicol. Lett.*, vol. 142, n° 3, p. 185-194, mai 2003.
- [11] F. Gagné, E. Bérubé, M. Fournier, et C. Blaise, « Inflammatory properties of municipal effluents to *Elliptio complanata* mussels — lack of effects from anti-inflammatory drugs », *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.*, vol. 141, n° 4, p. 332-337, août 2005.

- [12] F. Gagné, C. Blaise, et C. André, « Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 64, n° 3, p. 329-336, juill. 2006.
- [13] B. Quinn, F. Gagné, et C. Blaise, « The effects of pharmaceuticals on the regeneration of the cnidarian, *Hydra attenuata* », *Sci. Total Environ.*, vol. 402, n° 1, p. 62-69, août 2008.
- [14] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, P. Picard, et R. Y. Surampalli, « Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine », *Sci. Total Environ.*, vol. 470-471, p. 58-75, févr. 2014.
- [15] H. Breton, M. Cociglio, F. Bressolle, H. Peyriere, J. Blayac, et D. Hillairebuys, « Liquid chromatography–electrospray mass spectrometry determination of carbamazepine, oxcarbazepine and eight of their metabolites in human plasma », *J. Chromatogr. B*, vol. 828, n° 1-2, p. 80-90, déc. 2005.
- [16] S. Suarez, J. M. Lema, et F. Omil, « Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions », *Water Res.*, vol. 44, n° 10, p. 3214-3224, mai 2010.
- [17] S.-P. Sun, X. Zeng, et A. T. Lemley, « Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitritotriacetate complexes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 252-253, p. 155-165, mai 2013.
- [18] Y. F. Rao, L. Qu, H. Yang, et W. Chu, « Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, p. 23-32, mars 2014.
- [19] E. De Laurentiis, S. Chiron, S. Kouras-Hadef, C. Richard, M. Minella, V. Maurino, C. Minero, et D. Vione, « Photochemical Fate of Carbamazepine in Surface Freshwaters: Laboratory Measures and Modeling », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 15, p. 8164-8173, août 2012.
- [20] V. Calisto, M. R. M. Domingues, G. L. Erny, et V. I. Esteves, « Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry », *Water Res.*, vol. 45, n° 3, p. 1095-1104, janv. 2011.
- [21] J. C. Durán-Álvarez, B. Prado, D. González, Y. Sánchez, et B. Jiménez-Cisneros, « Environmental fate of naproxen, carbamazepine and triclosan in wastewater, surface water and wastewater irrigated soil — Results of laboratory scale experiments », *Sci. Total Environ.*, vol. 538, p. 350-362, déc. 2015.
- [22] Y. Ji, C. Zeng, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, et X. Yang, « Nitrate-induced photodegradation of atenolol in aqueous solution: Kinetics, toxicity and degradation pathways », *Chemosphere*, vol. 88, n° 5, p. 644-649, juill. 2012.
- [23] J. Niu, Y. Li, et W. Wang, « Light-source-dependent role of nitrate and humic acid in tetracycline photolysis: Kinetics and mechanism », *Chemosphere*, vol. 92, n° 11, p. 1423-1429, sept. 2013.

- [24] H. Yamamoto, Y. Nakamura, S. Moriguchi, Y. Nakamura, Y. Honda, I. Tamura, Y. Hirata, A. Hayashi, et J. Sekizawa, « Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments », *Water Res.*, vol. 43, n° 2, p. 351-362, févr. 2009.
- [25] H. Mountacer, A. Atifi, P. Wong-Wah-Chung, et M. Sarakha, « Degradation of the pesticide carbofuran on clay and soil surfaces upon sunlight exposure », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, n° 5, p. 3443-3451, mars 2014.
- [26] D. Vogna, R. Marotta, R. Andreozzi, A. Napolitano, et M. d'Ischia, « Kinetic and chemical assessment of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of antiepileptic drug carbamazepine », *Chemosphere*, vol. 54, n° 4, p. 497-505, janv. 2004.
- [27] H. Gao et R. G. Zepp, « Factors Influencing Photoreactions of Dissolved Organic Matter in a Coastal River of the Southeastern United States », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 19, p. 2940-2946, oct. 1998.
- [28] J. C. Milano, P. Loste-Berdot, et J. L. Vernet, « HO - initiated oxidation of acridine and aminacrine in aqueous media: Kinetic model », *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 52, n° 1-4, p. 103-119, déc. 1995.
- [29] M. M. Ahmed et S. Chiron, « Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater », *Water Res.*, vol. 48, p. 229-236, janv. 2014.
- [30] P. Calza, C. Medana, E. Padovano, V. Giancotti, et C. Baiocchi, « Identification of the unknown transformation products derived from clarithromycin and carbamazepine using liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry: LC/HRMS for characterization of unknown compounds », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 26, n° 15, p. 1687-1704, août 2012.
- [31] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. Daghrir, R. D. Tyagi, P. Picard, R. Y. Surampalli, et P. Drogui, « Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZnO », *Sci. Total Environ.*, vol. 485-486, p. 263-269, juill. 2014.
- [32] X. Gao, X. Zhang, Y. Wang, S. Peng, B. Yue, et C. Fan, « Rapid synthesis of hierarchical BiOCl microspheres for efficient photocatalytic degradation of carbamazepine under simulated solar irradiation », *Chem. Eng. J.*, vol. 263, p. 419-426, mars 2015.
- [33] X. Gao, X. Zhang, Y. Wang, S. Peng, B. Yue, et C. Fan, « Photocatalytic degradation of carbamazepine using hierarchical BiOCl microspheres: Some key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway », *Chem. Eng. J.*, vol. 273, p. 156-165, août 2015.
- [34] Y. Zhang, S.-U. Geißen, et C. Gal, « Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies », *Chemosphere*, vol. 73, n° 8, p. 1151-1161, nov. 2008.
- [35] U. Jux, R. M. Baginski, H.-G. Arnold, M. Krönke, et P. N. Seng, « Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne

- (Germany) and surroundings », *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 205, n° 5, p. 393-398, 2002.
- [36] W. C. Li, « Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil », *Environ. Pollut.*, vol. 187, p. 193-201, avr. 2014.
- [37] B. M. Souza, M. W. C. Dezotti, R. A. R. Boaventura, et V. J. P. Vilar, « Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions », *Chem. Eng. J.*, vol. 256, p. 448-457, nov. 2014.
- [38] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, et R. D. Negele, « Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac », *Aquat. Toxicol.*, vol. 68, n° 2, p. 141-150, juin 2004.
- [39] B. Ferrari, N. Paxéus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric, « Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, n° 3, p. 359-370, juill. 2003.
- [40] A. V. Hallare, H.-R. Köhler, et R. Triebskorn, « Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO », *Chemosphere*, vol. 56, n° 7, p. 659-666, août 2004.
- [41] J. L. Oaks, M. Gilbert, M. Z. Virani, R. T. Watson, C. U. Meteyer, B. A. Rideout, H. L. Shivaprasad, S. Ahmed, M. J. Iqbal Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, et A. Ahmed Khan, « Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan », *Nature*, vol. 427, n° 6975, p. 630-633, févr. 2004.
- [42] E. Marco-Urrea, M. Pérez-Trujillo, C. Cruz-Morató, G. Caminal, et T. Vicent, « Degradation of the drug sodium diclofenac by *Trametes versicolor* pellets and identification of some intermediates by NMR », *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, n° 1-3, p. 836-842, avr. 2010.
- [43] S. Bae, D. Kim, et W. Lee, « Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 134-135, p. 93-102, mai 2013.
- [44] M. Mahdi Ahmed, S. Barbati, P. Doumenq, et S. Chiron, « Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination », *Chem. Eng. J.*, vol. 197, p. 440-447, juill. 2012.
- [45] O. S. Keen, E. M. Thurman, I. Ferrer, A. D. Dotson, et K. G. Linden, « Dimer formation during UV photolysis of diclofenac », *Chemosphere*, vol. 93, n° 9, p. 1948-1956, nov. 2013.
- [46] E. Arany, J. Láng, D. Somogyvári, O. Láng, T. Alapi, I. Ilisz, K. Gajda-Schranz, A. Dombi, L. Kőhidai, et K. Hernádi, « Vacuum ultraviolet photolysis of diclofenac and the effects of its treated aqueous solutions on the proliferation and migratory responses of *Tetrahymena pyriformis* », *Sci. Total Environ.*, vol. 468-469, p. 996-1006, janv. 2014.
- [47] L. Meite, R. Szabo, P. Mazellier, et J. De Laat, « Cinétique de phototransformation de polluants organiques émergents en solution aqueuse diluée », *Rev. Sci. Eau*, vol. 23, n° 1, p. 31, 2010.

- [48] R. Salgado, V. J. Pereira, G. Carvalho, R. Soeiro, V. Gaffney, C. Almeida, V. V. Cardoso, E. Ferreira, M. J. Benoliel, T. A. Ternes, A. Oehmen, M. A. M. Reis, et J. P. Noronha, « Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater », *J. Hazard. Mater.*, vol. 244-245, p. 516-527, janv. 2013.
- [49] A. Agüera, L. A. Pérez Estrada, I. Ferrer, E. M. Thurman, S. Malato, et A. R. Fernández-Alba, « Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight », *J. Mass Spectrom.*, vol. 40, n° 7, p. 908-915, juill. 2005.
- [50] E. Nie, M. Yang, D. Wang, X. Yang, X. Luo, et Z. Zheng, « Degradation of diclofenac by ultrasonic irradiation: Kinetic studies and degradation pathways », *Chemosphere*, vol. 113, p. 165-170, oct. 2014.
- [51] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W. J. Cooper, et W. Song, « Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments », *Water Res.*, vol. 47, n° 5, p. 1909-1918, avr. 2013.
- [52] C. Martínez, M. Canle L., M. I. Fernández, J. A. Santaballa, et J. Faria, « Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, n° 1-2, p. 110-118, août 2011.
- [53] A. Aguinaco, F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, et A. Oropesa, « Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables », *Chem. Eng. J.*, vol. 189-190, p. 275-282, mai 2012.
- [54] C. D. Metcalfe, S. Chu, C. Judt, H. Li, K. D. Oakes, M. R. Servos, et D. M. Andrews, « Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater, and downstream exposure in an urban watershed », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 29, n° 1, p. 79-89, janv. 2010.
- [55] M. Huerta-Fontela, M. T. Galceran, et F. Ventura, « Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment », *Water Res.*, vol. 45, n° 3, p. 1432-1442, janv. 2011.
- [56] Y. Valcárcel, S. González Alonso, J. L. Rodríguez-Gil, A. Gil, et M. Catalá, « Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk », *Chemosphere*, vol. 84, n° 10, p. 1336-1348, sept. 2011.
- [57] M. M. Schultz, E. T. Furlong, D. W. Kolpin, S. L. Werner, H. L. Schoenfuss, L. B. Barber, V. S. Blazer, D. O. Norris, et A. M. Vajda, « Antidepressant pharmaceuticals in two US effluent-impacted streams: occurrence and fate in water and sediment, and selective uptake in fish neural tissue », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 6, p. 1918-1925, 2010.
- [58] M. M. Painter, M. A. Buerkley, M. L. Julius, A. M. Vajda, D. O. Norris, L. B. Barber, E. T. Furlong, M. M. Schultz, et H. L. Schoenfuss, « Antidepressants at environmentally relevant concentrations affect predator avoidance behavior of larval fathead minnows (*Pimephales promelas*) », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28, n° 12, p. 2677-2684, 2009.

- [59] R. Feito, Y. Valcárcel, et M. Catalá, « Preliminary data suggest that venlafaxine environmental concentrations could be toxic to plants », *Chemosphere*, vol. 90, n° 7, p. 2065-2069, févr. 2013.
- [60] G. Gasser, I. Pankratov, S. Elhanany, P. Werner, J. Gun, F. Gelman, et O. Lev, « Field and laboratory studies of the fate and enantiomeric enrichment of venlafaxine and O-desmethylvenlafaxine under aerobic and anaerobic conditions », *Chemosphere*, vol. 88, n° 1, p. 98-105, juin 2012.
- [61] J. Reungoat, M. Macova, B. I. Escher, S. Carswell, J. F. Mueller, et J. Keller, « Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration », *Water Res.*, vol. 44, n° 2, p. 625-637, janv. 2010.
- [62] A. Hu, X. Zhang, D. Luong, K. D. Oakes, M. R. Servos, R. Liang, S. Kurdi, P. Peng, et Y. Zhou, « Adsorption and Photocatalytic Degradation Kinetics of Pharmaceuticals by TiO<sub>2</sub> Nanowires During Water Treatment », *Waste Biomass Valorization*, vol. 3, n° 4, p. 443-449, déc. 2012.
- [63] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 51-59, 1999.
- [64] F. Tisa, A. A. Abdul Raman, et W. M. A. Wan Daud, « Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review », *J. Environ. Manage.*, vol. 146, p. 260-275, déc. 2014.
- [65] K. Turhan, I. Durukan, S. A. Ozturkcan, et Z. Turgut, « Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone », *Dyes Pigments*, vol. 92, n° 3, p. 897-901, mars 2012.
- [66] J. Nawrocki et B. Kasprzyk-Hordern, « The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n° 1-2, p. 27-42, août 2010.
- [67] W. H. Glaze, J.-W. Kang, et D. H. Chapin, « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation », *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, n° 4, p. 335-352, sept. 1987.
- [68] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, et M. Rodríguez, « Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation », *Water Res.*, vol. 36, n° 4, p. 1034-1042, févr. 2002.
- [69] K. Barbusiński, « Henry John Horstman Fenton-short biography and brief history of Fenton reagent discovery », *Chemistry*, vol. 1, p. 3, 2009.
- [70] F. Haber et J. Weiss, « The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts », *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 147, n° 861, p. 332-351, nov. 1934.
- [71] A. Hong, M. E. Zappi, C. H. Kuo, et D. Hill, « Modeling Kinetics of Illuminated and Dark Advanced Oxidation Processes », *J. Environ. Eng.*, vol. 122, n° 1, p. 58-62, janv. 1996.

- [72] Roser Saudela et Enric Brillas, « Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$  and UVA light », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 29, p. 135-145, 2001.
- [73] C. Catastini, M. Sarakha, G. Mailhot, et M. Bolte, « Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions », *Sci. Total Environ.*, vol. 298, n° 1-3, p. 219-228, oct. 2002.
- [74] N. Daneshvar, M. H. Rasoulifard, A. R. Khataee, et F. Hosseinzadeh, « Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder », *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, n° 1-2, p. 95-101, mai 2007.
- [75] D. A. House, « Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate. », *Chem. Rev.*, vol. 62, n° 3, p. 185-203, juin 1962.
- [76] M.-S. Tsao et W. K. Wilmarth, « The Aqueous Chemistry of Inorganic Free Radicals. I. The Mechanism of the Photolytic Decomposition of Aqueous Persulfate Ion and Evidence Regarding the Sulfate–Hydroxyl Radical Interconversion Equilibrium », *J. Phys. Chem.*, vol. 63, n° 3, p. 346-353, mars 1959.
- [77] J. Criquet et N. K. V. Leitner, « Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis », *Chemosphere*, vol. 77, n° 2, p. 194-200, sept. 2009.
- [78] G. P. Anipsitakis et D. D. Dionysiou, « Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 13, p. 3705-3712, juill. 2004.
- [79] L. Dogliotti et E. Hayon, « Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions », *J. Phys. Chem.*, vol. 71, n° 8, p. 2511-2516, juill. 1967.
- [80] G. P. Anipsitakis, D. D. Dionysiou, et M. A. Gonzalez, « Cobalt-Mediated Activation of Peroxymonosulfate and Sulfate Radical Attack on Phenolic Compounds. Implications of Chloride Ions », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 3, p. 1000-1007, févr. 2006.
- [81] S.-Y. Oh, S.-G. Kang, et P. C. Chiu, « Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron », *Sci. Total Environ.*, vol. 408, n° 16, p. 3464-3468, juill. 2010.
- [82] C. F. Wells et M. A. Salam, « Hydrolysis of Ferrous Ions : a Kinetic Method for the Determination of the Fe(II) Species », *Nature*, vol. 205, n° 4972, p. 690-692, févr. 1965.
- [83] B. Morgan et O. Lahav, « The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by  $\text{O}_2$  in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description », *Chemosphere*, vol. 68, n° 11, p. 2080-2084, août 2007.
- [84] Y. Li, Z. Song, C. Li, R. Wan, J. Qiu, Z. Yang, Z. Yin, Y. Yang, X. Wang, et Q. Wang, « Efficient near-infrared to visible and ultraviolet upconversion in polycrystalline  $\text{BiOCl:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  synthesized at low temperature », *Ceram. Int.*, vol. 39, n° 8, p. 8911-8916, déc. 2013.

- [85] Hervé Cantin, « Composition cosmétique hydrophobe anhydre sous forme de poudre compacte », EP 1036555 A1.
- [86] R. Preussman et al, « absence of carcinogenic activity in BD rats after oral administration of high doses of bismuth oxychloride », vol. 13, p. 543-544, 1975.
- [87] X. Gao, X. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, S. Peng, et C. Fan, « An in vitro study on the cytotoxicity of bismuth oxychloride nanosheets in human HaCaT keratinocytes », *Food Chem. Toxicol.*, vol. 80, p. 52-61, juin 2015.
- [88] B. Pare, B. Sarwan, et S. B. Jonnalagadda, « The characteristics and photocatalytic activities of BiOCl as highly efficient photocatalyst », *J. Mol. Struct.*, vol. 1007, p. 196-202, janv. 2012.
- [89] B. Sarwan, B. Pare, et A. D. Acharya, « Heterogeneous photocatalytic degradation of nile blue dye in aqueous BiOCl suspensions », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, p. 99-106, mai 2014.
- [90] H.-Y. Hao, Y.-Y. Xu, P. Liu, et G.-Y. Zhang, « BiOCl nanostructures with different morphologies: Tunable synthesis and visible-light-driven photocatalytic properties », *Chin. Chem. Lett.*, vol. 26, n° 1, p. 133-136, janv. 2015.
- [91] Q. Wang, J. Hui, Y. Huang, Y. Ding, Y. Cai, S. Yin, Z. Li, et B. Su, « The preparation of BiOCl photocatalyst and its performance of photodegradation on dyes », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 17, p. 87-93, janv. 2014.
- [92] B. Sarwan, B. Pare, et A. D. Acharya, « The effect of oxygen vacancies on the photocatalytic activity of BiOCl nanocrystals prepared by hydrolysis and UV light irradiation », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 25, p. 89-97, sept. 2014.
- [93] Y. Lei, G. Wang, S. Song, W. Fan, et H. Zhang, « Synthesis, characterization and assembly of BiOCl nanostructure and their photocatalytic properties », *CrystEngComm*, vol. 11, n° 9, p. 1857, 2009.
- [94] J. Geng, W.-H. Hou, Y.-N. Lv, J.-J. Zhu, et H.-Y. Chen, « One-Dimensional BiPO<sub>4</sub> Nanorods and Two-Dimensional BiOCl Lamellae: Fast Low-Temperature Sonochemical Synthesis, Characterization, and Growth Mechanism », *Inorg. Chem.*, vol. 44, n° 23, p. 8503-8509, nov. 2005.
- [95] J. Henle, P. Simon, A. Frenzel, S. Scholz, et S. Kaskel, « Nanosized BiOX (X = Cl, Br, I) Particles Synthesized in Reverse Microemulsions », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 3, p. 366-373, févr. 2007.
- [96] H. Peng, C. K. Chan, S. Meister, X. F. Zhang, et Y. Cui, « Shape Evolution of Layer-Structured Bismuth Oxychloride Nanostructures via Low-Temperature Chemical Vapor Transport », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 2, p. 247-252, janv. 2009.
- [97] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, et L. Zhang, « Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 3, p. 747-753, janv. 2008.
- [98] J.-M. Song, C.-J. Mao, H.-L. Niu, Y.-H. Shen, et S.-Y. Zhang, « Hierarchical structured bismuth oxychlorides: self-assembly from nanoplates to nanoflowers via a solvothermal route and their photocatalytic properties », *CrystEngComm*, vol. 12, n° 11, p. 3875, 2010.

- [99] B. Sarwan, B. Pare, et A. D. Acharya, « Heterogeneous photocatalytic degradation of nile blue dye in aqueous BiOCl suspensions », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 301, p. 99-106, mai 2014.
- [100] H. An, Y. Du, T. Wang, C. Wang, W. Hao, et J. Zhang, « Photocatalytic properties of BiOX (X= Cl, Br, and I) », *Rare Met.*, vol. 27, n° 3, p. 243–250, 2008.
- [101] X. Zhang, L. Zhao, C. Fan, Z. Liang, et P. Han, « Effects of oxygen vacancy on the electronic structure and absorption spectra of bismuth oxychloride », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 61, p. 180-184, août 2012.
- [102] F. Xie, X. Mao, C. Fan, et Y. Wang, « Facile preparation of Sn-doped BiOCl photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for benzoic acid and rhodamine B degradation », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, p. 380-389, nov. 2014.
- [103] J. Cheng, C. Wang, Y. Cui, Y. Sun, Y. Zuo, et T. Wang, « Large improvement of visible-light-driven photocatalytic property in AgCl nanoparticles modified black BiOCl microsphere », *Mater. Lett.*, vol. 127, p. 28-31, juill. 2014.
- [104] C. Tan, G. Zhu, M. Hojamberdiev, K. Okada, J. Liang, X. Luo, P. Liu, et Y. Liu, « Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles-loaded BiOCl nanoplates with the dominant {001} facets: efficient photodegradation of organic dyes under visible light », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152-153, p. 425-436, juin 2014.
- [105] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$  in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.
- [106] B. A. Wols, C. H. M. Hofman-Caris, D. J. H. Harmsen, et E. F. Beerendonk, « Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », *Water Res.*, vol. 47, n° 15, p. 5876-5888, oct. 2013.
- [107] H. Santoke, W. Song, W. J. Cooper, et B. M. Peake, « Advanced oxidation treatment and photochemical fate of selected antidepressant pharmaceuticals in solutions of Suwannee River humic acid », *J. Hazard. Mater.*, vol. 217-218, p. 382-390, mai 2012.

## II.1. Réactifs utilisés

### II.1.1. Substrats

Les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques des différents composés pharmaceutiques utilisés au cours de cette étude sont répertoriées dans le tableau.II.1 suivant :

**Tableau.II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits pharmaceutiques utilisés.**

<b>Molécule</b>	<b>Diclofénac</b> acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl)amino phényl] éthanoïque	<b>Carbamazépine</b> 5H-dibenzo[b,f]azépine-5-carboxamide	<b>Venlafaxine</b> 1-[2-(diméthylamino)-1-(4-méthoxyphényl)éthyl] cyclohexanol
<b>Formule</b> <b>Fournisseur</b> <b>Pureté</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub> (Sigma Aldrich, >98%)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (Sigma Aldrich, 99%)	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> .HCl (Cayman Chemical Company, ≥ 98%)
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	318,13	236,27	313,9
<b>pKa</b>	4,15 [1]	2,3 [2] et 13,9 [1]	10,09
<b>S (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	50	17,7 [3]	266,7 [4]
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	4,5 [1]	2,45 [1]	3,28 [4]
<b>Log K<sub>oc</sub></b>	2,20 - 3,42 [1]	2,26 - 3,48 [1]	2,942 [4]
<b>H (atm.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)</b>	4,7×10 <sup>-12</sup> [5]	1,08×10 <sup>-10</sup> [5]	2,87×10 <sup>-11</sup> [4]

M : masse molaire, S : solubilité dans l'eau à 25°C, H : constante de Henry

Les réactifs chimiques utilisés durant cette étude sont mentionnés dans le tableau.II.2 suivant :

**Tableau.II.2 : Liste des réactifs utilisés.**

<b>Produit</b>	<b>Formule</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Pureté</b>
Acide chlorhydrique	HCl	VWR Chemicals	35%
Acide acétique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	VWR Prolabo	100%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba Reagents	85%
Persulfate de sodium	Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Acros Organics	98%
Chlorure de fer tétrahydraté	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Fluka	>99%
Triéthanolamine	(CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	Carlo Erba	>98%
1,4-benzoquinone	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acros Organics	99%
Tert-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Sigma Aldrich	>99%
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	VWR Chemicals	99%

L'adsorption du diclofénac a été effectuée sur deux supports différents :

- Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), Degussa P25.
- Charbon actif végétal.

Les analyses en chromatographie liquide ont été effectuées en employant des solvants de qualité chromatographique distribués par VWR Prolabo pour l'acétonitrile et l'eau et pour les analyses en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution et en tandem, de l'acétonitrile, le méthanol et de l'eau distribués par Fischer Scientific, Optima LC/MS (pureté > 99,9%).

### ***II.1.2. Semi-conducteurs***

Les microsphères d'oxychlorures de bismuth non dopées et dopées utilisées dans cette étude lors de la dégradation des produits pharmaceutiques ont été synthétisées par un groupe de chercheurs chinois en appliquant une méthode hydrothermale [6-8]. Les trois oxychlorures de bismuth suivants ont été employés :

- Oxychlorure de bismuth (BiOCl)
- Oxychlorure de bismuth dopé par le chlorure d'argent (BiOCl/AgCl)
- Oxychlorure de bismuth dopé par le molybdate de bismuth (BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>)

### ***II.2. Préparation des solutions***

Les solutions ont été préparées par simple dissolution sous agitation magnétique à l'obscurité et à température ambiante, de fines poudres de substrats dans l'eau ultra-pure fournie par un appareil de la marque Millipore, modèle Direct Q5 équipée d'une lampe germicide, ou dans de l'eau ultra pure qualité HPLC fournie par VWR Prolabo.

L'ajustement du pH à la valeur souhaitée a été effectué par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Consort C562 muni d'une électrode double à pH. La précision de mesure est de l'ordre de 0,1 unité. Le pH-mètre est étalonné avec des solutions tampons standard (pH = 4 et 7 dans le cas des solutions acides et pH = 7 et 10 dans le cas de solutions alcalines).

Les solutions préalablement préparées sont stockées dans un réfrigérateur (4°C) à l'abri de la lumière. Les mélanges réactionnels sont préparés juste avant irradiation. Les solutions ont été conservées plus de 15 jours, et leur stabilité a été vérifiée par spectrophotométrie d'absorption UV/Visible.

### ***II.3. Dispositifs expérimentaux***

#### ***II.3.1. Dispositif d'adsorption***

Afin de déterminer la capacité d'adsorption des différents semi-conducteurs vis-à-vis des produits pharmaceutiques (PP), des expériences d'adsorption ont été réalisées à l'obscurité. La concentration des solutions de PP utilisés lors de ces études a été fixée à 50 ppm et une masse de solide égale à 1g.L<sup>-1</sup>.

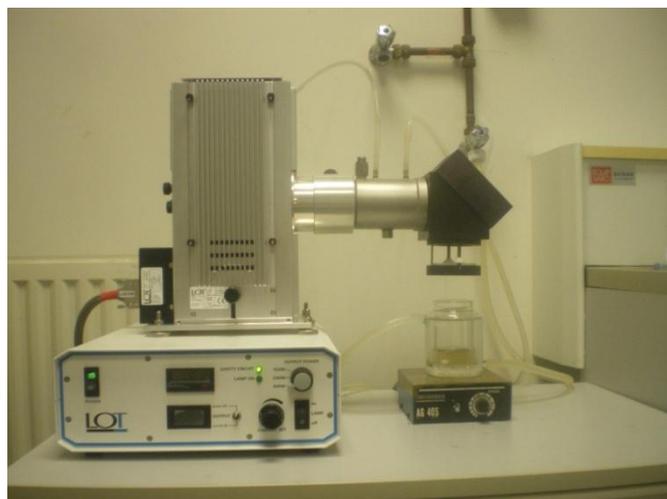
Pour le diclofénac, les isothermes d'adsorption sur BiOCl ont été obtenus à température ambiante (22°C) en faisant varier la concentration de diclofénac de 25 ppm jusqu'à 125 ppm (avec une concentration de BiOCl ou de charbon actif (CA) égale à 1g.L<sup>-1</sup>).

## *Techniques expérimentales*

La dispersion homogène des particules solides ( $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOCl}/\text{AgCl}$ ,  $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  et CA) dans la solution est assurée par une agitation magnétique constante. Les particules solides sont éliminées par filtration sur des filtres seringue (nitrate de cellulose de 15 mm de diamètre et une taille de pore de  $0,2 \mu\text{m}$ ) fournis par Agilent Technologies. L'évolution de la concentration des produits pharmaceutiques a été déterminée par HPLC et/ou par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.

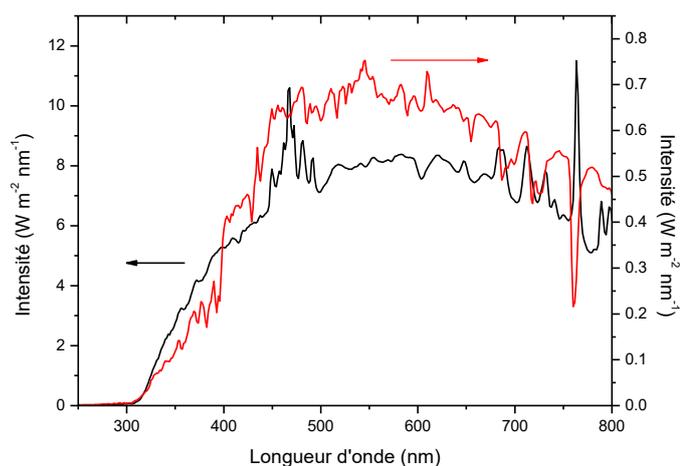
### *II.3.2. Dispositif d'irradiation polychromatique*

Le dispositif d'irradiation polychromatique utilisé lors de la phototransformation des substrats est présenté sur la figure.II.1. Le système choisi, distribué par LOT Quantum Design, permet de simuler les radiations émises par le rayonnement solaire.



*Figure.II.1. Dispositif d'irradiation polychromatique*

Il est constitué d'une lampe Xénon 300 W dont les rayons émis passent par au travers d'un filtre à eau qui permet de filtrer les longueurs d'onde du domaine de l'infrarouge. Après ce filtre se trouve un miroir positionné à  $45^\circ$  qui permet la réflexion de tout le flux lumineux en sortie du filtre à eau avec un angle de  $90^\circ$ . Avant d'atteindre le réacteur, la lumière passe au travers d'un filtre d'atténuation atmosphérique qui supprime les longueurs d'onde inférieures à 290 nm. Le spectre d'émission du système d'irradiation est présenté sur la figure.II.2 et a été obtenu à l'aide d'un radiomètre distribué par LOT-Oriel, modèle SR-501.



**Figure.II.2.** Spectre d'émission du système d'irradiation (courbe noire) et spectre d'émission solaire (courbe rouge) enregistré en mars 2015 à 17 h à l'Arbois (Aix-en-Provence, France)

A partir de ces spectres présentant la même allure, il a été possible de calculer l'intensité de lumière émise dans le domaine des rayonnements ultraviolets (entre 300 et 400 nm). Cette intensité est égale à 8,4 et 177,2  $\text{W.m}^{-2}$  respectivement pour le soleil et le système d'irradiation alors que classiquement cette valeur est proche de  $75 \text{ W m}^{-2}$  pour le soleil dans des conditions optimales [9]. Ce résultat signifie que le système d'irradiation utilisé émet, dans ce domaine de longueurs d'onde, trois fois plus de photons que dans des conditions naturelles d'exposition. De la même façon, le calcul de l'intensité de la lumière du système d'irradiation a été réalisé entre 300 et 800 nm. Celle-ci est égale à  $2088 \text{ W.m}^{-2}$  et est environ 13 fois supérieure à la lumière émise à l'Arbois et 3 fois supérieure à celle émise dans les conditions optimales (environ  $680 \text{ W.m}^{-2}$  entre 300 et 800 nm).

Le réacteur, dont la contenance est d'environ 50 mL, est un cylindre en pyrex (ouvert dans sa partie haute). Il est équipé d'une double enveloppe qui permet une circulation permanente d'eau afin de garder la solution à une température constante durant toute l'expérience. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

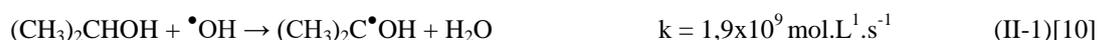
### **II.4. Application dans l'eau naturelle**

Dans le but de mettre en évidence l'efficacité des oxychlorures de bismuth à dégrader les produits pharmaceutiques présents dans le milieu aquatique naturel, des expériences ont été réalisées sur une eau naturelle de rivière (rivière Arc, France, Avril 2015). Ces eaux ont été utilisées sans aucune préparation et elles ont été dopées avec de très faibles volumes de solutions concentrées de PP afin de limiter la dilution du milieu et afin d'obtenir une concentration en PP égale à 5 ppm.

### **II.5. Détermination des espèces réactives**

Dans le but de caractériser les espèces réactives mises en jeu lors de la photodégradation des polluants pharmaceutiques par les différents procédés photochimiques (photocatalyse en phase homogène et hétérogène), des pièges chimiques spécifiques ont été ajoutés au milieu réactionnel.

L'isopropanol et le tert-butanol sont utilisés comme pièges à radicaux hydroxyle (HO<sup>•</sup>) présents dans le milieu selon les réactions ci-dessous :



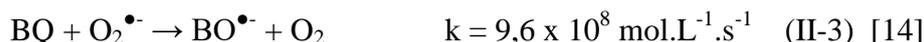
L'inhibition de l'activité des trous positifs (h<sup>+</sup>) a été effectuée par introduction de la triéthanolamine (1mmol.L<sup>-1</sup>) dans le milieu réactionnel qui, par transfert d'électron, conduit à la formation très efficace du radical cation de la triéthanolamine TEOA<sup>•+</sup> (E<sup>•</sup><sub>TEOA/TEAO<sup>+</sup></sub> = 0,82 V) [12].

#### **II.5.1. Inhibition des espèces oxygénées (oxygène dissous et radicaux superoxydes)**

Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans les processus de transformation, les solutions ont été désoxygénées par un bullage à l'azote. Le barbotage a été effectué pendant 30 ou 60 minutes avant les irradiations selon le volume à irradier et maintenu durant toute la durée de l'expérience. Ce procédé permet de diminuer considérablement la concentration d'oxygène dans les milieux aqueux aérés

de  $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à une valeur inférieure à  $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  après un bullage à l'azote [13].

Pour la dégradation des produits pharmaceutiques par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , le piégeage d'espèces réactives de l'oxygène, en particulier  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , a été effectué en introduisant la benzoquinone (BQ) (2 mM) dans le milieu. En effet, il a été montré que ces deux espèces réagissent efficacement selon la réaction suivante :



### **II.6. Photooxydation par le procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$**

Avant d'étudier l'efficacité du système  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  à dégrader le diclofénac et la venlafaxine, il est nécessaire de vérifier les possibilités de réactions d'oxydation pouvant se produire entre le substrat à dégrader,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et le Fer à l'obscurité. Pour cela, nous avons préparé différentes solutions contenant la même concentration en produit pharmaceutique (50 ppm) et différentes concentrations en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $1,25 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  et  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), et en  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3,125 \times 10^{-5}$ ,  $6,25 \times 10^{-5}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'évolution thermique (à l'obscurité) a été suivie au cours du temps par spectroscopie d'absorption UV/Visible et par chromatographie liquide.

L'effet du couplage de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$  dans des proportions variables (1/1, 2/1 et 4/1) à l'obscurité et en présence de la lumière a été également étudié. Pour le rapport 1/1, le pH de la solution initiale de diclofénac a été ajusté à 9 avant de commencer la réaction pour éviter la précipitation du fer lors de l'ajout des ions persulfate et du fer.

Pour la venlafaxine, le pH des solutions a été ajusté à  $\text{pH} = 2,9-3,2$  avant de commencer les irradiations pour éviter la précipitation du fer.

Les solutions avec  $\text{Fe}^{2+}$  et/ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ont été directement préparées dans les solutions aqueuses du composé à dégrader par ajout de la masse adéquate à la solution du composé pharmaceutique.

### *II.7. Techniques analytiques*

#### *II.7.1. Spectrométrie d'absorption UV-Visible*

Les spectres d'absorption UV-Visible des différentes solutions ont été enregistrés sur deux spectrophotomètres à double faisceau: Perkin Elmer modèle Lambda 35 muni d'un logiciel Perkin Elmer UV WinLab et SHIMADZU UV-1800 muni d'un logiciel UVProbe 2,43 pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures d'absorbance et la réalisation des spectres ont été effectuées dans des cellules en quartz de 1cm de trajet optique.

#### *II.7.2. Chromatographies liquide à haute performance (HPLC)*

La dégradation des substrats et la formation des photoproduits ont été suivies par chromatographie liquide haute performance sur un chromatographe distribué par la société *VARIAN* et équipé de :

- Une pompe basse pression de type 220/240
- Deux détecteurs : le premier à barrettes de diodes (DAD) type 330, et le second à fluorescence type 363
- Un passeur d'échantillon type 410.
- Un contrôleur de température du four à colonne et du passeur d'échantillon model 410 ; la température du passeur d'échantillon est fixée à 4°C.

L'ensemble est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel *Galaxy Chromatography Data System*.

Les phases mobiles ont été dégazées aux ultrasons pendant 30 minutes avant de commencer les injections. Deux colonnes de type phase inverse greffée C<sub>18</sub> avec une granulométrie de 5 µm ont été utilisées selon le produit à dégrader : une colonne Agilent ZORBAX ODS (250 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre intérieur) pour la carbamazépine et le diclofénac et une seconde colonne distribuée aussi par Agilent, ZORBAX Eclipse XDB (150 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre intérieur), pour la venlafaxine. Deux pré-colonnes Agilent (4,6 mm de diamètre et 12,5 mm de longueur avec 5 µm de granulométrie) adaptée à chaque colonne ont été placées en tête de ces dernières afin d'éviter le colmatage prématuré de la colonne. Le volume injecté est de 20 µL et chaque échantillon a été injecté au moins deux fois pour vérifier la répétabilité de l'analyse.

## Techniques expérimentales

L'éluant utilisé pour les analyses était de composition variable en fonction de la nature des composés mais le mode d'élution isocratique a été systématiquement mis en œuvre. Nous avons utilisé des mélanges eau/acétonitrile comme phase mobile avec un débit de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , l'acidité de l'eau et/ou l'acétonitrile est contrôlée en fonction des produits à dégrader. Les proportions sont ajustées afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics sur le chromatogramme, de la même façon que la température du four ( $T_{\text{four}}$ ) à colonne et les paramètres de détection pour les différents produits (voir le tableau ci-dessous).

**Tableau.II.3** : Composition des éluants utilisés et paramètres de travail en HPLC

<i>Composé</i>	<i>Eluant</i>	<i>Proportion</i> (v/v)	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{det}$ (nm)	$T_{(four)}$ °C
Diclofénac	H <sub>2</sub> O*/CH <sub>3</sub> CN	35/65	287	362	220	45
Carbamazépine	H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN	60/40	285	410	285	32
Venlafaxine	H <sub>2</sub> O*/CH <sub>3</sub> CN*	80/20	229	600	225	42

\* : acidifié avec 0,1% d'acide acétique (v/v)

$\lambda_{exc}$  : longueur d'excitation sur le détecteur de fluorescence

$\lambda_{em}$  : longueur d'émission sur le détecteur de fluorescence

$\lambda_{det}$  : longueur de détection sur le détecteur DAD

### **II.7.3. Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse**

L'identification des produits de dégradation des trois composés pharmaceutiques a été effectuée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution en tandem (LC-MS QTOF). Le système utilisé est un système Agilent Technologies 1290 Infinity, la colonne utilisée est une colonne Agilent en phase inverse de type Zorbax Eclipse Plus C18 (2,1 mm de diamètre, 50 mm de longueur avec une granulométrie de 1,8  $\mu\text{m}$ ). Afin d'avoir une bonne séparation des produits, un gradient a été utilisé pour chaque composé pharmaceutique, les conditions sont résumées dans le tableau suivant:

## Techniques expérimentales

**Tableau.II.4 : Composition des éluants utilisés en LC/MS**

<i>Composé</i>	<i>Eluant (A)</i>	<i>Eluant (B)</i>	<i>Débit (mL.min<sup>-1</sup>)</i>	<i>Gradient</i>
DCF	H <sub>2</sub> O*	CH <sub>3</sub> CN*	0,4	0-0,4min 5% B, 0,4-6,4min 50% B, 6,4-7,4min 50% B, 7,4-15min 90% B, 15-17min 90% B
CBZ	5/95 (CH <sub>3</sub> CN*/H <sub>2</sub> O*)	95/5 (CH <sub>3</sub> CN*/H <sub>2</sub> O*)	0,4	0-0,4min 5,3% B, 0,4-2min 10,5% B, 2-6min 35,8% B, 6-7,5min 35,8% B, 7,5-25min 100% B, 25-26min 100% B, 26-26,1min 5,3% B
VNF	H <sub>2</sub> O*	CH <sub>3</sub> OH*	0,2	0-1,5min 30% B, 1,5-5min 30% B, 5-7min 40% B, 7-14,5min 40% B, 14,5-17,5min, 100% B 17,5-18min 30% B

\* : acidifié avec 0,1% d'acide formique (v/v)

Dans ces conditions, plusieurs produits ont été séparés. Les solutions ont été injectées après filtration et le volume injecté était de 5 µL. Les solutions à analyser ont été introduites à pression atmosphérique dans une source d'ionisation par électrospray (ESI) en mode positif. Les analyses et le traitement de données ont été effectués par un logiciel Mass Hunter B4.00. Les paramètres de la source électrospray sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau.II.5:** Paramètres de réglage du spectromètre de masse

Température de la source	350°C
Gaz nébuliseur (azote)	30 psig
Gaz séchant (azote)	10 L.min <sup>-1</sup>
Sheath gas (enveloppe le spray)	400°C à 8 L.min <sup>-1</sup>
Tension du fragmenteur	160 V
Tension du capillaire (V <sub>cap</sub> )	3000 V
Tension du skimmer	65 V

Les scans ont été réalisés dans le domaine  $m/z$  50 à 700 uma. La détermination des formules élémentaires s'est faite en se basant sur la différence entre la masse exacte d'un composé et sa masse exacte théorique mais aussi sur la présence des ions moléculaires isotopiques (masse exacte et abondance). Les analyses effectuées en LC/MS/MS ont été réalisées en faisant varier les énergies de collision (10, 20 et 30 eV) dans une cellule de collision en utilisant l'azote comme gaz de collision. La composition élémentaire a été calculée, l'erreur maximale admise est de 10 ppm et les éléments C, H, N, O et S ont été choisis comme éléments possibles.

### Références bibliographiques :

- [1] M. Carballa, G. Fink, F. Omil, J. M. Lema, et T. Ternes, « Determination of the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge », *Water Res.*, vol. 42, n° 1-2, p. 287-295, janv. 2008.
- [2] S. Miralles-Cuevas, A. Arqués, M. I. Maldonado, J. A. Sánchez-Pérez, et S. Malato Rodríguez, « Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants », *Chem. Eng. J.*, vol. 224, p. 89-95, mai 2013.
- [3] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, P. Picard, et R. Y. Surampalli, « Carbamazepine in municipal wastewater and wastewater sludge: Ultrafast quantification by laser diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization coupled with tandem mass spectrometry », *Talanta*, vol. 99, p. 247-255, sept. 2012.
- [4] « Données théoriques calculées par le logiciel EpiSuite 4.0 ». .
- [5] C. Tixier, H. P. Singer, S. Oellers, et S. R. Müller, « Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 6, p. 1061-1068, mars 2003.
- [6] J. Cheng, C. Wang, Y. Cui, Y. Sun, et Y. Zuo, « Visible Light Photocatalytic Properties and Thermo-chromic Phenomena of Nanostructured BiOCl Microspheres », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 11, p. 1130-1133, nov. 2014.
- [7] J. Cheng, C. Wang, Y. Cui, Y. Sun, Y. Zuo, et T. Wang, « Large improvement of visible-light-driven photocatalytic property in AgCl nanoparticles modified black BiOCl microsphere », *Mater. Lett.*, vol. 127, p. 28-31, juill. 2014.
- [8] Y. Zuo, C. Wang, Y. Sun, et J. Cheng, « Preparation and photocatalytic properties of BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite photocatalyst », *Mater. Lett.*, vol. 139, p. 149-152, janv. 2015.
- [9] « Commission Internationale de l'Eclairage, No.85, Solar spectral irradiance, technical report (1989). » .
- [10] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W. J. Cooper, et W. Song, « Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments », *Water Res.*, vol. 47, n° 5, p. 1909-1918, avr. 2013.
- [11] J. M. Monteagudo, A. Durán, R. González, et A. J. Expósito, « In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe<sup>2+</sup> ions, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176-177, p. 120-129, oct. 2015.
- [12] S.-H. Yoon et J. H. Lee, « Oxidation Mechanism of As(III) in the UV/TiO<sub>2</sub> System: Evidence for a Direct Hole Oxidation Mechanism », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 24, p. 9695-9701, déc. 2005.

## *Techniques expérimentales*

- [13] Murov, S.L, Carmichael, I., Hug, G.L, « Handbook of ^photochemistry, second edition », New York, Marcel Dekker, Inc, 1993.
- [14] M. Xu, X. Gu, S. Lu, Z. Qiu, Q. Sui, Z. Miao, X. Zang, et X. Wu, « Degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution in the thermally activated persulfate system », *J. Hazard. Mater.*, vol. 286, p. 7-14, avr. 2015.

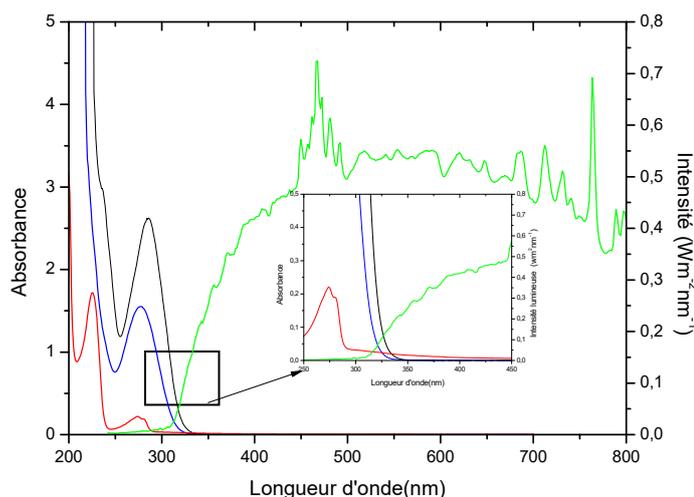
## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

Cette partie de thèse est consacrée plus particulièrement à l'élimination potentielle des composés pharmaceutiques sélectionnés en solution aqueuse par l'utilisation de nouveaux photocatalyseurs : l'oxychlorure de bismuth (BiOCl) et l'oxychlorure de bismuth dopé par les chlorures d'argent (BiOCl/AgCl) et par les molybdates de bismuth (BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>). Les réactions de photooxydation ont été suivies sous irradiation solaire simulée en utilisant une lampe Xenon 300 W.

### *III.1. Etudes préliminaires sur les composés*

#### *III.1.1. Propriétés physico-chimiques et spectrales des molécules*

Sur la figure.III.1 sont représentés les spectres d'absorption UV/Visible dans l'eau ultrapure de la venlafaxine (VNF), la carbamazépine (CBZ) et le diclofénac (DCF) à 50 ppm ainsi que le spectre d'émission de la lampe utilisée lors des études de photodégradation. Les spectres d'absorption de la carbamazépine et du diclofénac présentent une bande centrée à 285 et 276 nm respectivement. Ces deux bandes sont attribuées à des transitions électroniques  $\pi-\pi^*$  du noyau aromatique. Dans le cas de la venlafaxine, deux bandes d'absorption centrées à 225 et 274 nm sont observables sur le spectre de la venlafaxine et sont attribuables à des transitions électroniques  $\pi-\pi^*$  du noyau aromatique.



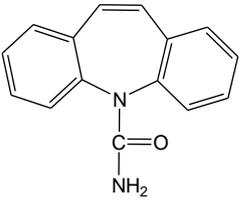
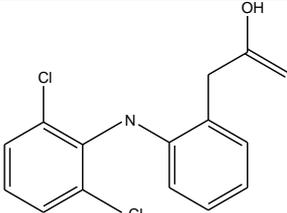
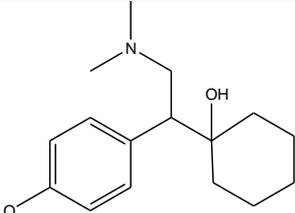
**Figure.III.1 :** Spectre d'absorption UV-visible dans l'eau ultrapure à 50 ppm de :  
(—) VNF, pH = 6,4; (—) DCF, pH = 8,4 ; (—) CBZ, pH = 7,6 et (—) spectre  
d'émission de la lampe.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

Les valeurs expérimentales des coefficients d'absorption molaire des produits pharmaceutiques déterminés à  $\lambda_{\max}$  sont reportés dans le tableau.III.1.

Il est à noter qu'il existe une faible zone de recouvrement entre les spectres d'absorption des composés et le spectre d'émission de la lampe utilisée dans le système d'irradiation. Ceci suggère que leur dégradation par absorption directe de la lumière devrait être négligeable (figure.III.2).

**Tableau.III.1** : propriétés spectrophotométriques de la carbamazépine, le diclofénac et la venlafaxine

Composé	Carbamazépine	Diclofénac	Venlafaxine		
Structure					
$\lambda_{\max}$ (nm)	254; 285	254; 276	225	274	
$\epsilon_{\max}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )	6072*[1]; 12300 $\pm$ 150	3465*[1], 10740* ; 9732 $\pm$ 500	12500 $\pm$ 500	8960 $\pm$ 500	

\* valeurs théoriques

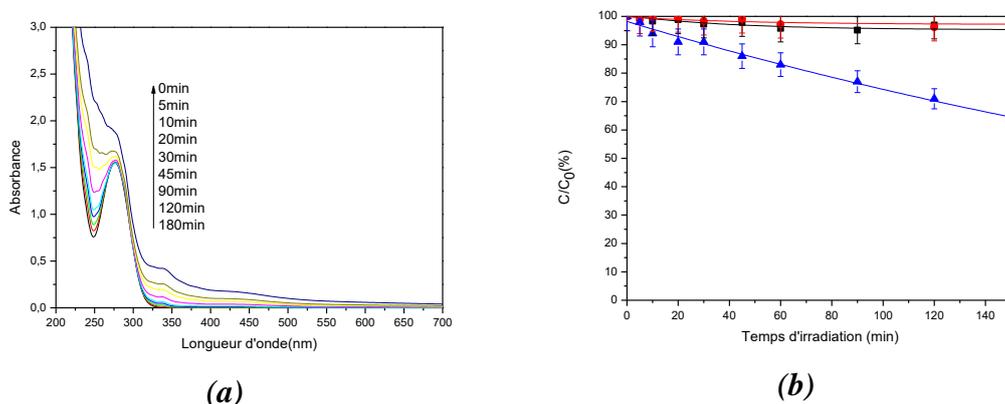
Pour évaluer sans ambiguïté l'efficacité photocatalytique du BiOCl sur la phototransformation des produits pharmaceutiques utilisés lors de cette étude, la photolyse directe a été préalablement suivie pour voir la capacité de ces composés à se transformer par absorption directe de la lumière. Ce travail nous permettra d'estimer la part de la photolyse dans la phototransformation de nos substrats.

### **III.1.2. Photolyse directe**

Les expériences de photodégradation directe des différents produits pharmaceutiques (PP) à 50 ppm (soit  $2,12 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pour la carbamazépine,  $1,57 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pour le diclofénac et  $1,8 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pour la venlafaxine) ont été réalisées en milieu aéré. La transformation de ces composés sous irradiation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et par chromatographie liquide. Une partie des résultats obtenus sont présentés sur les figures.III.2.(a) et (b).

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

Après 150 min d'irradiation lumineuse, la dégradation de la carbamazépine et de la venlafaxine est négligeable (jusqu'à 5% de disparition pour CBZ) (figure.III.2(b)). Par contre, dans le cas du diclofénac, on constate par spectrophotométrie d'absorption UV-visible une forte évolution de l'allure du spectre qui correspond à une transformation non négligeable (figure.III.2(a)). En effet, les analyses par chromatographie liquide montrent qu'environ 35% du composé de départ sont dégradés après 150 minutes d'irradiation avec une vitesse initiale de dégradation égale à  $9,42 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Figure.III.2 :** Evolution spectrale d'une solution de diclofénac (a) et cinétiques de photodégradation directe de solutions aqueuses à 50 ppm de : (●) VNF, pH = 6,4 (▲) DCF, pH= 8,4, (■) CBZ, pH= 8,4 (b), T = 22°C, lampe Xe 300 W, milieu aéré

Ces premiers résultats montrent que VNF et CBZ sont des composés plutôt photostables dans nos conditions expérimentales et que le processus de photodégradation directe sera limité dans les études de photocatalyse. Par contre, pour DCF, ce processus devra être pris en considération.

### **III.2. Photodégradation en présence d'oxychlorures de bismuth**

La démarche globale adoptée dans cette partie a pour but de déterminer les interactions entre les microparticules d'oxychlorure de bismuth et les produits pharmaceutiques en absence et en présence de lumière. De plus, nous avons fait le choix de regrouper le comportement des produits pharmaceutiques en présence de chaque oxychlorure de bismuth (BiOCl non dopé, BiOCl/AgCl et BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>).

# Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

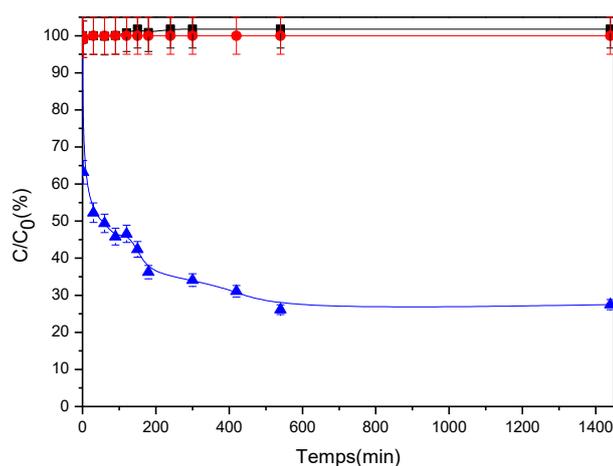
## III.2.1. En présence de BiOCl non dopé

### II.2.1.1. Etude à l'obscurité

Cette étude préliminaire à toute irradiation avait pour but de vérifier si les composés organiques s'adsorbent sur le semi-conducteur, et de déterminer par ailleurs le temps nécessaire pour que l'équilibre de partage entre les phases liquide et solide soit atteint.

Les études d'adsorption des trois composés pharmaceutiques ont été réalisées en batch sur les échantillons d'oxychlorure de bismuth non dopé (BiOCl), à température ambiante (22°C), à l'obscurité et sous agitation magnétique. Les cinétiques d'adsorption sur BiOCl ont été obtenues par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible et confirmées par des analyses en chromatographie liquide.

Lorsque de la poudre fine de « black » BiOCl (sous forme de microsphères) est ajoutée à des solutions contenant 50 ppm de carbamazépine et de venlafaxine, aucune adsorption n'a été constatée après 24 heures d'agitation à l'obscurité. Selon les valeurs de pKa de CBZ et VNF, les formes prédominantes sont les formes moléculaires de CBZ et VNF pour un pH aux alentours de 8. Ceci permet d'expliquer une attraction électrostatique très faible avec l'adsorbant probablement chargé positivement ou négativement (figure.III.3).



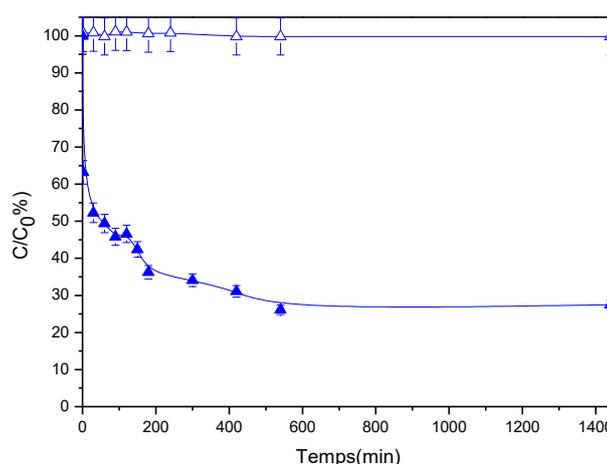
**Figure.III.3 :** Cinétiques d'adsorption en présence de BiOCl de : (●) VNF, (▲) DCF, (■) CBZ, [PP] = 50 ppm, [BiOCl] = 1 g.L<sup>-1</sup>, T = 22°C, pH = 8, obscurité, agitation magnétique, milieu aéré

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

Cependant, les cinétiques d'adsorption du diclofénac sur BiOCl montrent une adsorption très rapide et très efficace sur le semi-conducteur. En effet, il est possible de distinguer trois étapes dans le processus d'adsorption de DCF à la surface de BiOCl. Une première étape correspondant à une interaction qui est de courte durée pendant laquelle la fixation est très rapide car les sites d'absorption sont libres et facilement accessibles, suivie d'une seconde étape plus lente avec un nombre de sites plus faible pour enfin atteindre le palier de saturation. Cette isotherme d'adsorption s'apparente à une isotherme de type I avec la formation probable d'une monocouche de molécules adsorbées à la surface de BiOCl.

A partir de ces cinétiques, il nous a été possible de déterminer à la fois le temps nécessaire pour que l'équilibre adsorption/désorption soit atteint et la quantité de substrat adsorbé. Après 24 heures de contact, environ 75% d'adsorption de DCF ont été observés (soit  $4,94 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption du diclofénac sur BiOCl et pour bien évaluer la capacité d'adsorption des particules d'oxychlorure de bismuth, des expériences complémentaires ont été réalisées. Dans un premier temps, une réaction « témoin » a été réalisée en présence de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) en se plaçant dans des conditions expérimentales similaires. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure.III.4 :



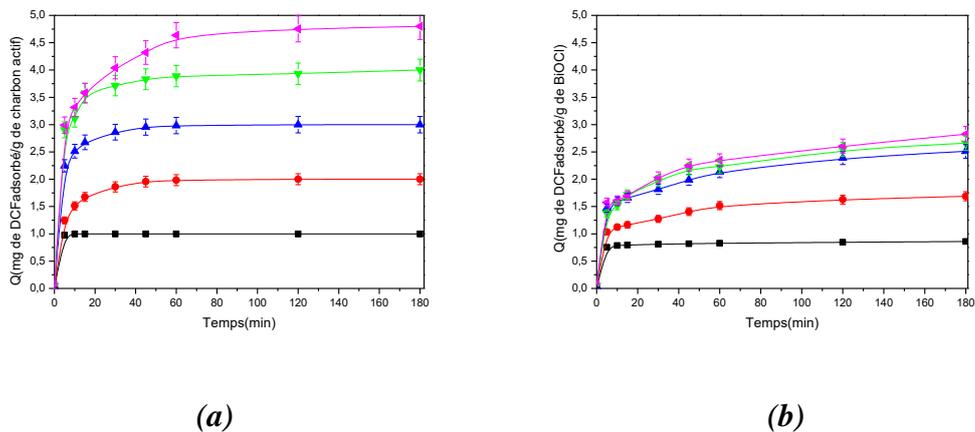
**Figure.III.4** : Cinétiques d'adsorption du diclofénac sur (▲) BiOCl, (△) TiO<sub>2</sub>, [semi-conducteur] = 1 g.L<sup>-1</sup>, [DCF] = 50 ppm, T = 22°C, pH = 8, sous agitation magnétique, milieu aéré

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

La figure.III.4 montre qu'aucune adsorption de DCF sur  $\text{TiO}_2$  n'a été observée après 24 heures de contact. Il est intéressant de noter que le pH de point de charge nul (ou point zero charge en anglais,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de ce type de  $\text{TiO}_2$  est égal à 6,8 et donc dans nos conditions alcalines, la surface du photocatalyseur est chargée négativement et d'après le pKa du diclofénac, ce dernier est présent sous sa forme anionique ( $\text{DCF}^-$ ) (cf chapitre synthèse bibliographique). De ce fait, aucune attraction d'origine électrostatique n'est envisageable entre les particules de l'adsorbat et l'adsorbant. Compte-tenu de ces résultats, il paraît cohérent de supposer qu'à un pH proche de 8, la surface de l'oxychlorure de bismuth est chargée positivement ou n'est pas chargée afin de faciliter l'adsorption de DCF.

### *III.2.1.2. Cinétiques de fixation du diclofénac sur le charbon actif et $\text{BiOCl}$*

Dans un second temps, une étude comparative de l'adsorption du diclofénac sur un support solide a été réalisée en présence d'un charbon actif végétal. Cette étude avait pour but d'évaluer l'efficacité d'un système de dépollution non destructif (adsorption) à éliminer le diclofénac présent en phase aqueuse. Les cinétiques de fixation du diclofénac sur les deux types de supports ont été obtenues en utilisant différentes concentrations en diclofénac allant de 25 jusqu'à 125 ppm, et une concentration des supports solides égale à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , à pH libre de la solution (proche de 7) et à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure.III.5.



**Figure.III.5 :** Cinétiques d'adsorption de diclofénac sur : (a) charbon actif et (b)  $\text{BiOCl}$  à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et des concentrations en DCF variables : (■) 25 ppm, (●) 50 ppm, (▲) 75 ppm, (▼) 100 ppm, (◀) 125 ppm,  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,2$  ; sous agitation magnétique, à l'obscurité et en milieu aéré.

## **Photodégradation par les oxychlorures de bismuth**

D'après les résultats obtenus, les deux supports n'ont pas la même capacité d'adsorption vis-à-vis de DCF. Dans le cas du charbon actif, l'augmentation de la concentration initiale de diclofénac entraîne une augmentation appréciable de sa quantité adsorbée (figure.III.(5a)). Quand la concentration de diclofénac dans la solution est élevée, il y aura donc plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support et par conséquent la rétention devient plus importante.

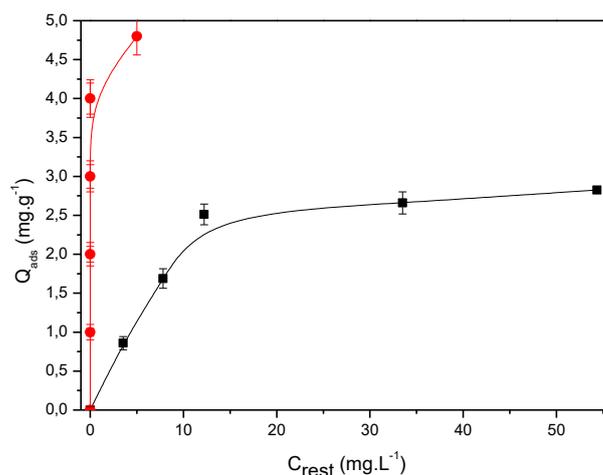
Par ailleurs, les résultats obtenus avec l'oxychlorure de bismuth non dopé (figure.III.5(b)) montrent que l'utilisation des concentrations élevées en diclofénac (supérieure à 75 ppm) n'induit pratiquement aucune variation significative sur les quantités adsorbées avec un taux de fixation comparable et égale à 60%. La rétention de diclofénac au début est importante puis elle diminue puisque tous les sites du support sont occupés ou difficilement accessibles.

Pour des solutions diluées (25 et 50 ppm), le tracé présenté sur la figure.III.5(b) confirme la grande affinité de diclofénac avec BiOCl.

### ***III.2.1.3. Modélisation du phénomène d'adsorption***

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination de la capacité maximale de fixation. L'isotherme d'adsorption (quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la quantité de DCF restant en solution à l'équilibre) a été tracée en utilisant les résultats expérimentaux présentés sur les cinétiques de la figure.III.5. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure.III.6.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

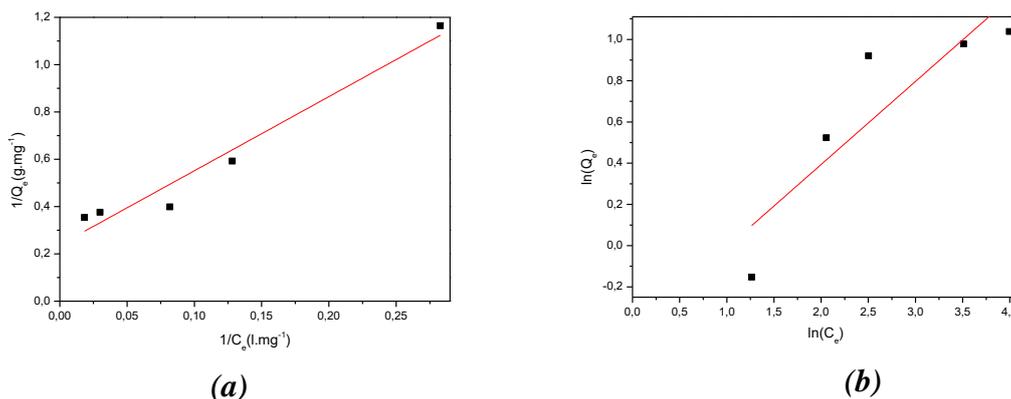


**Figure.III.6** : Isotherme d'adsorption du diclofénac sur (■) BiOCl, (●) charbon actif,  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,3$ , à l'obscurité.

Les résultats de l'adsorption du diclofénac sur BiOCl conduisent à des isothermes de type L, le rapport entre la concentration retenue et celle en solution décroît quand la concentration augmente ce qui suggère une saturation progressive du solide. On peut remarquer que l'adsorption du diclofénac sur le charbon actif suit un cas extrême de celui observé avec BiOCl où la pente à l'origine est très élevée: isotherme de type H ; ce modèle décrit une forte interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption du diclofénac sur les oxychlorures de bismuth, nous avons essayé de modéliser les résultats d'adsorption. Pour ce faire, nous avons utilisés deux modèles mathématiques simples et très répandus : celui de Langmuir ( $1/Q_e = f(1/C_e)$ ) et celui de Freundlich  $\ln Q_e = f(\ln(C_e))$  avec  $Q_e$ , la quantité de composé adsorbé à l'équilibre et  $C_e$ , la concentration de composé restant en solution à l'équilibre. Dans ce cas, nous avons supposé que l'équilibre adsorption/désorption est atteint au bout de 180 minutes et les résultats obtenus sont reportés sur la figure.III.7 ci-dessous.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.7 :** Modélisation de l'adsorption du diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) sur BiOCl ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) selon: (a) Langmuir, (b) Freundlich,  $T = 22^\circ\text{C}$ , à l'obscurité.

Les principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption sont regroupés dans le tableau.III.2 suivant :

**Tableau.III.2 :** Constantes des modèles d'isotherme d'adsorption sur BiOCl

	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich
	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a} + \frac{1}{ab} \frac{1}{C_e}$	$\ln Q_e = \ln k + n \ln C_e$
BiOCl	$\frac{1}{Q_e} = 0,24 + 3,13 \frac{1}{C_e}$	$\ln Q_e = -0,41 + 0,40 \ln C_e$
Constantes	$R^2 = 0,947$ ; $a = 4,17$ (mg.g <sup>-1</sup> ), $b = 0,08$ L.mg <sup>-1</sup>	$R^2 = 0,725$ ; $n = 0,4$ $k = 0,66$

D'après les valeurs des coefficients de corrélation reportés dans le tableau.III.2, la fixation du diclofénac sur BiOCl suit une isotherme de type Langmuir avec une quantité maximale adsorbable ( $Q_{\max}$ ) égale à 4,17 mg de diclofénac par gramme de BiOCl (ou 0,81 mmol.g<sup>-1</sup>) et une constante de Langmuir  $K_L$  égale à 0,08 L.mg<sup>-1</sup>. L'adsorption du composé se fait en monocouche et ce résultat confirme les résultats obtenus dans le paragraphe précédent. Le même résultat a été obtenu par Kaur et *al.*, lors de l'étude de l'adsorption du diclofénac sur la montmorillonite [2].

Cette étude du comportement des produits pharmaceutiques en présence de BiOCl en phase aqueuse et en absence de lumière a permis de montrer que le diclofénac était très efficacement éliminé de la phase dissoute par adsorption sur support solide (un

## **Photodégradation par les oxychlorures de bismuth**

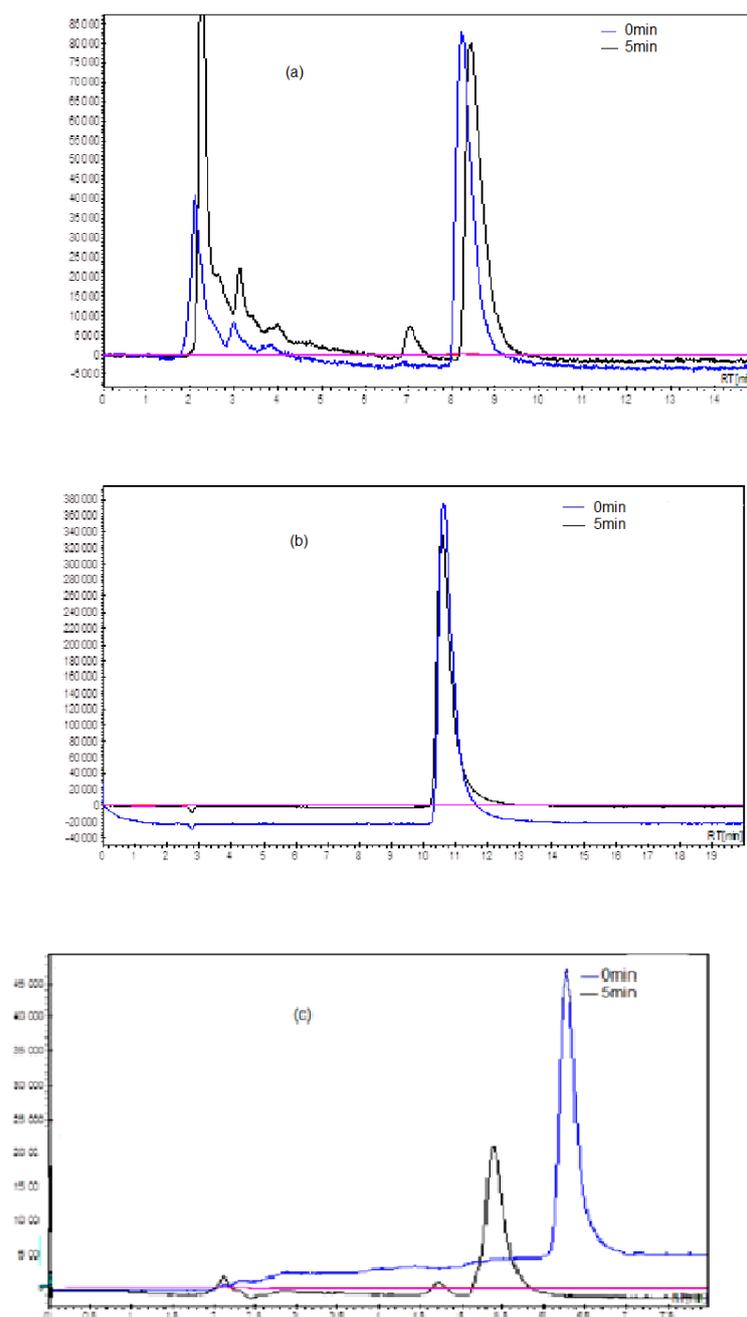
maximum d'adsorption égal à 4,17 mg par g de BiOCl) alors que la venlafaxine et la carbamazépine demeuraient dans ce milieu. De ce fait, dans la suite du travail, nous avons fait le choix de travailler sur la dégradation photoinduite de la venlafaxine et de la carbamazépine mais aussi sur celle du diclofénac en présence de BiOCl même si pour le diclofénac, ses concentrations mesurées dans les compartiments environnementaux aquatiques (de quelques  $\text{ng.L}^{-1}$  à quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$  [3]) limiteraient toute possibilité de le retrouver dissout dans la phase aqueuse.

### **III.2.1.4. Etude sous irradiation lumineuse**

Les études sous irradiation lumineuse ont été réalisées dans des conditions expérimentales comparables à celles utilisées pour les études à l'obscurité. Pour le diclofénac, les irradiations ont été entreprises après que le temps d'équilibre soit atteint (environ 6 heures de contact) c'est-à-dire avec une concentration résiduelle dissoute égale à environ 12 ppm. Dans un premier temps, nous nous sommes principalement intéressés à établir les cinétiques de disparition des produits pharmaceutiques afin de pouvoir sélectionner le système photocatalytique le plus efficace et de comparer son efficacité sur les différents composés pharmaceutiques.

Les cinétiques de dégradation des trois composés en présence de BiOCl ont été établies par des analyses en chromatographie liquide. Sur les chromatogrammes présentés sur la figure.III.8, il est possible d'observer que les pics associés à CBZ ( $t_{\text{rét}} = 8,7$  min, figure.III.8(a)), VNF ( $t_{\text{rét}} = 10,8$  min, figure.III.8(b)) et DCF ( $t_{\text{rét}} = 6,4$  min, figure.III.8(c)) disparaissent au cours du temps et on note l'apparition de nouveaux pics correspondant à des produits de transformation.

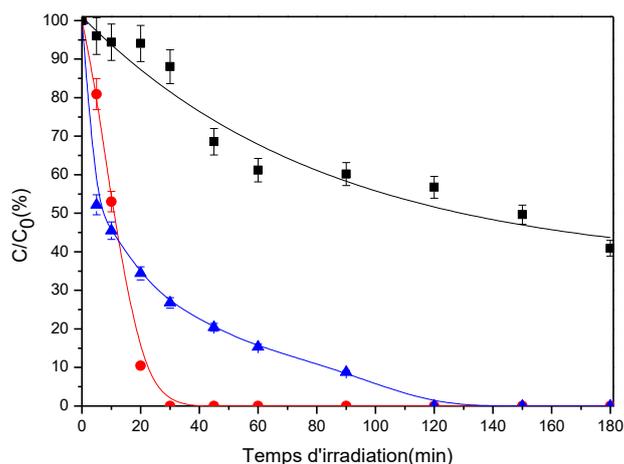
## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.8 :** Chromatogrammes HPLC de solution aqueuse de (a) CBZ, (b) VNF et (c) DCF en présence de  $\text{BiOCl}$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) avant irradiation et irradiées 5 min.

A partir de ces analyses, les cinétiques de dégradation des composés pharmaceutiques ont pu être tracées et elles sont présentées sur la figure.III.9 suivante.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.9 :** Cinétiques de dégradation en présence de  $\text{BiOCl}$  de : (●) VNF, (▲) DCF, (■) CBZ,  $[\text{BiOCl}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{PP}] = 50 \text{ ppm}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ , milieu aéré, lampe Xe 300 W.

Deux comportements distincts ont été observés en fonction de la molécule. Pour la carbamazépine, l'irradiation avec la lumière solaire simulée conduit à la diminution progressive de la concentration pour atteindre 60% de disparition après 3 heures d'irradiation. Dans le cas de la venlafaxine, on peut observer une disparition beaucoup plus rapide et on observe sa disparition totale au bout de 30 minutes.

La dégradation photocatalytique du diclofénac, présent initialement à  $3,05 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ , est totale au bout de 120 minutes d'irradiation.

Afin de mieux comparer les cinétiques de dégradation de VNF, DCF et CBZ, les vitesses initiales ainsi que les durées de demi-vie ont été déterminées et sont rassemblées dans le tableau.III.3.

D'après les valeurs de vitesses initiales de la dégradation photocatalytique des trois composés présentées dans le tableau.III.3, il est intéressant de noter que la vitesse initiale de la dégradation de la venlafaxine en milieu aéré est environ 8 fois plus importante par rapport à celle obtenue avec la carbamazépine.

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

**Tableau.III.3** : Vitesses initiales et temps de demi-vie de dégradation photocatalytique de CBZ, DCF et VNF en présence de BiOCl

	Carbamazépine	Venlafaxine	Diclofénac
Vitesse initiale ( $10^{-6}$ M.min <sup>-1</sup> )	1,06	8,11	15,1
Temps de demi-vie (min)	150	12	10

De la même façon, cette efficacité est soulignée par un temps de demi-vie qui est plus faible dans le cas de VNF par rapport à CBZ. Cette différence de comportement peut être associée à des interactions moins importantes de CBZ avec la surface de BiOCl par rapport à VNF et donc à l'implication d'espèces réactives produites à la surface du photocatalyseur dans les processus primaires de dégradation.

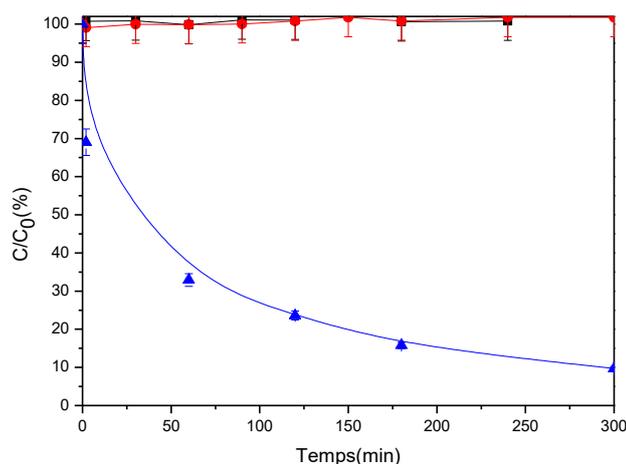
### *III.2.2. En présence de BiOCl dopé*

#### *III.2.2.1. BiOCl/AgCl*

##### *III.2.2.1.1. Etudes à l'obscurité*

Dans cette partie, nous nous sommes aussi intéressés à vérifier l'adsorption des différents composés pharmaceutiques sur les « black » microsphères d'oxychlorure de bismuth dopés avec du chlorure d'argent (BiOCl/AgCl) avant de commencer les irradiations. Cette étude nous a permis de tracer les cinétiques présentées sur la figure.III.10. Les résultats obtenus montrent que la carbamazépine et la venlafaxine ne s'adsorbent pas sur les supports solides contrairement au diclofénac qui s'adsorbe probablement pour les mêmes raisons décrites dans le paragraphe 7 (cf III.2.1.1).

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.10** : Cinétiques d'adsorption sur BiOCl/AgCl de : (●) VNF, (▲) DCF, (■) CBZ,  $[BiOCl/AgCl] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[PP] = 50 \text{ ppm}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

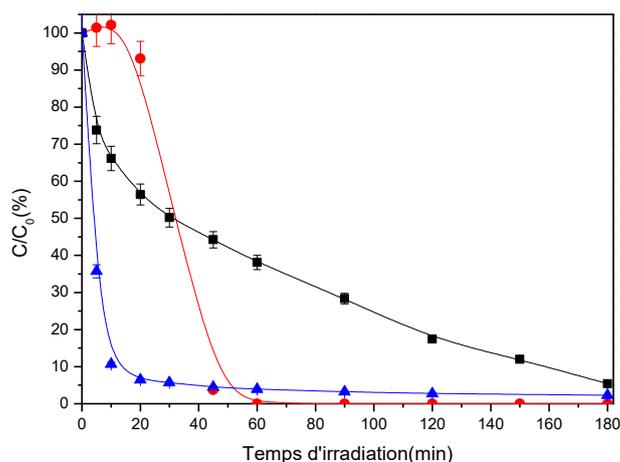
Il apparaît sur ces cinétiques que l'élimination quasi-totale (92%) de diclofénac est obtenue au bout de 5 heures de contact. On peut donc en déduire que l'élimination de diclofénac présent en phase aqueuse par les oxychlorures de bismuth dopés avec AgCl est très efficace voire plus efficace que lors de l'utilisation de BiOCl non dopé (cf. figure.III.3).

### **III.2.2.1.2. Etude sous irradiation**

Après avoir étudié la capacité d'adsorption des oxychlorures de bismuth dopés avec le chlorure d'argent vis-à-vis des produits pharmaceutiques, nous nous sommes intéressés à l'étude de leur dégradation photocatalytique. Pour cela des suspensions aqueuses de 30 mL ont été préparées contenant le polluant organique à 50 ppm et BiOCl/AgCl à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces expériences ont été réalisées en milieu aéré, à température ambiante et à pH naturel des solutions. La photodégradation du diclofénac a été effectuée après 5 heures d'agitation à l'obscurité afin que l'équilibre adsorption/désorption soit atteint.

La photodégradation des composés pharmaceutiques a été suivie par chromatographie en phase liquide, les résultats sont présentés sur la figure.III.11 :

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.11:** Cinétiques de dégradation photocatalytique en présence de BiOCl/AgCl de: (●) VNF, (▲) DCF, (■) CBZ, [BiOCl/AgCl] = 1 g.L<sup>-1</sup>, [PP] = 50 ppm, T = 22°C.

Comme il est montré sur la figure.III.11, sous irradiation solaire simulée, les oxychlorures de bismuth dopés avec AgCl présentent une grande capacité à dégrader les produits pharmaceutiques présents en solution. Il apparaît sur cette figure que la carbamazépine et le diclofénac se dégradent quasi totalement au bout de 180 minutes d'irradiation avec une décroissance de la concentration qui présente une allure exponentielle. Cette efficacité est traduite par des valeurs importantes des vitesses initiales de dégradation ( $1,1 \times 10^{-5}$  et  $2,04 \times 10^{-5}$  M.min<sup>-1</sup> respectivement pour CBZ et DCF) avec des temps de demi-vie faibles (tableau.III.4).

Cependant, dans le cas de la venlafaxine un palier a été observé entre 0 et 10 minutes suivi d'une très forte diminution de la concentration du composé avec un temps de demi-vie du même ordre de grandeur (20 minutes à partir du début de la dégradation). De plus, la disparition totale de VNF est obtenue après 45 minutes d'irradiation.

Pour expliquer cette stabilité initiale de la concentration de la venlafaxine, on a supposé l'existence d'impuretés à la surface du semi-conducteur lors de sa synthèse qui limiterait la dégradation de la venlafaxine dès les premiers instants sous irradiation. Pour éliminer cette probabilité, nous avons procédé à l'activation des particules d'oxychlorures par des irradiations lumineuses avant l'ajout de VNF, mais aucun changement dans la cinétique de disparition de VNF n'a été observé.

## **Photodégradation par les oxychlorures de bismuth**

D'autres hypothèses ont été formulées pour expliquer le ralentissement de la dégradation de la venlafaxine sans toutefois pouvoir les valider :

- Une compétition d'absorption de la lumière : si les impuretés qui existent initialement en solution avec la venlafaxine [4] absorbent dans le même domaine que BiOCl/AgCl, elles provoqueraient inévitablement un effet écran.
- Une compétition de réaction avec les espèces radicalaires générées lors du procédé photocatalytique entre la venlafaxine et ces impuretés.
- Une proximité initiale trop faible de VNF des particules de BiOCl/AgCl qui limite sa dégradation par les espèces réactives formées à leur surface.

**Tableau.III.4** : Vitesse initiales et temps de demi-vie de dégradation photocatalytique de CBZ et VNF en présence de BiOCl/AgCl.

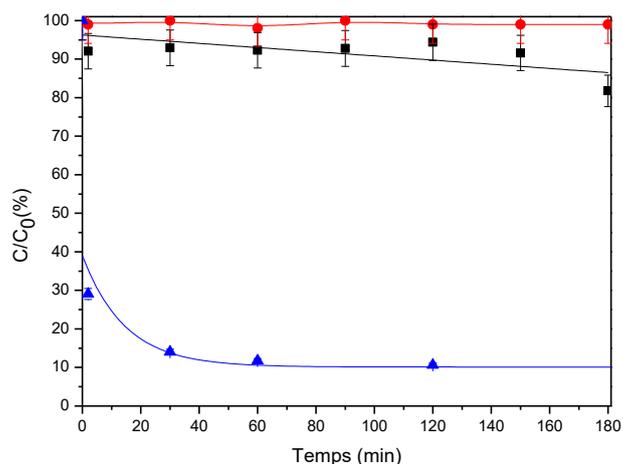
	Carbamazépine	Venlafaxine	Diclofénac
Vitesse initiales ( $10^{-5}$ M.min <sup>-1</sup> )	1,1	0,108	2,04
Temps de demi-vie (min)	30	20	7

### **III.2.2.2. BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>**

#### **III.2.2.2.1. Etude à l'obscurité**

Comme pour les deux autres types d'oxychlorures de bismuth, nous avons étudié l'adsorption des trois produits pharmaceutiques sur un autre type de semi-conducteur : les microsphères d'oxychlorure de bismuth dopé avec la koechlinite (BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



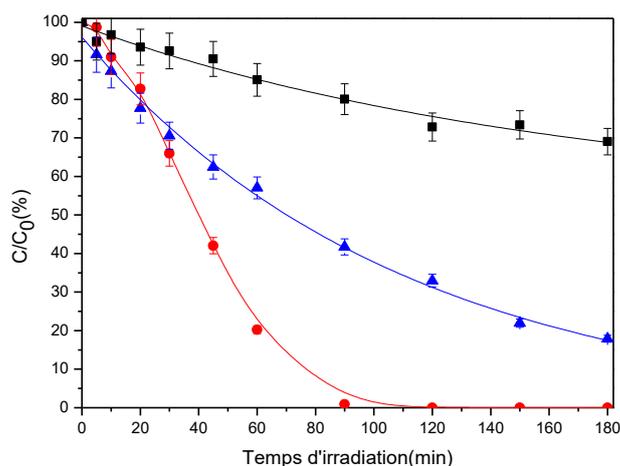
**Figure.III.12 :** Cinétiques d'adsorption sur  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$  de : (●) VNF, (▲) DCF, (■) CBZ,  $[\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{PP}] = 50 \text{ ppm}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

D'après les cinétiques obtenus après 3 heures d'agitation et à l'obscurité, aucune adsorption de la venlafaxine n'a été observée en présence du « white »  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$ ; un maximum de 8% d'adsorption a été obtenu avec la carbamazépine. Pour le diclofénac, 90% du composé de départ est retenu sur les particules d'oxychlorure de bismuth dopé. On constate donc qu'avec  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$  plus de composés pharmaceutiques sont adsorbés et cela d'une façon plus efficace.

### **III.2.2.2.2. Etude sous irradiation**

La dégradation photocatalytique des trois produits pharmaceutiques en présence de  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$  a été réalisée en utilisant le même système d'irradiation que précédemment et l'étude a été menée dans les mêmes conditions expérimentales. L'évolution de la concentration des composés pharmaceutiques a été déterminée par chromatographie liquide et les résultats obtenus sont présentés sur la figure.III.13.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.13 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique en présence de  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$  de : (●) VNF, (▲) DCF, (■) CBZ,  $[\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{PP}] = 50 \text{ ppm}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

En présence des microsphères de  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$  et sous irradiation solaire simulée seulement 30% de disparition a été obtenue pour la carbamazépine après 180 minutes d'irradiation avec une vitesse initiale assez faible ( $0,636 \times 10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$ ).

L'élimination de la venlafaxine par les microsphères de  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$  sous irradiation solaire simulée est très efficace. Après 90 minutes d'irradiation, on a obtenu une dégradation totale du composé avec une vitesse initiale égale à  $1,62 \times 10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$  (tableau.III.5). Il est à noter que la dégradation initiale de la venlafaxine par le  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$  est plus importante que celle obtenue avec la carbamazépine (environ 2 fois).

**Tableau.III.5 :** Vitesse initiale et temps de demi-vie de photodégradation des composés en présence de  $\text{BiOCl/Bi}_2\text{MoO}_6$

	Venlafaxine	Carbamazépine	Diclofénac
Vitesse initiale ( $10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$ )	1,62	0,636	12,5
Temps de demi-vie (min)	45	-	67

Pour le diclofénac, les irradiations ont été réalisées après que l'équilibre adsorption/désorption soit atteint. Cela signifie donc que la concentration initiale

## **Photodégradation par les oxychlorures de bismuth**

de diclofénac en solution est au début de l'irradiation de l'ordre de 5 ppm. De ce fait, au vue de la cinétique de disparition obtenue pour DCF, il est possible de dire que la dégradation photocatalytique de la quantité non adsorbée est peu efficace car 4 ppm sont éliminées après 180 min sous irradiation avec une vitesse initiale de dégradation égale à  $12,5 \times 10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$  et un temps de demi-vie égal à 67 minutes. A titre de comparaison, 50 et 12 ppm de VNF et CBZ respectivement ont été éliminés sur la même période de temps.

A partir des résultats obtenus sur la dégradation de la carbamazépine et de la venlafaxine en présence des différents types d'oxychlorure de bismuth dopé et seul et sous l'irradiation solaire simulée, il semble que la meilleure dégradation pour la carbamazépine a été obtenue avec le système BiOCl/AgCl/UV avec un taux de dégradation égal à 94,6% et une vitesse initiale égale à  $1,1 \times 10^{-5} \text{ M.min}^{-1}$ . L'ordre de réactivité est donc :



Dans le cas de la venlafaxine, le meilleur taux de dégradation a été obtenu avec le système BiOCl/UV qui permet d'obtenir le temps de demi-vie le plus court et l'ordre de réactivité sera donc :



Compte tenu des résultats obtenus, la suite de l'étude entreprise sur la dégradation de produits pharmaceutiques en présence d'oxychlorures de bismuth s'est limitée à la compréhension des processus photochimiques des systèmes du point de vue des mécanismes réactionnels primaires et des voies de transformation. Ce travail a impliqué d'une part la mise en évidence des espèces radicalaires mises en jeu et d'autre part, l'étude des produits de transformation c'est-à-dire leur identification. A ce titre, les systèmes retenus ont été choisis en fonction de leur plus grande efficacité photocatalytique sur les produits pharmaceutiques : le système BiOCl/AgCl pour la carbamazépine et le système BiOCl non dopé pour la venlafaxine. L'étude photochimique des systèmes diclofénac et oxychlorures de bismuth a été écartée dans la mesure où la forte capacité d'adsorption de l'ensemble des photocatalyseurs pour ce composé (supérieure à 75% dans nos conditions expérimentales quel que soit l'oxychlorure de bismuth) laisse présager que dans des conditions réelles

## **Photodégradation par les oxychlorures de bismuth**

(concentrations de diclofénac comprises entre 1 et 358 ng.L<sup>-1</sup> [5]), seul ce processus interviendra.

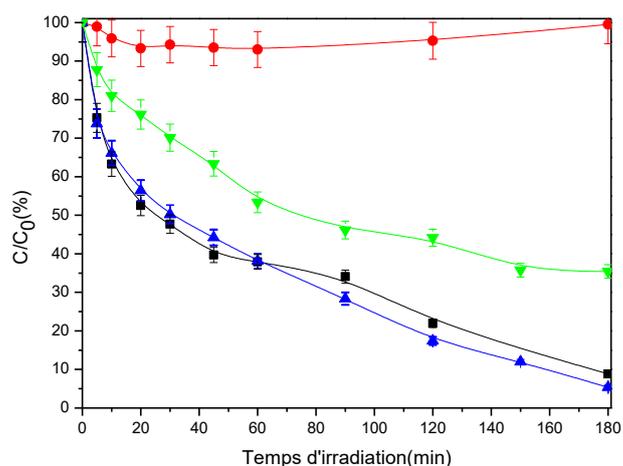
Néanmoins, les résultats obtenus à l'issue des expériences d'adsorption de diclofénac sur les trois types d'oxychlorure de bismuth montrent que les processus de fixation peuvent se diviser en deux phases : une courte et rapide et une autre longue où le taux de fixation est relativement faible. On peut également noter que la meilleure adsorption a été obtenue pour les matrices BiOCl dopés par rapport au non dopés. Ceci est dû peut être à l'augmentation de la surface spécifique du semi-conducteur quand il est associé avec d'autres particules car cela favorise l'augmentation du nombre de sites de fixation, voire une modification positive de la charge à la surface des particules d'oxychlorure de bismuth dopé.

### ***III.3. Détermination des espèces radicalaires responsables de la dégradation photocatalytique***

#### ***III.3.1. Pour la carbamazépine***

Pour mieux comprendre le processus photocatalytique et afin de déterminer les espèces radicalaires responsables de la dégradation de la carbamazépine par le système BiOCl/AgCl/UV, des réactions de compétitions ont été mises en œuvre. Pour ce faire, des pièges chimiques (triéthanolamine ou TEOA et isopropanol ou IPA) ont été introduits dans le mélange réactionnel et les conditions opératoires ont aussi été modifiées. Pour chacune des expériences, les cinétiques de disparition de CBZ ont été tracées et ces résultats sont présentés sur la figure ci-dessous.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.14 :** Cinétiques de photodégradation de la carbamazépine ( $2,12 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{BiOCl/AgCl}$  ( $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et de : (■) TEOA (▲) IPA (◄) bullage à l'azote (●) sans piège,  $T=22^\circ\text{C}$ .

Afin d'évaluer l'influence de nos conditions expérimentales sur les mécanismes primaires de dégradation de CBZ, les vitesses initiales de dégradation ont été systématiquement déterminées. Ces vitesses ont été déterminées en considérant les tous premiers points des cinétiques de disparition de CBZ (pour des temps inférieurs ou égaux à 5 min). Ce choix de prendre en considération les vitesses initiales et non pas les pourcentages de dégradation de CBZ à un temps donné (par exemple 180 min) s'explique par le fait que la détermination des mécanismes primaires nécessite une étude en présence de CBZ uniquement et non pas d'un mélange constitué de CBZ et ses produits de transformation (pour des temps supérieurs à 5 min). En effet, au-delà d'un certain temps d'irradiation, des produits de transformation de CBZ peuvent interférer dans les processus de transformation de CBZ du fait de réactions de compétition entre CBZ et ses produits de dégradation et les espèces réactives produites par l'absorption de la lumière par les oxychlorures de bismuth. Le tableau III.6 répertorie l'ensemble des vitesses obtenues lors de l'utilisation des différents pièges chimiques et de conditions expérimentales différentes.

Afin de déterminer l'effet de l'oxygène dissous à la dégradation de la carbamazépine, la suspension est soumise avant et durant l'irradiation à

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

un courant d'azote pour chasser l'oxygène. Les résultats obtenus montrent que l'absence de l'oxygène moléculaire n'a aucun effet sur la réaction de transformation de la carbamazépine (Figure.III.14) car on obtient des cinétiques et des vitesses initiales confondues en présence et en absence d'oxygène.

Dans le cas des radicaux hydroxyles, la technique la plus utilisée est celle décrite par Buxton et *al.*, [6] où l'isopropanol réagit avec  $\bullet\text{OH}$  présents dans le milieu pour former l'acétone ( $k = 1,9 \times 10^9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). L'irradiation d'une suspension contenant la carbamazépine ( $2,12 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{BiOCl/AgCl}$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) en présence de l'isopropanol (2%, v/v) montre que la dégradation de CBZ est ralentit (Figure.III.14). Ceci se traduit par une diminution significative de la vitesse initiale (environ 2 fois) et ceci explique que les radicaux hydroxyles peuvent contribuer à la dégradation de la carbamazépine.

Pour déterminer la participation des trous positifs dans la dégradation photocatalytique de la carbamazépine, 1 mM de la triéthanolamine a été ajoutée au mélange réactionnel pour produire le radical cation  $\text{TEOA}^{\bullet+}$ ; une forte inhibition de la dégradation de la carbamazépine a été obtenue après 3 heures d'irradiation. Si les réactions de surface des trous positifs sont bloquées par la triéthanolamine, les électrons de la bande de conduction ont la possibilité de réagir avec l'oxygène dissous, du fait de la non recombinaison  $e^-/h^+$ , et par conséquent les seules espèces réactives formées sont issues de cette réaction.

En conclusion, comme la vitesse de dégradation a été fortement inhibée après l'élimination de l'activité des trous positifs ( $h^+$ ) et ralentit en présence de l'isopropanol (tableau.III.6), ceci indique que les trous positifs sont majoritairement responsables de la dégradation de la carbamazépine par le procédé  $\text{BiOCl/AgCl/UV}$  avec la participation des radicaux hydroxyles.

**Tableau.III.6 :** Vitesses initiales de dégradation la carbamazépine ( $2,12 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{BiOCl/AgCl}$  ( $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et en présence des pièges chimiques ou en fonction des conditions expérimentales

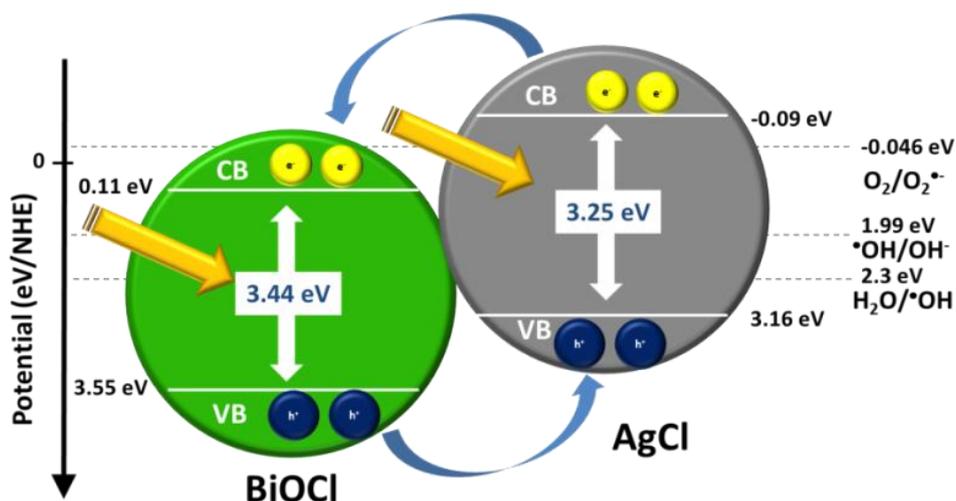
	Sans piège	Bullage à l'azote	IPA	TEOA
Vitesse initiale ( $10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ )	11,0	10,2	5,5	1,7

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

### *III.3.1.1. Mécanisme de dégradation photocatalytique de CBZ en présence de BiOCl/AgCl :*

Dans cette étude, la dégradation de la carbamazépine par la lumière solaire simulée en présence d'oxychlorure de bismuth dopé par le chlorure d'argent (BiOCl/AgCl) montre une réactivité très importante par rapport à celle observée avec les oxychlorures de bismuth non dopés, qui est dû à l'effet synergique des particules de BiOCl et AgCl.

Une fois excité par les photons, un électron de la bande de valence (BV) de AgCl sera éjecté vers sa bande de conduction (BC) créant une paire électron/trou ( $e^-/h^+$ ) (eq.1). Ainsi, comme le potentiel de BC de AgCl (-0,09 eV) est plus négatif que celui de BiOCl (0,11 eV) [7], les électrons photogénérés à la surface de AgCl ont donc tendance à passer vers BC de BiOCl. De la même façon, les trous positifs formés à la surface de BiOCl (3,55 eV) peuvent se déplacer vers BV de AgCl (3,16 eV) ce qui empêche les recombinaisons  $e^-/h^+$  au niveau des particules de BiOCl et AgCl et améliore de ce fait l'activité photocatalytique du système BiOCl/AgCl par rapport au BiOCl seul (Figure.III.15).

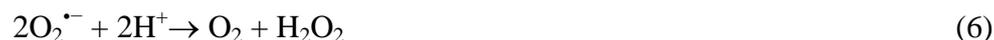
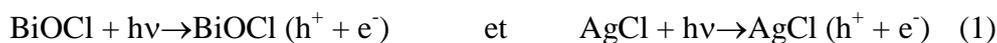


**Figure.III.15:** Mécanisme de l'activité photocatalytique de BiOCl/AgCl.

Il est à noter que le potentiel de la bande de valence de AgCl (3,16 eV) est plus positif que les potentiels redox des couples  $^{\bullet}OH/OH^{\bullet}$  (1,99 eV) et  $H_2O/^{\bullet}OH$  (2,3 eV) ; ce qui implique que les trous photogénérés (dans BV de AgCl) peuvent oxyder

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

la molécule d'eau et l'anion  $\text{OH}^-$  pour produire les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  (eq.2 et 3).



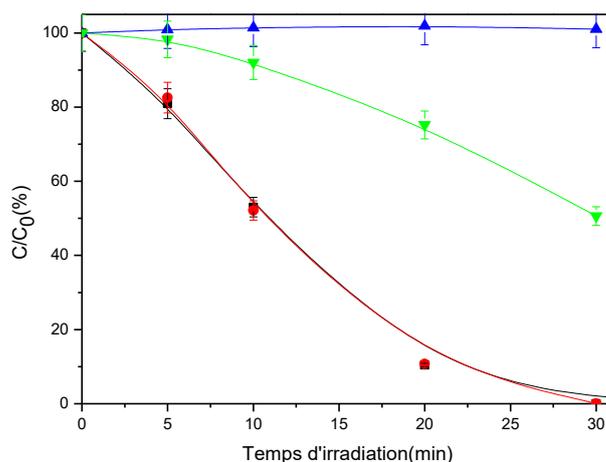
De plus, les électrons photogénérés (dans la bande de conduction de BiOCl) ne peuvent pas oxyder l'oxygène dissous pour former le radical anion ou les radicaux hydroxyles (eq.4 à 7) car le potentiel de la bande de conduction de BiOCl (0,11 eV) est plus positif que le potentiel redox du couple  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$  (-0,046 eV) ce qui empêche la production des radicaux superoxydes. Cette explication confirme les résultats obtenus en absence de l'oxygène (bullage à l'azote).

### *III.3.2. Pour la venlafaxine*

Les mêmes techniques de piégeage employées précédemment ont été utilisées dans cette partie. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure.III.16 et dans le tableau.III.7. A partir de ces cinétiques, on peut noter que l'ajout de l'isopropanol dans le milieu réactionnel n'a aucun effet sur la dégradation de la venlafaxine avec des cinétiques confondues en présence et en absence de l'IPA (et il en est de même pour les vitesses initiales). Ce résultat signifie que les radicaux hydroxyles susceptibles d'être formés dans le milieu (eq.8 et 9) ne contribuent pas à la dégradation initiale de la venlafaxine et que son oxydation met en jeu d'autres espèces réactives.

Il apparaît sur la figure.III.16 que l'inhibition induite par le bullage à l'azote est importante avec une vitesse initiale qui est 8 fois moins importante que celle obtenue en condition normale ( $1,44 \times 10^{-6}$  contre  $8,11 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (tableau.III.7).

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.16:** Cinétiques de photodégradation de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de: (▲) TEOA, (●) IPA, (▼) bullage à l'azote, (■) sans piège chimique,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Néanmoins, on peut remarquer que malgré ce ralentissement initial de la dégradation de VNF en absence d'oxygène, celle-ci se poursuit ensuite d'une façon plus importante pour de plus longs temps d'irradiation, soulignant l'influence peu marquée de ce critère.

**Tableau.III.7:** Vitesses initiales de dégradation de la venlafaxine en présence de BiOCl ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et des pièges chimiques et en fonction des conditions expérimentales

	BiOCl	IPA	TEOA	N <sub>2</sub>
Vitesse initiale ( $10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$ )	8,11	8,11	0	1,44

Par ailleurs, il apparaît dans le tableau.III.7 que la vitesse initiale de dégradation de la venlafaxine induite par le bullage à l'azote est inhibée de 83%. Or, si on suppose que l'absence de l'oxygène dans le milieu favorise la recombinaison  $e^-/h^+$  dans un semi-conducteur, cela provoque donc une inhibition de la production des radicaux superoxydes (eq.10) ou hydroxyles (eq.9). Ce résultat démontre qu'une grande partie de la dégradation de VNF est liée aux réactions d'oxydation de la venlafaxine par les trous positifs ou sa réduction par les électrons. Enfin, lorsque l'on introduit de la triéthanolamine dans le milieu réactionnel, on note une inhibition totale de la dégradation de VNF. Dans ces conditions, les réactions de surface des trous positifs

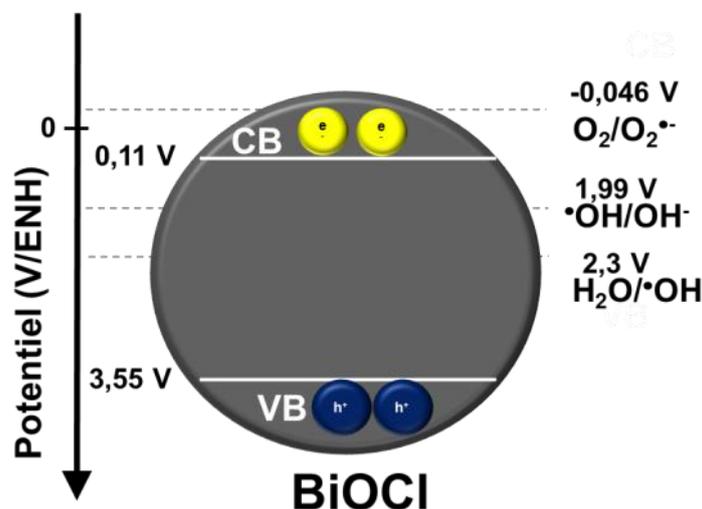
## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

sont bloquées par la triéthanolamine, ce qui indique que la dégradation initiale de la VNF par le procédé BiOCl/UV est liée principalement aux trous positifs ( $h^+$ ).

### *III.3.2.1. Mécanisme de dégradation photocatalytique de VNF en présence de BiOCl*

Pour mieux comprendre la réactivité de BiOCl à dégrader la venlafaxine sous l'irradiation solaire simulée, nous nous sommes intéressés à la compréhension des phénomènes pouvant se produire au niveau de cette particule.

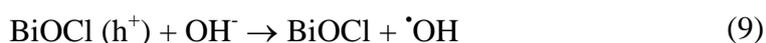
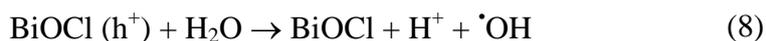
Lorsqu'une particule de BiOCl absorbe un photon d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite, un électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction créant une paire  $e^-/h^+$  (eq.1) comme cela est montré sur la figure suivante :



*Figure.III.17: Mécanisme de l'activité photocatalytique de BiOCl.*

La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des électrons de la bande de conduction par un accepteur adéquat et les trous positifs par un donneur adsorbé comme l'eau (eq.8, 9 et 10). Dans le procédé photocatalytique avec BiOCl, il est à noter que la dégradation d'un composé organique peut être effectuée par les espèces radicalaires ( $\bullet OH$  et  $O_2^{\bullet-}$ ) et aussi par les trous positifs et les électrons formés lors de l'excitation de BiOCl compte-tenu des potentiels d'oxydo-réduction des couples oxydant/réducteur des espèces oxygénées et de celui des bandes de valence et de conduction (Figure.III.17). Les réactions suivantes sont donc susceptibles de se produire :

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*



Il est à noter que le potentiel de la bande de valence de BiOCl est plus important que le potentiel redox des couples  $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$  (2,3eV) et  $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$  (1,9eV) ce qui implique que les tous positifs photogénérés peuvent oxyder la molécule d'eau et l'anion  $\text{OH}^-$  pour produire les radicaux hydroxyles (eq.8 et 9).

De plus, le potentiel de la bande de conduction de BiOCl (0,11 eV) est plus positif que le potentiel redox du couple  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$  (-0,046 eV) ce qui empêche la production des radicaux superoxydes selon eq.10.

Ces résultats expliquent parfaitement les résultats obtenus lors de l'utilisation des pièges chimiques dans la dégradation de la venlafaxine par le procédé BiOCl/UV.

### *III.4. Détermination des produits de transformation et le mécanisme réactionnel*

#### *III.4.1. Dans le cas de la carbamazépine*

##### *III.4.1.1. Identification des produits de transformation*

Lors de l'identification des produits de transformation issus de la dégradation de la carbamazépine en présence de l'oxychlorure de bismuth dopé avec le chlorure d'argent (BiOCl/AgCl) sous irradiation solaire simulée, nous avons focalisé nos analyses sur des échantillons prélevés après des temps d'irradiation de 90 et 180 minutes avec des taux de dégradation de CBZ (présenté sur la figure.III.11) respectivement égaux à environ 70 et 90%. Cette identification a été réalisée en utilisant la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution en tandem (LC-MS-QToF) comme cela a été décrit dans le chapitre matériel et méthodes en mode positif. Huit produits de dégradation de la carbamazépine ont été identifiés, le tableau suivant présente les différents produits, leurs temps de rétention et les formules proposées pour chacun d'eux.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

**Tableau.III.8** : Temps de rétention, masse exacte théorique et expérimentale, erreur de masse, formule empirique et les formules des ions fragments des produits de transformation de la carbamazépine.

Produit	t <sub>ret</sub> (min)	[M+H] <sup>+</sup> (m/z obtenu)	[M+H] <sup>+</sup> (m/z théorique)	Erreur sur la masse (mDa)	Formule	Différence de masse	[M+H] <sup>+</sup> (m/z) MS <sup>2</sup>	Formules des ions fragments
CBZ	6,1	237,1025	237,1028	0,3	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	0,0000	/	/
TP0	0,7	224,0706	224,0707	0,1	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	-13,0321	/	/
TP1	2,3	180,0806	180,0813	0,7	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	-57,0219	/	/
TP2	1,0, 1,3, 1,9, 2,6 4,2	287,1024	287,1032	0,8	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+49,9999	253,0968 236,0697 223,0858 210,0909 180,0797	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N
TP3	2,1, 3,8	271,1067	271,1078	1,1	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+34,0039	253,0966 236,0699 210,0907 180,0797	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N
TP4	TP4-1	3,8, 4,9	253,0976	253,0977	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+15,9951	236,0703 210,0910 180,0802	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N
	TP4-2	4,9					/	/
	TP4-3	4,6, 5,0 5,3					210,0906 180,0795	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N
TP5	5,2	196,0756	196,0762	0,6	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO	-41,0269	167,0705	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N
TP6	9,4	226,0861	226,0868	0,7	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	-11,0164	208,0748 180,0805	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N
TP7	11,0	399,1498	399,1493	0,5	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	+162,0470	/	/

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

Pour identifier les produits de dégradation de la carbamazépine, nous nous sommes intéressés dans un premier lieu à identifier la masse exacte de chaque produit ainsi que son temps de rétention à partir des analyses effectuées en spectrométrie de masse haute résolution. La détermination de la masse exacte de l'ion moléculaire permet de proposer des formules brutes prenant en compte la distribution isotopique. La formule brute proposée est celle qui possède la plus grande concordance entre la différence de masse entre la formule proposée et la masse réelle mesurée et aussi entre les spectres de masse expérimentaux et théoriques.

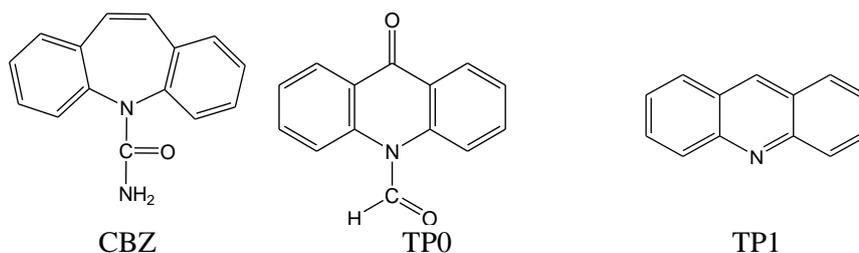
Afin d'obtenir les spectres de masse des produits de dégradation, des acquisitions en spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) ont été réalisées en utilisant différentes énergies de collision (10, 20 et 30 eV) après sélection sur le premier quadripôle des ions moléculaires identifiés (tableau.III.8).

La diminution de la masse  $m/z$  des produits **TP0**, **TP1**, **TP5** et **TP6** par rapport à l'ion moléculaire correspond respectivement à 13, 57, 41 et 11 Da.

Le photoproduit **TP0** avec un temps de rétention de 0,7 min a comme formule  $C_{14}H_9NO_2$ , et son rapport  $m/z$  est égal à 224,0706. Cette masse correspond à une diminution de 13 Da par rapport à l'ion moléculaire de CBZ correspond à une perte de la fonction amine ( $NH_2$ ) et une hydroxylation suivie par une contraction du cycle qui explique la perte de l'atome de carbone. Il correspond à l'acridone-N-carbaldéhyde présenté sur la figure.III.18. Un résultat similaire a été rapporté par Kosjek et *et al*, lors de l'étude de la dégradation de la carbamazépine dans l'eau [8].

Un autre produit de dégradation **TP1** a été identifié avec un temps de rétention égal à 2,3 min et un rapport  $m/z$  égal à 180,0806. Ce produit a été obtenu après une perte de 57 Da par rapport à l'ion moléculaire de CBZ, ce qui correspond à une perte de la fonction amide suivie d'une contraction de cycle et il correspond à l'acridine présenté sur la figure.III.18 [8].

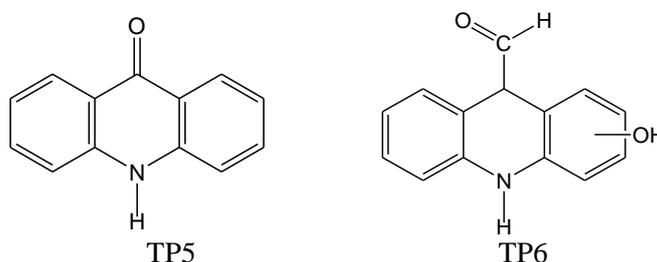
## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.18:** Structures chimiques de **CBZ**, **TP0** et **TP1**

Pour le produit **TP5** avec un rapport  $m/z$  égal à 196,0756, les expériences en MS/MS ont montré qu'il génère spécifiquement un ion fragment  $m/z = 167$ . Or, dans une étude réalisée par Petrovi *et al.*, [9], il a été montré que ce composé correspond à l'acridone (ADON) appelé aussi 9(10)-acridone avec un ion fragment spécifique à  $m/z = 167$  issu de l'ion précurseur  $m/z = 196$ . Ce composé est présenté sur la figure.III.19.

Le spectre de masse du produit **TP6** fait apparaître deux ions fragments dans nos conditions opératoires. Le premier avec un rapport  $m/z$  égal à 208 correspond à la perte d'une molécule d'eau (18 Da) à partir de l'ion moléculaire précurseur. On peut donc supposer la présence d'une fonction alcool dans la structure initiale (fort probablement sur le cycle aromatique). L'autre ion fragment avec un rapport  $m/z$  égal à 180 correspond à une perte de HCO (28 Da) indique la présence d'une fonction carbonyle sur l'acridine. La présence de ces fragments est en accord avec la structure de hydroxyl-(9H,10H)-acridine-9-carboxyaldehyde(9-CA-ADIN) présentée sur la figure.III.19.

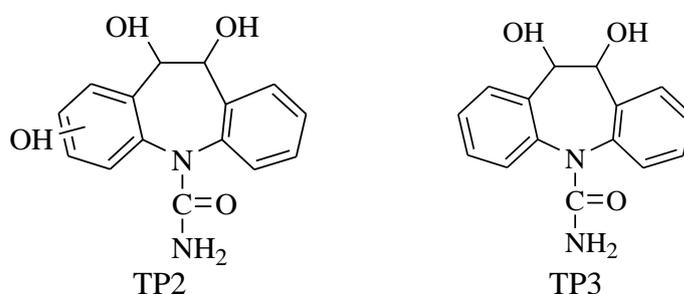


**Figure.III.19 :** Structures proposée pour **TP5** et **TP6**

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

Un autre groupe de produits a été identifié dont les masses sont supérieures à celle de la carbamazépine. L'augmentation des rapports  $m/z$  par rapport à l'ion moléculaire de CBZ correspond à 16, 34 et 50 Da respectivement pour les photoproduits **TP4**, **TP3** et **TP2**.

L'augmentation de la masse de 50 Da pour le produit **TP2** avec un rapport  $m/z = 287,102$  peut être expliquée par l'addition de trois groupement hydroxyles, un sur le noyau aromatique et les deux autres sur la double liaison du cycle à sept atomes de carbone comme le montre la figure.III.20. Cette hypothèse a été confirmée par les résultats obtenus en MS/MS (tableau.III.8). La fragmentation de **TP2** conduit à la formation de cinq ions fragment à  $m/z$  égal à 253, 236, 223, 210 et 180. La présence de ces ions suggère que le produit **TP2** est un dérivé de 10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazépine (DiOHCBZ), le même résultat a été obtenu dans les travaux réalisés par Miao et Metcalfe [10]. En effet, les auteurs montre que la fragmentation de DiOHCBZ ( $m/z = 271$ ) se fait par une perte de  $H_2O$  pour former l'ion fragment à  $m/z = 253$  qui donne l'ion  $m/z = 210$  après une perte de  $HNCO$  (43 Da) et  $m/z = 236$  par une perte de  $NH_3$  (17 Da). L'ion, dont  $m/z$  est égal à 180, est observé après réarrangement du cycle à sept atomes de carbone et des pertes correspondent à  $H_2CO$  (30 Da) et 2  $CO$  (56 Da). L'apparition de l'ion  $m/z = 223$ , qui n'a pas été cité dans la littérature, est expliquée par une perte d'une molécule d'eau à partir de l'époxycarbamazépine avec un réarrangement au niveau du cycle à sept atomes de carbone avant la perte des atomes de la chaîne latérale. La détection des autres produits avec  $m/z = 287,1024$  à des temps de rétention différents correspond à des isomères de position (où le groupement OH peut prendre des positions différentes sur les cycles aromatiques).

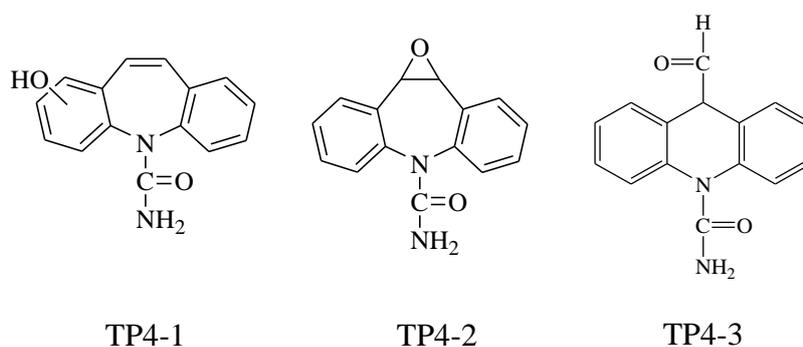


**Figure.III.20** : Structures proposée pour **TP2** et **TP3**

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

L'augmentation de la masse du produit de transformation **TP3** (34 Da) par rapport à la carbamazépine correspond à une double hydroxylation comme cela est présenté sur la figure III.20. La détection par MS/MS des ions  $m/z = 253, 236, 223$  et 210 suggère que ce produit de transformation correspond à 10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazépine [10]. La détection de deux produits à deux temps différents avec une masse  $m/z = 271,1067$  correspond à des isomères de position qui confortent cette hypothèse [11].

Pour un rapport  $m/z$  égal à 253,0976, six composés ont été identifiés (**TP4-1**, **TP4-2** et **TP4-3**). Leur formule brute proposée ( $C_{15}H_{12}N_2O_2$ ) indique une addition d'un atome oxygène par rapport à celle de la carbamazépine ce qui explique la différence de 16 Da entre les deux masses exactes. Les acquisitions réalisées en MS/MS sur le photoproduit **TP4-1** montrent l'apparition de trois ions fragments avec des rapports  $m/z = 236, 210$  et 180, ces fragmentations sont dues à des pertes de  $NH_3$ , HCNO et  $CO_2$  suivi par une perte de  $H_2CO$  respectivement. Ce produit correspond à l'hydroxycarbamazépine (CBZOH). Deux travaux reportent que la présence de ces fragments peut être aussi attribuée à 10,11-dihydro-10,11-époxy-carbamazépine (EPOCBZ) et acridine 9-carboxyaldéhyde présentés sur la figure.III.21 [11,12]. La détection des cinq isomères du produit **TP4** confirme l'hypothèse d'attribuer les dérivés hydroxylés de la carbamazépine (CBZOH) à ce produit.



**Figure.III.21** : Structures de **TP4-1**, **TP4-2** et **TP4-3**

Deux autres composés ( $m/z = 267,0765$  et  $251,0816$ ) ont été détectés en faibles abondances ce qui ne nous a permis de réaliser des expériences en MS/MS dans nos conditions expérimentales. Les études réalisées par Calza *et al.*, montrent que ces composés peuvent correspondre à des dérivés quinoniques ou issus d'une cyclisation intramoléculaire [11].

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

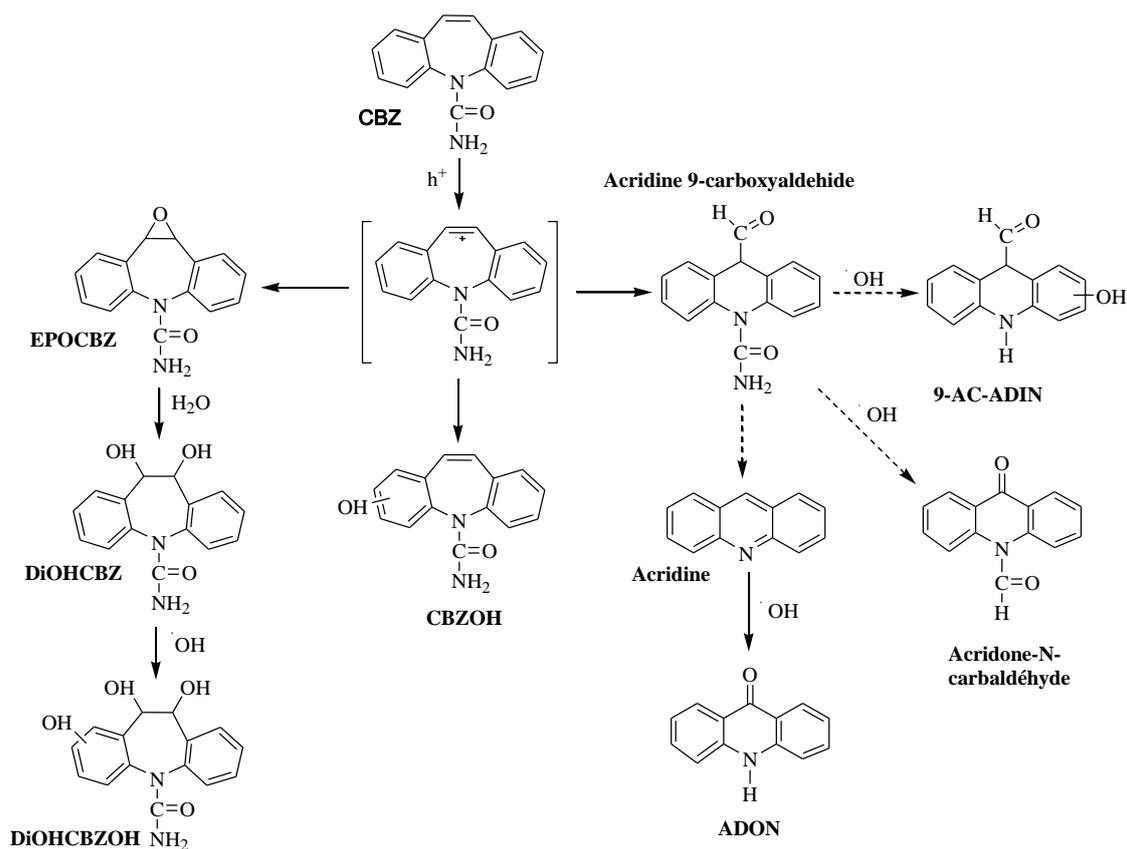
### *III.4.1.2. Mécanisme réactionnel*

Il a été démontré précédemment que les espèces radicalaires responsables de la dégradation de la carbamazépine en présence de BiOC/AgCl sous irradiation solaire simulée sont majoritairement les trous positifs avec la contribution des radicaux hydroxyles qui se trouvent à la surface.

L'implication principale des trous positifs dans la dégradation de la carbamazépine suggère que l'étape primaire est la formation du radical cation  $\text{CBZ}^{\bullet+}$  par transfert d'électron de la carbamazépine vers les trous ( $h^+$ ) (figure.III.15). Après l'étape de l'oxydation le radical cation peut se transformer, en présence de l'eau, en EPOCBZ ou CBZOH qui correspondent à **TP4-2** et **TP4-1** respectivement. La présence de DiOHCBZOH (**TP2**) est due à l'hydrolyse de EPOCBZ conduisant à la formation de DiOHCBZ (**TP3**) qui subit une hydroxylation par l'implication des radicaux hydroxyles comme il a été proposé par Ahmed et *al.* [12]. Le réarrangement au niveau du cycle à sept du radical cation conduit à l'apparition des composés **TP0**, **TP1**, **TP5** et **TP6**.

Pour le composé **TP4-3**, trois voies ont été proposées. La première implique la perte de la chaîne latérale amide suivie d'une hydroxylation au niveau du noyau aromatique pour former le composé (**TP6**) [10,13]. La deuxième consiste à la formation de (**TP1**) après la perte à la fois de la chaîne latérale amide et du groupement carbonyle, ce produit subit à son tour une attaque par les radicaux hydroxyles pour obtenir le produit **TP5**. La détection de **TP0** peut être expliquée par une perte à la fois des fonctions amine et carbonyle suivie d'une attaque par les radicaux hydroxyles.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.22 :** Mécanisme réactionnel proposé de la dégradation de la carbamazépine en présence de BiOCl

Concernant la dégradation de la carbamazépine en présence de BiOCl seul, les solutions irradiées ont été analysées par LC-MS-QToF en mode positif. Les résultats obtenus montrent que tous les photoproduits issus de la dégradation de la carbamazépine par BiOCl/AgCl ont été aussi obtenus en présence de BiOCl non dopé. Ce qui indique, probablement, que les espèces radicalaires responsable de la dégradation de la carbamazépine sont les mêmes que celles détectés en présence de BiOCl/AgCl.

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

### *III.4.2. Dans le cas de la venlafaxine*

#### *II.4.2.1. Identification des produits de transformation*

Tout comme pour CBZ, l'identification des produits de transformation de VNF a été réalisée en s'appuyant sur les masses exactes des composés détectés, leur formule brute (non protonnée) et les résultats des analyses en spectrométrie de masse en tandem ( $m/z$  des ions fragments et leur formule brute). La formule brute proposée pour les produits de transformation est celle qui possède la plus grande concordance entre la différence de masse entre la formule proposée et la masse réelle mesurée et aussi entre les spectres de masse expérimentaux et théoriques. L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau ci-dessous.

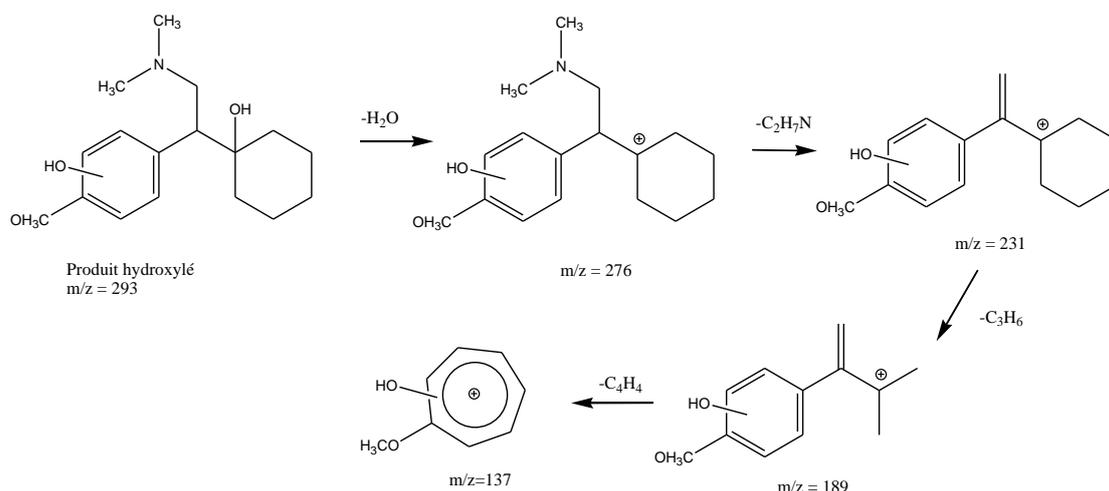
## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

**Tableau.III.9** : Temps de rétention, masse exacte théorique et expérimentale ( $m/z_{théo}$ ,  $m/z_{exp}$ ), erreur de masse, formule empirique et les formules des ions fragments des produits de transformation de la venlafaxine.

Produit	$t_{ret}$ (min)	$[M+H]^+$ ( $m/z_{exp}$ )	$[M+H]^+$ ( $m/z_{théo}$ )	Erreur sur la masse (mDa)	Formule brute	Différence de masse	$[M+H]^+$ ( $m/z$ ) MS <sup>2</sup>	Formules des ions fragments
VNF	6,7	278,2054	278,2120	6,6	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	/		
TP1	2,5	194,1171	194,1181	1	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	-84,0939	149,0589 121,0646	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O
TP2	2	196,1341	196,1337	0,4	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	-82,0783	178,1234 148,0761 134,0954 121,0653	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O
TP3	4,85	264,1957	264,1963	0,6	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	-14,0157	246,1849 159,0803 145,0636 133,0645 107,0494	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O
TP4	5,04	274,1804	274,1807	0,3	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	-4,0313	229,1227 211,1123 179,0851 171,0798 121,065	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O
TP5	5,65	294,2063	294,2092	2,9	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	+15,9972	276,1954 189,0891 137,0597	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>
TP6	3,5 3,7 2,85	294,2068 294,2059 294,2063	294,2092	2,4 3,3 2,9	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	+15,9972	276,1961 213,1278 171,0809 121,0648	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O
TP7	3,1 3,9	292,1915 292,1923	292,1913	0,2 0,1	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	+13,9793	274,1811 171,0809 121,0648	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

Pour comprendre le processus d'identification des produits, nous pouvons appliquer la méthode de détermination à un produit de transformation de la venlafaxine ( $m/z = 294,2063$ ) avec un temps de rétention ( $t_r$ ) de 5,65 min (**TP5**). Compte-tenu de la différence de masse avec la venlafaxine, nous avons supposé qu'il s'agit d'un dérivé hydroxylé de VNF avec le groupement OH fixé sur le noyau aromatique (OH-VNF). Les ions fragments de **TP5** obtenus en MS/MS sont présentés dans le tableau.III.9. Il est à noter que les ions fragments les plus abondants ont été répertoriés soit les ions de rapport  $m/z = 276,1954$  ;  $189,0891$  et  $137,0597$  qui correspondent à la perte respective et successive de  $H_2O$ , de  $C_5H_{13}N$  et de  $C_4H_4$ . Ainsi, il nous a été possible de proposer un schéma de fragmentation présenté dans la figure.III.23 qui valide pleinement la structure chimique du dérivé hydroxylé de la venlafaxine.



**Figure.III.23** : Mécanisme de fragmentation du produit hydroxylé (**TP5**)

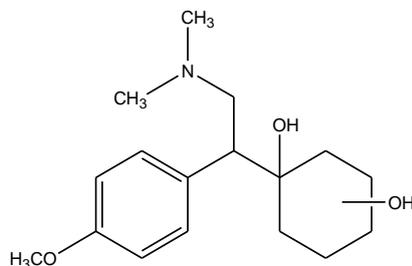
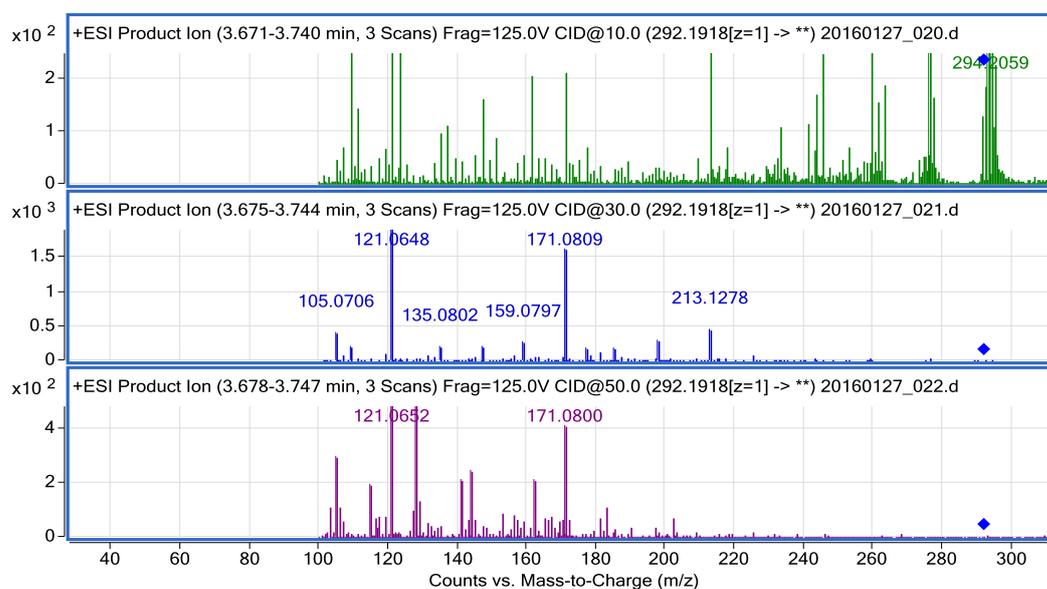
La première étape de fragmentation correspond à la perte d'une molécule d'eau qui conduit à la formation du cation de masse  $m/z = 276,1954$ . Ensuite, la perte du groupement diméthylamine permet la formation d'un cation (non détecté) et par ouverture du cyclohexane conduit à la formation de l'ion fragment  $m/z = 189,0891$ . Cette double perte de masse ( $C_2H_7N$  et  $C_3H_6$ ) correspondant à la perte globale de  $C_5H_{13}N$ . Cet ion fragment permet ensuite la formation du dérivé stable du cation tropylium de rapport  $m/z = 137,0597$ . La présence de l'ion  $137,0597$  confirme bien l'hypothèse d'une hydroxylation sur le noyau aromatique. Ces mécanismes de fragmentation sont en tout point en accord avec ceux décrits dans la littérature pour la venlafaxine et viennent renforcer nos propositions [13]. Il est à noter qu'aucun

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

autre isomère correspondant aux composés hydroxylés avec la fonction OH sur les autres positions possibles du noyau aromatique n'a été détecté. Ceci probablement du fait d'une position privilégiée pour l'hydroxylation sur le noyau aromatique (contrôlée par des interactions intra ou intermoléculaires et/ou des phénomènes d'encombrement stérique).

En se basant sur un raisonnement similaire ou sur la littérature, il nous a été possible d'identifier d'autres produits de dégradation.

D'après le tableau.III.9, il est possible de constater que trois autres produits de transformation (**TP6**) avec une masse exacte égale à celle de OH-VNF (rapport  $m/z = 294$ ) ont été détectés avec des temps de rétention de 2,8 ; 3,7 et 3,9 min. Bien que de rapports  $m/z$  identiques (et donc aussi de formules élémentaires) à OH-VNF, les spectres MS/MS de ces composés font apparaître des ions fragments bien différents de ceux observés pour le dérivé hydroxylé de la venlafaxine (exemple des spectres MS<sup>2</sup> du produit à  $t_{ret} = 3,7$  min sur la Figure.III.24).

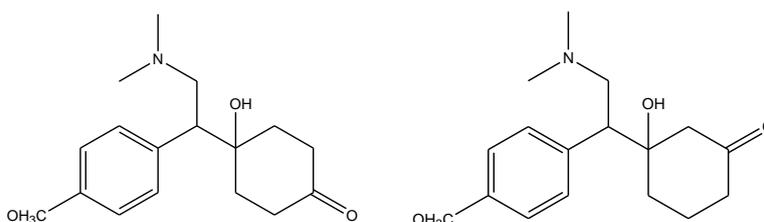


**Figure.III.24:** Spectre de masse de l'ion  $m/z = 294$  à  $t_{ret} = 3,7$  min en mode positif obtenu à différentes énergies de collision 10, 30 et 50 eV (de bas en haut) et structure chimique proposée

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

Les ions fragments (276, 213, 171 et 121) ont été observés pour les trois composés de  $m/z = 294$ . La présence de l'ion fragment  $m/z = 121,0648$  correspond à l'ion tropylium substitué par  $\text{OCH}_3$  et ceci indique qu'aucune altération de la partie aromatique de VNF n'a eu lieu (en particulier pas d'hydroxylation). La présence des autres fragments 276, 213 et 171 correspondent respectivement à la perte successive d'une molécule d'eau (-18 uma), d'une seconde molécule d'eau et du groupement alkyl amine  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  (-18+45 uma) et enfin à la perte de  $\text{C}_3\text{H}_6$  (-42 uma) par ouverture du cycle du cyclohexane. L'observation de ces ions fragments et l'obtention de trois isomères tendent à soutenir que ces composés correspondent aux dérivés de VNF issus de l'hydroxylation de la partie cyclohexanol. De la même façon, l'obtention de trois isomères correspondant au dérivés hydroxylés de VNF en position ortho, méta et para valide cette hypothèse. Il est à noter que cette hypothèse s'appuie aussi sur des travaux réalisés sur la dégradation induite du cyclohexanol en présence de radicaux hydroxyles avec la formation de tous les isomères de la cyclohexan-diol [14].

Deux autres produits de dégradation ( $t_r = 3,9$  et  $3,1$  min) de masse et de formule élémentaire identiques ( $m/z = 292$  ;  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ ) ont été détectés au cours des analyses par LC-MS. Par comparaison à la formule brute de la venlafaxine, les produits **TP7** pourraient résulter de l'oxydation d'un groupement  $\text{CH}_2$  en fonction carbonyle. La présence dans son spectre de masse des fragments  $m/z = 121$ , 171 et 274 suggèrent respectivement que le noyau aromatique n'est pas modifié et que la molécule de départ a une structure chimique proche de celle de **TP6** avec la présence d'une fonction cétone sur le cyclohexanol. De plus, la présence du fragment  $m/z = 171$  uma, issu de la coupure des liaisons C-C (C5-C6 et C2-C3 du cyclohexanol), permet de localiser la fonction cétone sur un des atomes de carbone en position méta ou para de la fonction alcool comme cela est présenté sur la figure suivante :



**Figure.III.25** : Structure chimique proposée pour **TP7**.

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

Ce résultat est cohérent avec ceux décrits dans la littérature sur la dégradation induite du cyclohexanol avec la formation de tous les isomères de l'hydroxycyclohexanone [14].

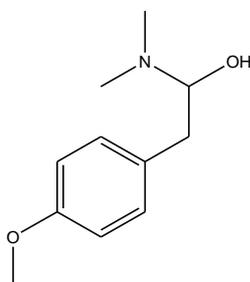
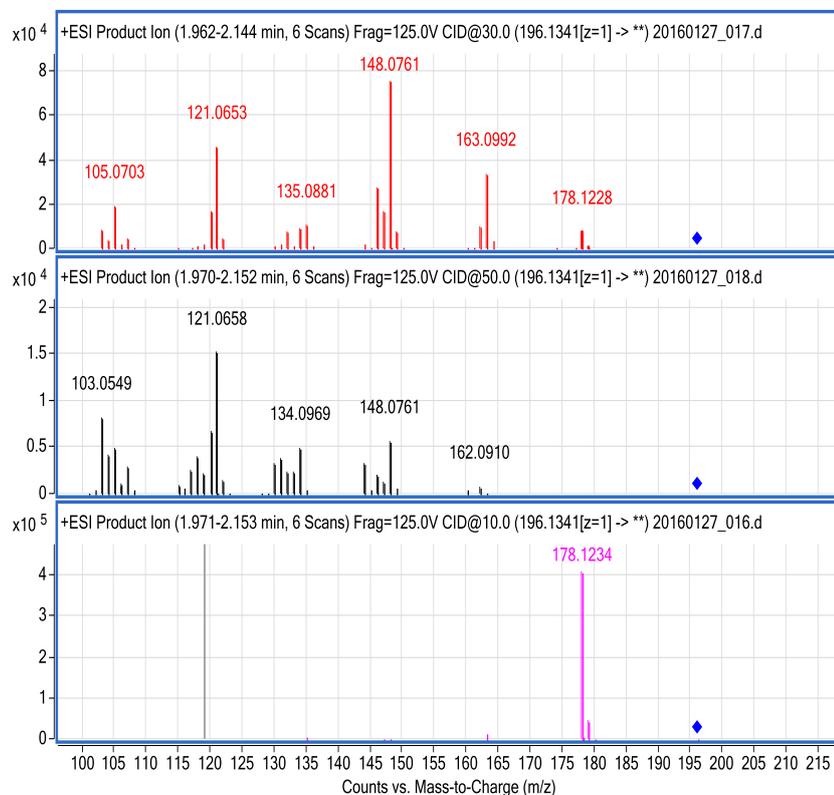
Parmi ces composés, on retrouve la desméthylvenlafaxine (ODV) qui correspond au produit **TP3** avec un rapport  $m/z = 264,1337$  et des ions fragments caractéristiques à  $m/z = 246,1849$  ;  $159,0803$  ;  $145,0636$  ;  $133,0645$  et  $107,0494$  comme cela a été précédemment dans la littérature [15]. En effet, l'ion fragment  $m/z = 107,0494$  correspond à l'ion tropylium substitué par un groupement hydroxyle qui témoigne de la déméthylation de la fonction  $\text{OCH}_3$  sur le noyau aromatique. Par contre, il est à souligner l'absence des autres métabolites fréquemment décrits dans la littérature comme N-DMV, O,N-DMV dans nos conditions expérimentales [16].

Par ailleurs, on peut noter que de nombreux produits font apparaître des masses exactes et des formules brutes qui témoignent de pertes importantes de groupements d'atomes sur la structure de VNF. On peut citer les composés **TP1**, **TP2** et **TP6** avec des pertes de masses respectives de 84, 82 et 90 Da qui correspondent respectivement à un gain de  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_9$  et de  $\text{C}_8\text{H}_9$  et d'un gain d'un atome d'oxygène par rapport à la formule chimique de VNF.

Pour **TP2** de rapport  $m/z = 196,1341$ , la perte de 6 atomes de carbone et de 10 atomes d'hydrogène par rapport à la formule élémentaire de VNF correspond fort probablement à la perte de la partie cyclohexane. Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus en MS/MS avec la détection de plusieurs fragments visibles sur les spectres  $\text{MS}^2$  obtenus avec différentes énergies de collision et présentés sur la figure.III.26. Il est à noter la présence des fragments  $m/z = 178,1228$  ;  $163,0992$  ;  $148,0761$  ;  $134,0969$  et  $121,0646$  notamment. L'obtention de l'ion tropylium substitué par  $\text{OCH}_3$  ( $m/z = 121,0646$ ) suggère qu'aucun hydroxylation n'a eu lieu sur le noyau aromatique. Par ailleurs, la perte de masse de 18 uma traduit la présence d'une fonction alcool sur la molécule potentiellement sur le carbone en alpha ou en beta du cycle aromatique. Enfin, les autres fragments correspondent à la perte successive d'un premier puis d'un second groupement méthyl avant la perte de l'atome d'azote pour obtenir l'ion de  $m/z = 134,0969$ . Ceci permet de faire l'hypothèse que le groupement alkyl amine présent sur VNF est conservé dans la structure du composé **TP2**. A partir de ces résultats et compte-tenu de ce qui a décrit dans la littérature, la perte du groupement cyclohexanol est tout à fait

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

envisageable ainsi que l'hydroxylation sur l'atome de carbone en alpha du groupement amine [17]. Cette structure possible est proposée sur la figure.III.26.

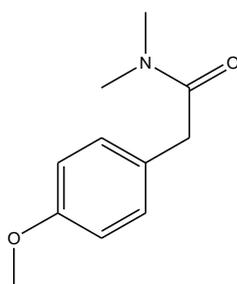
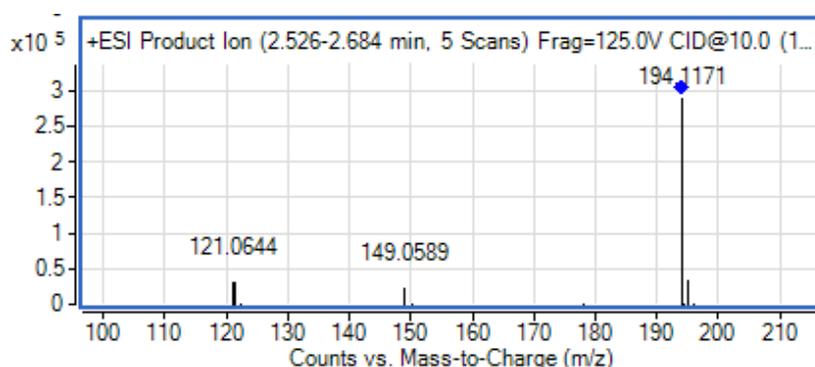


**Figure.III.26** : Spectre de masse de l'ion  $m/z = 196$  en mode positif obtenu à différentes énergies de collision 10, 50 et 30 eV (de bas en haut) et structure chimique proposée pour **TP2**.

Pour **TP1**, la perte de 6 atomes de carbone et de 12 atomes d'hydrogène par rapport à la formule élémentaire de VNF correspond fort probablement à la perte de la partie cyclohexane comme pour **TP2** dans un premier temps suivie d'une réaction d'oxydation qui conduirait à l'obtention du dérivé cétonique de **TP2** comme cela est présenté sur la figure.III.27. Cette hypothèse est confirmée par les résultats

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

obtenus en MS/MS avec la détection principalement de deux ions  $m/z = 121,0646$  et  $149,0589$ . Le premier correspond à l'ion tropylium substitué par  $\text{OCH}_3$  et le second à l'ion fragment obtenu après la perte de l'amine disubstituée  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  comme cela est visible sur le spectre  $\text{MS}^2$  ci-après

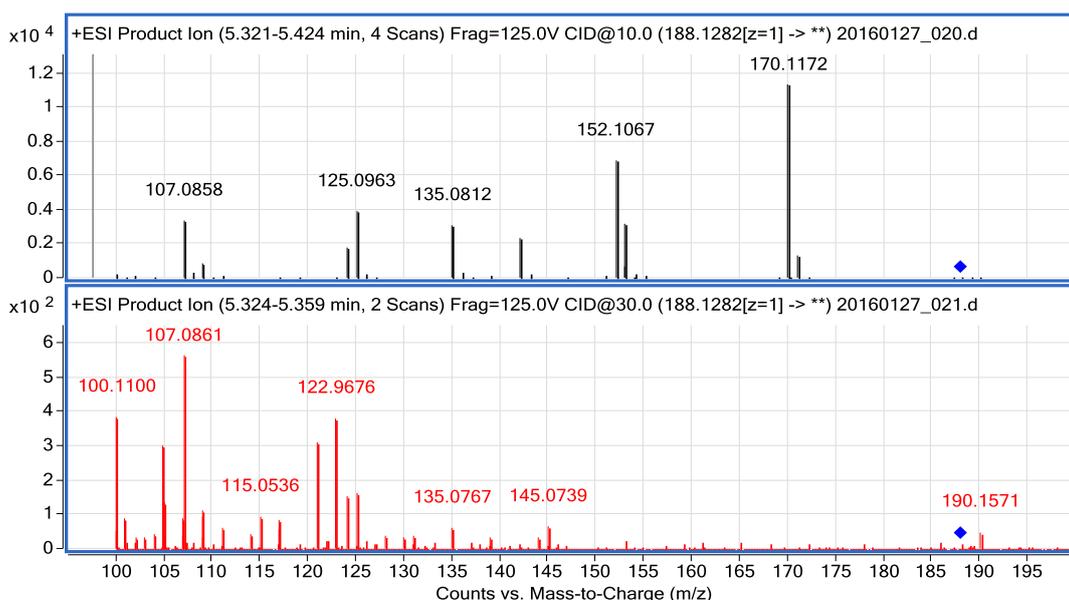


**Figure.III.27** : Spectre de masse de l'ion  $m/z = 194,1171$  en mode positif, énergie de collision égale à 10 eV et structure chimique proposée pour **TP1**.

Par ailleurs, l'absence d'un ion fragment résultant d'une perte de masse de 18 uma témoigne de l'absence de fonction alcool sur la molécule. L'ensemble de ces résultats a permis de conclure que **TP1** correspond au produit d'oxydation de **TP2** comme cela est présenté sur la figure.III.27.

Afin d'identifier **TP6** ( $m/z = 188,1282$ ), des analyses supplémentaires ont été réalisées en MS/MS en appliquant deux énergies de collision différentes 10 et 30 eV. Les spectres  $\text{MS}^2$  obtenus dans ces conditions sont présentés sur la figure.III.28.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

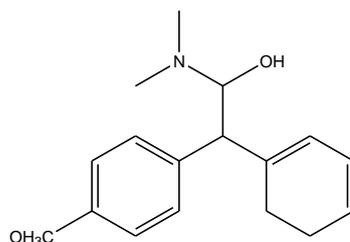


**Figure.III.28:** Spectre de masse de l'ion  $m/z = 188$  en mode positif, énergie de collision égale à 10 et 30 eV et structure chimique proposée pour **TP6**.

Il est ainsi possible de noter la présence de plusieurs ions fragments avec  $m/z = 170,1172$  ;  $152,1067$  ;  $145,0739$  ;  $135,0812$  ;  $125,0963$  et  $107,0858$ . En premier lieu, il est possible de dire que la présence de l'ion fragment  $m/z = 107,0858$  correspond à l'ion tropylium substitué par un groupement hydroxyle qui témoigne de la déméthylation de la fonction  $\text{OCH}_3$  sur le noyau aromatique. L'absence de l'ion fragment de  $m/z = 121$  caractéristique de l'ion tropylium substitué par  $\text{OCH}_3$  suggère qu'aucune fonction alcool n'est présente sur le noyau aromatique.

Pour le composé **TP4** de rapport  $m/z = 274,1804$  et de formule brute  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ , nous avons fait l'hypothèse qu'il s'agissait d'un composé issu de la déshydratation puis de l'hydroxylation de VNF comme cela a été décrit dans la littérature récemment [17]. Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus en MS/MS avec la détection de plusieurs fragments  $m/z = 274$ ,  $229$ ,  $211$ ,  $179$ ,  $171$  et  $121$  caractéristiques de ce composé. La formule de **TP4** est donnée dans la figure suivante :

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth

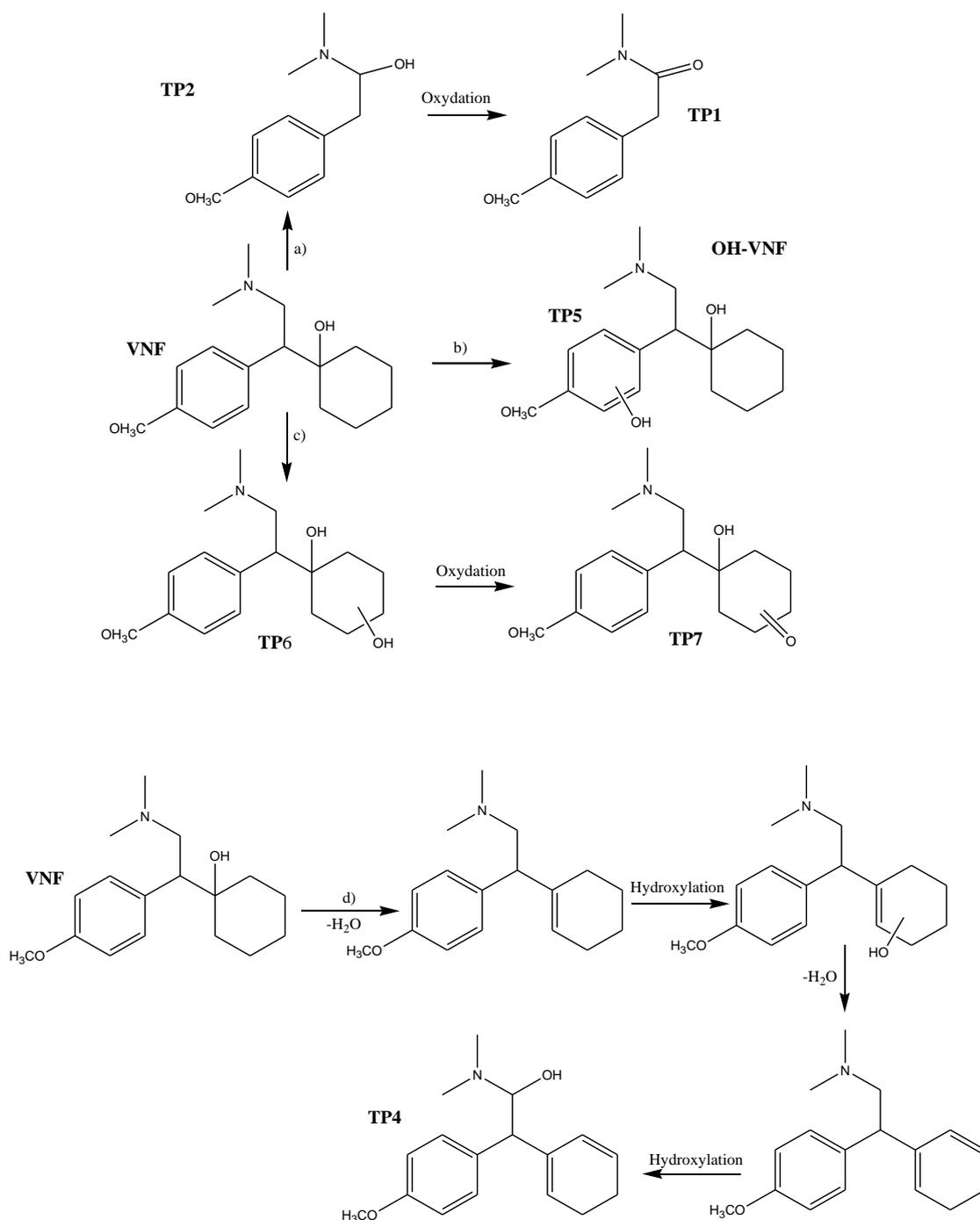


**Figure.III.29** : Structure chimique proposée pour **TP4**.

### **III.4.2.2. Mécanisme réactionnel**

Au vu des produits de transformation identifiés, il a été possible de proposer un mécanisme réactionnel général qui est décrit dans la figure.III.30 suivante. Il est possible de voir sur cette figure que dans les étapes primaires de transformation sont impliquées des réactions d'hydroxylation (voies b et c) et d'élimination du cyclohexanol (voie a) suivie ensuite de réaction d'hydroxylation ou d'oxydation. En parallèle, des réactions de déshydratation (voie d) peuvent aussi intervenir conduisant à la réduction de VNF après une hydroxylation intermédiaire et finale.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



*Figure.III.30 : Voies de transformation de VNF en présence de BiOCl.*

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

### *III.5. Projection au le milieu naturel*

Selon leur provenance, les eaux usées d'origine domestique ou industrielle sont plus ou moins chargées d'ions carbonate, chlorure, sulfate, phosphate, nitrate et d'autres anions minoritaires voire de composés organiques. Dans tous les cas, ces eaux rejoignent après traitement ou non, les compartiments aquatiques naturels dont la composition peut aussi être très différente en fonction de la proximité par rapport à des activités anthropiques ou encore par rapport à une composition des sols variables.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à évaluer la capacité du système photocatalytique à dégrader de produits pharmaceutiques dans un milieu aqueux naturel. Ce travail a pour but de démontrer l'applicabilité de ce système de dépollution au traitement d'eaux naturelles polluées par ces composés.

Avant de commencer les essais de dégradation, la détermination des paramètres physico-chimiques de l'eau utilisée a été nécessaire. Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus :

**Tableau.III.10** : *Caractéristiques physico-chimiques de la rivière l'Arc (France) mesurées expérimentalement*

<b>Nitrates (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	13,8
<b>Sulfates (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	113,0
<b>Chlorures (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	42,0
<b>Carbone total (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	58,7
<b>Carbone inorganique (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	52,5
<b>Carbone organique total (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	6,1
<b>Matières en suspension (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	16,5
<b>Fer (ppb)</b>	16,4
<b>Conductivité (µS.cm)</b>	895
<b>pH</b>	8,3
<b>Oxygène dissous (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	9,8

Les valeurs présentées dans le tableau.III.10 montrent que l'eau prélevée et sélectionnée pour cette démonstration est d'une applicabilité potentielle et elle présente des caractéristiques très proches de nombreuses eaux naturelles avec

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

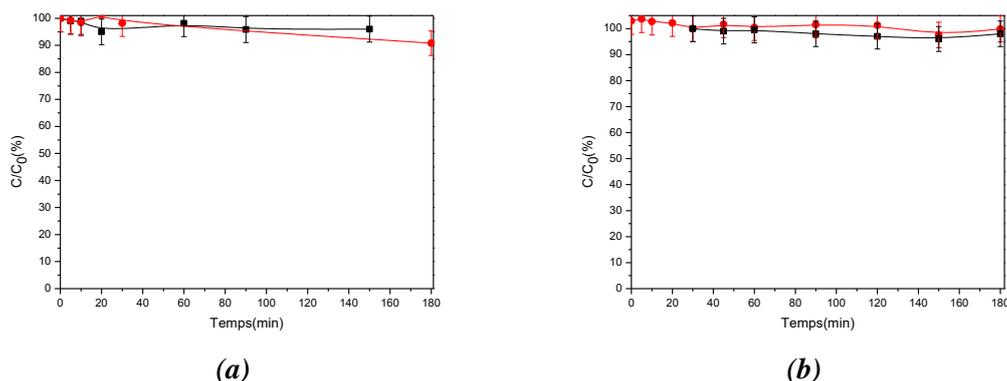
néanmoins un contenu ionique assez élevé notamment en ion sulfate qui justifie sa forte conductivité.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la dégradation de CBZ et VNF en présence de BiOCl/AgCl et de BiOCl respectivement car les résultats les plus encourageants ont été obtenus avec ces deux semi-conducteurs. Les concentrations initiales en produits pharmaceutiques étaient égales à 5 ppm bien que ces concentrations soient beaucoup plus élevées que celle détectées dans le milieu naturel (quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$  voire  $\text{ng.L}^{-1}$ ). Ce choix a été fait car les processus photocatalytiques sont très rapides et de plus faibles concentrations nous ne nous aurions pas permis d'établir de cinétique. Trois types d'expériences ont été réalisées sur cette eau de rivière : à l'obscurité et sous irradiation en absence et en présence d'oxychlorure de bismuth à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces cinétiques sont présentées sur la figure.III.31.

Les premières études réalisées à l'obscurité montrent que les produits pharmaceutiques ne subissent aucune transformation significative (adsorption, réaction d'oxydoréduction ou biodégradation) dans ces conditions expérimentales et après 5 h de réaction. En effet, moins de 5% de composés de départ sont disparus au bout de ce temps.

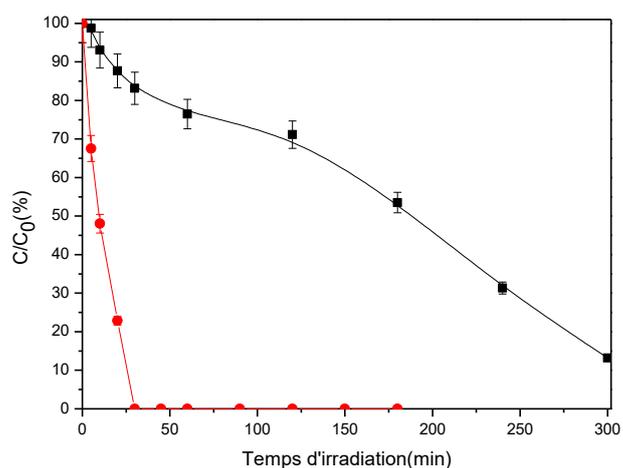
La photodégradation directe des composés dans l'eau naturelle montrent que la carbamazépine et la venlafaxine ne se comportent pas tout à fait de la même façon. Alors que la venlafaxine ne subit aucune dégradation sous irradiation, on peut noter que 10% de carbamazépine a été transformé après trois heures d'irradiation (figure.III.31). Ce résultat est probablement dû à la présence d'espèces réactives générés par excitation de la matière organique ou des ions nitrate présents dans le milieu. En effet, il a été clairement montré dans la littérature que ces espèces sont susceptibles de contribuer à la disparition des composés organiques car ils peuvent générer des espèces oxydantes de courte durée de vie telles que les radicaux hydroxyles. Ces résultats montrent la rémanence potentielle de ces composés dans un milieu aquatique naturel et témoigne de leur faible photodégradabilité directe ou induite.

## Photodégradation par les oxychlorures de bismuth



**Figure.III.31** : Cinétiques de disparition par photolyse (courbes rouges) et par adsorption (courbes noires) de (a) CBZ, (b) VNF, [PP] = 5 ppm, lampe Xénon 300 W, milieu aéré, eau rivière Arc

Les études de photodégradation de la carbamazépine et de la venlafaxine en présence des semi-conducteurs sélectionnés sont présentées sur la Figure.III.32. Les résultats obtenus montrent une dégradation très efficace pour la carbamazépine, la disparition totale du composé est atteinte au bout de 30 min d'irradiation avec une vitesse initiale égale à  $1,399 \times 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$ . Dans le cas de la venlafaxine, 87% de dégradation ont été obtenus après 5 heures d'irradiation (la vitesse initiale est égale à  $2,16 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ ).



**Figure.III.32** : Cinétiques de dégradation de (●) CBZ en présence de BiOCl/AgCl et (■) VNF en présence de BiOCl, pH libre,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

## **Photodégradation par les oxychlorures de bismuth**

Cette étude en milieu naturel souligne la capacité importante des oxychlorures de bismuth à dégrader efficacement VNF et CBZ et elle tend à montrer le potentiel de ce procédé à être utilisé pour la dépollution des eaux naturelles voire des eaux usées notamment dans un traitement tertiaire en STEU. Ce potentiel est d'autant plus important que les concentrations utilisées dans cette étude étaient de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$  alors que dans les milieux naturels, ces composés ont des concentrations de l'ordre de quelques centaines de  $\text{ng.L}^{-1}$  pour les concentrations les plus élevées.

### **Conclusion**

Au cours de ce premier travail, au-delà de la confirmation de la stabilité photochimique des produits pharmaceutiques sélectionnés sous irradiation directe, nous avons pu montrer l'efficacité des oxychlorures de bismuth pour leur élimination en absence ou en présence de lumière. Néanmoins, cette réactivité s'est révélée dépendante du composé organique et de l'oxychlorure de bismuth.

En effet, pour le diclofénac, une réaction importante d'adsorption a été mise en évidence quel que soit l'oxychlorure de bismuth utilisé à la différence des autres composés pharmaceutiques pour lesquels aucune adsorption significative n'a été détectée dans nos conditions expérimentales. Ce phénomène important a été mesuré sur les différents oxychlorures de bismuth et il a été possible de déterminer des pourcentages d'adsorption dépendants du type de support : pour  $\text{BiOCl}$  70%, et pour les composites d'oxychlorures de bismuth environ 90%. Seule, l'étude de l'adsorption de DCF à la surface de  $\text{BiOCl}$  non dopé a été explorée pour des raisons liées aux quantités de matrices solides, les composites étant disponibles en plus faibles quantités. Ainsi, il a été montré que l'adsorption de DCF suivait une isotherme de type Langmuir avec  $C_{\text{max}}$  égale à  $4,17 \text{ mg.g}^{-1}$  (ou  $0,81 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) et  $K_L$  égale à  $0,08 \text{ L.mg}^{-1}$ . Ce phénomène est donc efficace si on le compare aux études décrites dans la littérature sur d'autres supports solides avec  $C_{\text{max}}$  compris entre  $0,09$  et  $1,30 \text{ mmol.g}^{-1}$  et  $K_L$  compris entre  $0,0001$  et  $795 \text{ L.mmol}^{-1}$ . Ces premiers résultats laissent présager de caractéristiques encore plus performantes pour les composites d'oxychlorures de bismuth faisant d'eux des composés intéressants pour la dépollution.

Du point de vue de leurs propriétés photocatalytiques, nous avons pu montrer que dans tous les cas, c'est-à-dire quel que soit le photocatalyseur et le produit

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

pharmaceutique, une dégradation très importante voire totale du composé était obtenu sous irradiation. Néanmoins, pour la carbamazépine avec le système BiOCl/AgCl/UV, un taux de dégradation presque total au bout de 3 h a été observé, alors que les autres systèmes se sont avérés moins efficaces. Dans ce système, il a été montré que AgCl contribue fortement à la diminution de la recombinaison électron-trou en plus de l'absorption de la lumière et que les trous positifs étaient les espèces initialement responsables de la dégradation de CBZ. Par ailleurs, les sous-produits identifiés soulignent qu'après formation du radical cation (issu de la réaction de CBZ avec les trous positifs), des réactions d'hydroxylation, de réarrangement du cycle à 7 atomes de carbone sont les réactions majoritaires impliquées dans les mécanismes de dégradation de CBZ.

Dans le cas de la venlafaxine, le système le plus performant s'est avéré être le système BiOCl plutôt que les systèmes BiOCl/AgCl et BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> où un palier a été observé pour les premiers temps d'irradiation. En présence d'oxychlorure de bismuth non dopé, sous l'irradiation solaire simulée, la disparition totale du composé de départ a été obtenue après 30 minutes d'irradiation avec une vitesse initiale de dégradation qui égale à  $8,11 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dans ce système, l'utilisation des pièges chimiques et la modification des conditions expérimentales ont permis de conclure que les trous positifs sont les espèces responsables majoritairement des phénomènes primaires de dégradation de la VNF par le procédé BiOCl/UV. Par ailleurs l'identification des produits de dégradation de la VNF a montré que les étapes primaires de transformation sont des réactions d'hydroxylation, d'élimination de cyclohexanol suivie de réaction d'hydroxylation ou d'oxydation.

Dans le contexte d'une approche de faisabilité sur des eaux naturelles, des essais sur la dégradation de CBZ et VNF, respectivement en présence de BiOCl/AgCl et de BiOCl, ont montré que ces composés étaient totalement éliminés. Malgré des échelles différentes de temps (30 et 300 min pour CBZ et VNF) mais surtout des concentrations beaucoup plus importante (jusqu'à 100000 fois supérieure) que celles mesurées dans l'environnement, ce travail laisse présager de l'efficacité de tels systèmes dans l'élimination totale et rapide de ces composés dans le traitement d'eaux usées.

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

### *Références bibliographiques*

- [1] I. Kim, N. Yamashita, et H. Tanaka, « Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments », *Chemosphere*, vol. 77, n° 4, p. 518-525, oct. 2009.
- [2] M. Kaur et M. Datta, « Diclofenac sodium adsorption onto montmorillonite: adsorption equilibrium studies and drug release kinetics », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 5, p. 365-388, 2014.
- [3] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, et M. C. B. S. M. Montenegro, « Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment », *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, n° 1-3, p. 45-95, mars 2010.
- [4] « european pharmacopoeia 7.0 », p. 3197-3198.
- [5] « contribution à l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques ». 2013.
- [6] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$  in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513-886, 1988.
- [7] J. Cheng, C. Wang, Y. Cui, Y. Sun, Y. Zuo, et T. Wang, « Large improvement of visible-light-driven photocatalytic property in AgCl nanoparticles modified black BiOCl microsphere », *Mater. Lett.*, vol. 127, p. 28-31, juill. 2014.
- [8] T. Kosjek, H. R. Andersen, B. Kompare, A. Ledin, et E. Heath, « Fate of Carbamazepine during Water Treatment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 16, p. 6256-6261, août 2009.
- [9] M. Petrovic, M. Petrovic, et D. Barceló, « LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 26, n° 6, p. 486-493, juin 2007.
- [10] X.-S. Miao et C. D. Metcalfe, « Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 15, p. 3731-3738, août 2003.
- [11] P. Calza, C. Medana, E. Padovano, V. Giancotti, et C. Baiocchi, « Identification of the unknown transformation products derived from

## *Photodégradation par les oxychlorures de bismuth*

- clarithromycin and carbamazepine using liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry: LC/HRMS for characterization of unknown compounds », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 26, n° 15, p. 1687-1704, août 2012.
- [12] M. M. Ahmed et S. Chiron, « Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater », *Water Res.*, vol. 48, p. 229-236, janv. 2014.
- [13] S. K. Dubey, R. N. Saha, H. Jangala, et S. Pasha, « Rapid sensitive validated UPLC–MS method for determination of venlafaxine and its metabolite in rat plasma: Application to pharmacokinetic study », *J. Pharm. Anal.*, vol. 3, n° 6, p. 466-471, déc. 2013.
- [14] L. Garrel, M. Bonetti, L. Tonucci, N. d'Alessandro, et M. Bressan, « Photosensitized degradation of cyclohexanol by Fe(III) species in alkaline aqueous media », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 179, n° 1-2, p. 193-199, avr. 2006.
- [15] J. Bhatt, A. Jangid, G. Venkatesh, G. Subbaiah, et S. Singh, « Liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS–MS) method for simultaneous determination of venlafaxine and its active metabolite O-desmethyl venlafaxine in human plasma », *J. Chromatogr. B*, vol. 829, n° 1-2, p. 75-81, déc. 2005.
- [16] G. Gasser *et al.*, « Field and laboratory studies of the fate and enantiomeric enrichment of venlafaxine and O-desmethylvenlafaxine under aerobic and anaerobic conditions », *Chemosphere*, vol. 88, n° 1, p. 98-105, juin 2012.
- [17] D. Lambropoulou, E. Evgenidou, V. Saliverou, C. Kosma, et I. Konstantinou, « Degradation of venlafaxine using TiO<sub>2</sub>/UV process: Kinetic studies, RSM optimization, identification of transformation products and toxicity evaluation », *J. Hazard. Mater.*, avr. 2016.

## **Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation des composés pharmaceutiques sélectionnés par un procédé d'oxydation avancée en milieu homogène sous irradiation solaire simulée. Cette étude est basée sur l'activation des ions persulfate par l'ajout progressif des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le milieu réactionnel en présence de la lumière solaire simulée.

Comme une étude a été réalisée précédemment par Rao et *al.*, [1] sur la dégradation de la carbamazépine par les ions persulfate activés par le fer ferreux, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la dégradation du diclofénac et de la venlafaxine par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

### ***IV.1. Phototransformation de diclofénac***

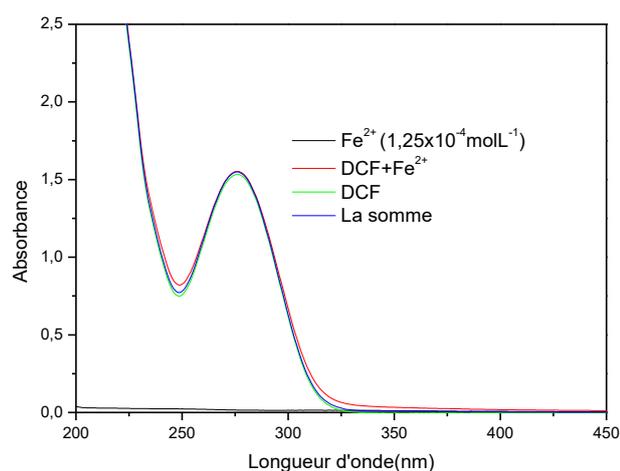
#### ***IV.1.1. Par le processus $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$***

Dans cette partie, l'étude de la dégradation du diclofénac par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  a été effectuée à pH 7 car à pH acide le diclofénac précipite. Cependant, en présence d'un métal tel que le  $\text{Fe}^{2+}$ , le diclofénac est capable de former des liaisons covalentes de coordination pour obtenir à la fin un complexe métallique divalent stable ce qui empêche la précipitation du fer (II) à ce pH [2].

#### ***IV.1.1.1. Comparaison des spectres UV/Visible à $t=0$***

Avant de commencer à irradier le mélange  $\text{Fe}^{2+}$  et diclofénac, nous nous sommes intéressés aux réactions pouvant se produire entre les deux espèces à l'obscurité et à température ambiante. Dans une première étape, la comparaison entre les spectres d'absorption UV-Vis des solutions aqueuses de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), ainsi que celui du mélange  $\text{Fe}^{2+}$  et diclofénac aux mêmes concentrations et à un pH égal à 6,9 (pH naturel du mélange) a été réalisée. Ces spectres sont présentés sur la figure suivante :

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



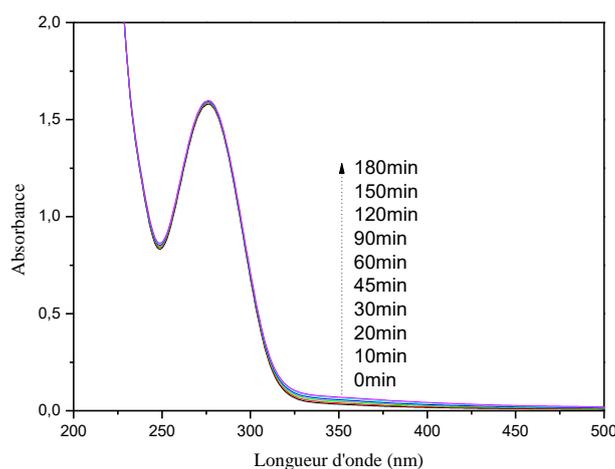
**Figure.IV.1:** Spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de DCF ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,9$

Dans nos conditions expérimentales (pH neutre), il semble que la somme des spectres de diclofénac et du fer ferreux correspond à celui du mélange. Néanmoins, il est à noter une légère augmentation de l'absorbance à grandes longueurs d'onde (au-delà de 320 nm) et vers 250 nm. Cette différence pourrait être le résultat d'une réaction de complexation entre le diclofénac avec les métaux divalents comme cela a été décrit dans la littérature [3]. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible ne nous a pas permis de mettre en évidence ce phénomène car le complexe susceptible de se former entre le fer ferreux et le diclofénac ne modifie que très peu les propriétés d'absorption du composé pharmaceutique. En effet, les interactions électrostatiques entre le cation métallique et l'atome d'oxygène de la fonction acide du diclofénac (non conjuguée au noyau aromatique) ne peuvent pas modifier les propriétés d'absorption des noyaux aromatiques.

### **IV.1.1.2. Oxydation du diclofénac par le fer ferreux à l'obscurité**

Après mélange, l'évolution du mélange  $\text{Fe}^{2+}$  et diclofénac a été suivie par absorption UV-visible avec différentes concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  et par chromatographie liquide pour une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  égale à  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans tous les cas, la concentration en diclofénac était constante et égale à  $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , la température est égale à  $22^\circ\text{C}$  et le pH est égal à 6,9.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

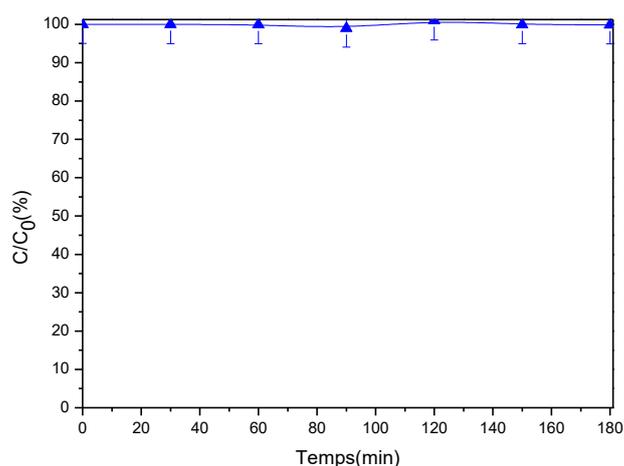


**Figure.IV.2:** Evolution à l'obscurité des spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de DCF ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,9$

Sur la figure.IV.2, aucune évolution importante de la forme du spectre d'absorption n'est observée si ce n'est une faible augmentation de l'absorbance à grande longueur d'onde ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) et aussi autour de 250 nm. Par contre, il n'y a pas de modification du maximum d'absorbance à 276 nm, spécifique du diclofénac, ce qui semble indiquer qu'aucune réaction ne se produit entre le diclofénac et le  $\text{Fe}^{2+}$  à cette échelle de temps et dans nos conditions expérimentales.

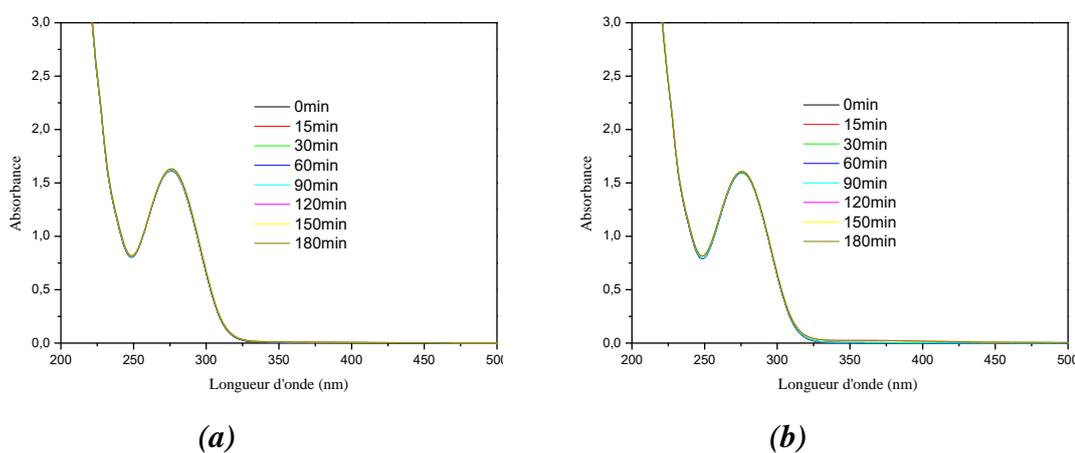
Ce résultat a été confirmé par des analyses en chromatographie liquide avec des concentrations en diclofénac constante au cours du temps (Figure.IV.3).

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure. IV.3 :** Evolution de la concentration de DCF ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à l'obscurité,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,9$

Les figures.IV.4(a) et (b) représentent l'évolution des solutions de diclofénac en présence du  $\text{Fe}^{2+}$  à des concentrations respectives de  $6,25 \times 10^{-5}$  et  $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure.IV.4:** Evolution à l'obscurité des spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ): (a)  $[\text{Fe}^{2+}] = 6,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (b)  $[\text{Fe}^{2+}] = 3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,1$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

On constate globalement qu'il n'y a pas de modification au niveau des spectres d'absorption du diclofénac surtout au niveau de la bande caractéristique de ce dernier (276 nm), ce qui confirme qu'il n'y a pas de réactions de complexation et/ou d'oxydoréduction entre les deux composés.

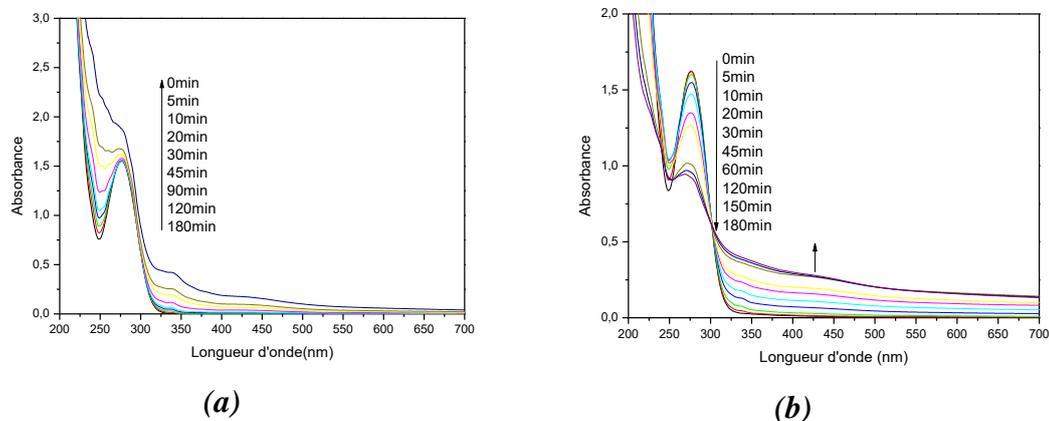
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

### IV.1.1.3. Oxydation de DCF par le couplage Fe<sup>2+</sup>/UV

#### a. Etude spectrophotométrique

Après avoir étudié l'évolution du mélange DCF/Fe<sup>2+</sup> à différentes concentrations à l'obscurité, les solutions ont été irradiées pendant trois heures. La capacité du procédé Fe<sup>2+</sup>/UV à dégrader le diclofénac a été suivie en absorption UV/Visible (Figure.IV.5).

Lorsqu'une solution de diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) contenant une quantité de Fe<sup>2+</sup> égale à  $1,25 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> est irradiée, on observe une diminution progressive de la bande caractéristique du diclofénac centrée à 276 nm. Ceci indique que la lumière émise par la lampe permet de provoquer la dégradation du produit pharmaceutique en présence de Fe<sup>2+</sup>. A l'inverse, on observe une augmentation de l'absorbance de la bande située à 250 nm et à grande longueur d'onde ( $\lambda > 300$  nm). Ce changement au niveau du spectre d'absorption montre que la composition du mélange change au cours du temps avec la formation de produits de dégradation du diclofénac.



**Figure.IV.5:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible de la solution aqueuse du DCF ( $1,57 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) : (a) DCF seul, (b) en présence de Fe<sup>2+</sup> ( $1,25 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), sous irradiation, pH =6,9, T =22°C.

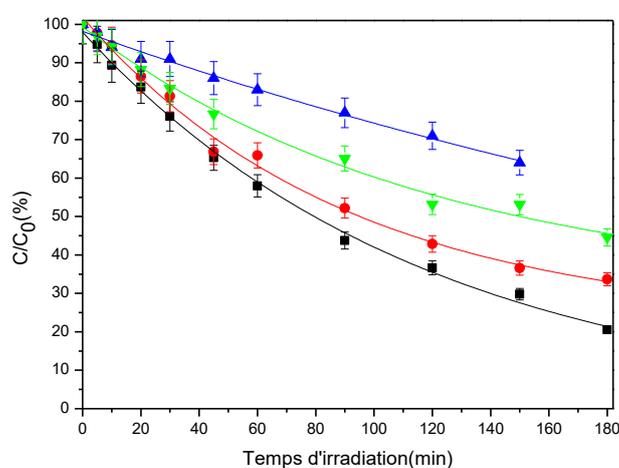
Malgré la dégradation du diclofénac par absorption directe de la lumière, l'évolution spectrale obtenue en présence d'ions ferreux fait bien apparaître des différences (figure.IV.5.(b)). Par ailleurs, cette comparaison fait aussi ressortir le fait qu'une augmentation importante de l'absorbance à grandes longueurs d'onde est à souligner

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

en présence de  $Fe^{2+}$ . Cette évolution s'explique notamment par la formation d'un précipité dans le milieu au cours de l'irradiation.

### *b. Etude analytique*

La dégradation du diclofénac sous l'irradiation solaire simulée en présence de différentes concentrations en fer ferreux a été également suivie par chromatographie liquide. La figure.IV.6 compare les résultats obtenus lors de la photodégradation de diclofénac en présence des trois concentrations de  $Fe^{2+}$  avec ceux de la photolyse directe.



**Figure.IV.6:** Cinétiques de disparition de diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la concentration en  $Fe^{2+}$ : (■)  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , (●)  $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▼)  $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▲) sans  $Fe^{2+}$ ;  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $pH=6,9$

L'allure des cinétiques de disparition du diclofénac reste la même pour toutes les concentrations. A partir de ces cinétiques, il nous a été possible de déterminer les constantes de vitesse ainsi que les temps de demi-vie répertoriés dans le tableau.IV.1. De plus, à titre de comparaison, nous avons rassemblé dans ce tableau, les vitesses initiales et le pourcentage de disparition de diclofénac après 180 min d'irradiation. Sur la figure.IV.6, il est possible de constater que le pourcentage de disparition de diclofénac augmente avec l'augmentation de la concentration du fer ferreux mettant en exergue le processus de dégradation induit par l'excitation de  $Fe^{2+}$ . Le meilleur taux de disparition (80%) a été obtenu

## **Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV**

en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) après 180 min d'irradiation et avec une vitesse initiale égale à  $1,57 \times 10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$  et un temps de demi-vie de 80 min (tableau.IV.1).

**Tableau.IV.1:** Vitesse initiale et pourcentage de dégradation de diclofénac à différentes concentrations de fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

	$[\text{Fe}^{2+}] \times 10^5 (\text{mol.L}^{-1})$		
	12,5	6,25	3,125
Vitesse initiale ( $10^6 \text{ M min}^{-1}$ )	1,57	0,942	0,857
Temps de demi-vie (min)	80	100	166
% de disparition après 180 min d'irradiation	80	64	55

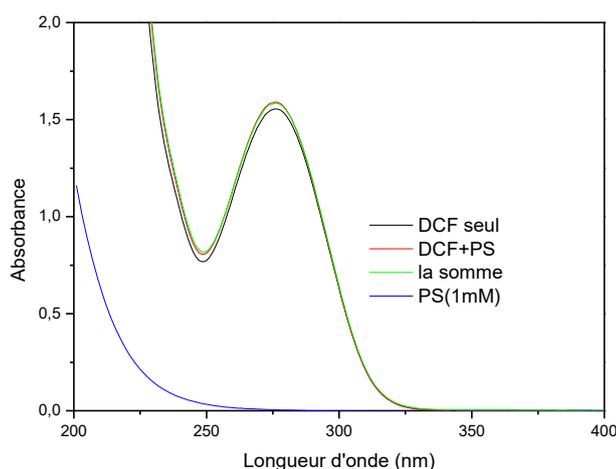
Il est à noter que dans les mêmes conditions expérimentales, le diclofénac, en absence du fer ferreux, subit une transformation directe d'environ 30% après 150 min d'irradiation. Donc pour une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  égale à  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , 70% de disparition de diclofénac est due à la présence de cette entité.

### **IV.1.2. Par le processus $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$**

#### **IV.1.2.1. Comparaison des spectres d'absorption UV/Visible à $t=0$**

Avant d'étudier l'efficacité du système  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  à dégrader le diclofénac, nous avons testé en premier lieu la stabilité du mélange diclofénac/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et les réactions pouvant se produire à l'obscurité et à température ambiante. Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la comparaison entre les spectres d'absorption de diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), des ions persulfate ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et celui du mélange DCF/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  aux mêmes concentrations. Le pH naturel du mélange est égal à 7,5 et les résultats obtenus sont présentés sur la figure.IV.7 :

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



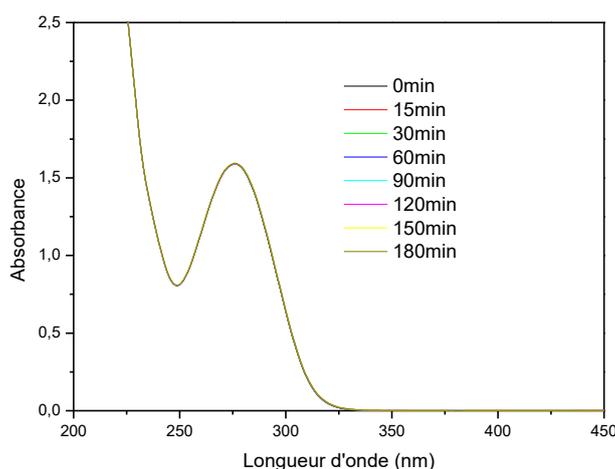
**Figure.IV.7:** Comparaison des spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de DCF ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7,5$

A partir de ces résultats, il apparait que la somme des spectres d'absorption UV/Visible du diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et des ions persulfate correspond à celui du mélange, ce qui semble indiquer qu'aucune réaction de complexation n'a eu lieu entre ces deux entités.

### **IV.1.2.2. Oxydation à l'obscurité du diclofénac par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$**

La stabilité du mélange DCF/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  à l'obscurité et dans les conditions normales (pH naturel du mélange et à température ambiante) a été suivie par spectrophotométrie d'absorption UV/Visible. Trois concentrations de persulfates ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été utilisées avec une concentration de diclofénac toujours égale à  $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

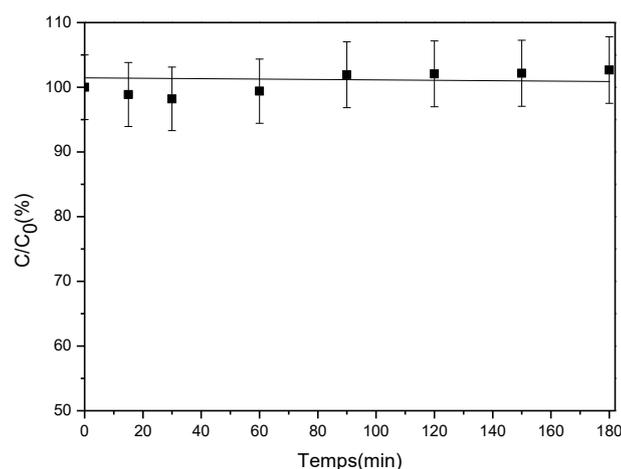


**Figure.IV.8:** Evolution à l'obscurité des spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses du diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7,5$ .

Ces premiers résultats montrent qu'aucune modification significative de la forme du spectre du mélange n'a été décelée. Ceci signifie donc qu'il n'y a pas eu des réactions de complexation et/ou d'oxydoréduction dans le mélange durant les trois premières heures.

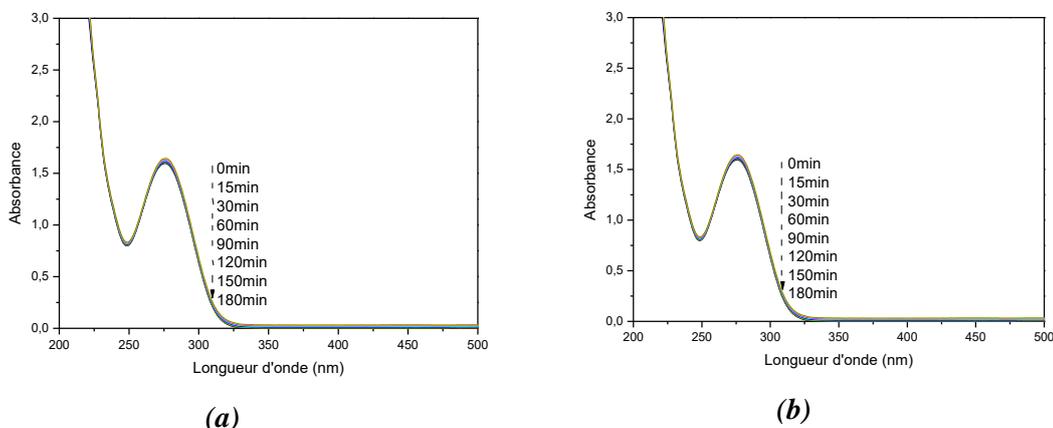
Ces résultats ont été confirmés par l'analyse des solutions en chromatographie liquide après différents temps de contact pour une concentration en ions persulfate égale à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous pouvons voir sur la figure.IV.9 que la concentration du diclofénac est quasiment la même, ce qui écarte la possibilité de réactions chimiques entre le diclofénac et les ions persulfates.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.VI.9:** Evolution à l'obscurité de la concentration du diclofénac dans le mélange : DCF ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7,5$ .

Les figures.IV.10(a) et (b) représentent l'évolution des spectres d'absorption UV/Visible des solutions de diclofénac à  $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en présence des ions persulfate avec des concentrations plus faibles égales respectivement à  $5 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure.IV.10:** Evolution des spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à l'obscurité : (a)  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=7,54$ , (b)  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,59$

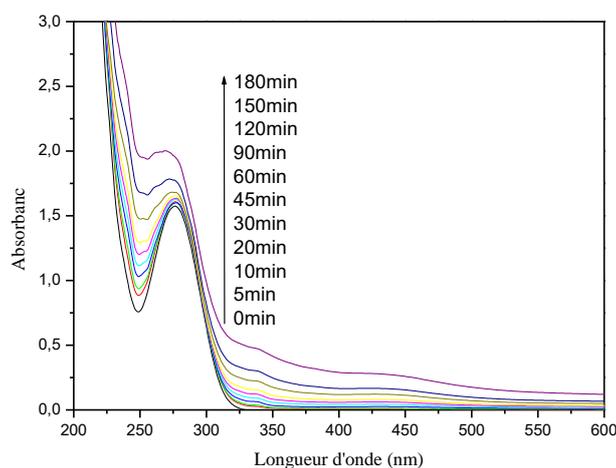
De la même façon que précédemment, on peut constater qu'aucune évolution spectrale n'a été observée surtout au niveau de la bande d'absorption spécifique au diclofénac. Ces résultats soulignent le fait que le mélange est stable et qu'aucune réaction de complexation et/ou d'oxydoréduction entre le diclofénac et les ions persulfate ne se produit à notre échelle de temps et dans nos conditions expérimentales.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

### IV.1.2.3. Oxydation de diclofénac par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$

#### a. Etude spectrophotométrique

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à déterminer la capacité des ions persulfate à dégrader le diclofénac sous irradiation lumineuse. Pour cela, une solution contenant le diclofénac à  $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et les ions persulfate à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a été irradiée pendant 180 minutes. L'évolution du spectre d'absorption UV/Visible du mélange au cours de l'irradiation (figure.IV.11) montre une augmentation progressive de l'absorbance quelle que soit la longueur d'onde. On note une augmentation plus marquée de la bande d'absorption entre 250 et 300 nm, et une augmentation moins importante sur la deuxième partie du spectre (entre 300 et 600 nm). L'apparition de ces absorbances peut être expliquée par la formation de produits de dégradation de diclofénac.

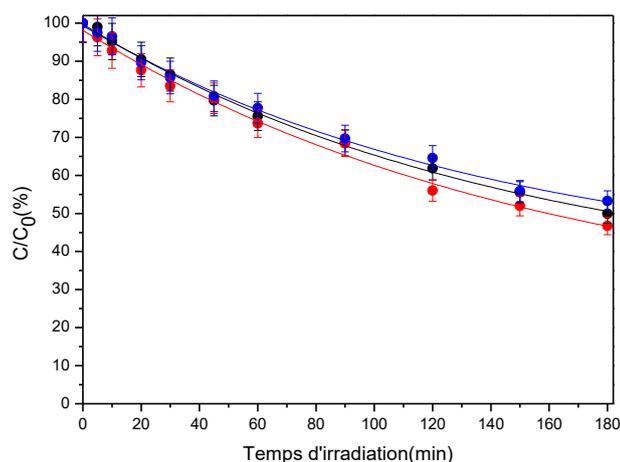


**Figure.IV.11:** Evolution du spectre d'absorption UV-visible de la solution aqueuse du mélange en fonction du temps d'irradiation: diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $S_2O_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $pH=7,5$ , Lampe Xe 300 W.

#### b. Etude chromatographique

La phototransformation de diclofénac par les ions persulfate à différentes concentrations ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à température ambiante et à pH libre des solutions (proche de 7,5), a été suivie également par des mesures en chromatographie liquide. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure.IV.12 ci-dessous.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.IV.12:** Influence de la concentration de  $S_2O_8^{2-}$  sur la cinétique de disparition du diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous irradiation lumineuse: (■)  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (●)  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▲)  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , pH (7,4-7,6),  $T=22^\circ\text{C}$ .

A partir des résultats obtenus, il nous a été possible de déterminer des paramètres cinétiques que nous avons rassemblés dans le tableau.IV.2. D'après ces valeurs et les cinétiques, on peut noter que l'augmentation de la concentration des ions persulfate induit à chaque fois une légère augmentation du taux de disparition, et des vitesses initiales et une diminution des temps de demi-vie (tableau.IV.2). Un maximum de dégradation est obtenu pour une concentration de persulfates voisine de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans le procédé  $S_2O_8^{2-}/UV$ , il est évident qu'une partie des molécules du diclofénac est dégradée par absorption directe des photons incidents (35%) et l'autre partie (environ 15%) est oxydée par les radicaux sulfates issus de l'activation des ions persulfates par la lumière (Eq.(1-8) cf synthèse bibliographique).

**Tableau.IV.2:** Vitesse initiale et pourcentage de dégradation de diclofénac à différentes concentrations des ions persulfates.

	$[S_2O_8^{2-}] \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$		
	10	5	1,25
Vitesse initiale ( $10^6 \text{ M min}^{-1}$ )	1,256	0,942	0,628
Temps de demi-vie (min)	165	180	-
% de disparition après 180 min d'irradiation	50	45	40

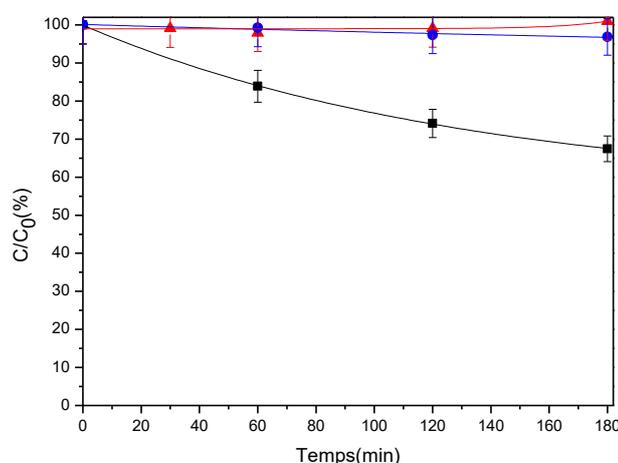
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

### IV.1.3. Par le processus $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$

Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, la dégradation du diclofénac en présence des ions persulfates n'est que très faiblement améliorée par rapport à sa dégradation directe. Pour cela il est nécessaire de développer un procédé de dégradation pour améliorer les vitesses de disparition et les taux de dégradation de ce composé pharmaceutique. Dans cette partie de travail, nous avons donc essayé d'activer les ions persulfate à la fois par la lumière et aussi par l'introduction d'ions  $Fe^{2+}$ .

#### IV.1.3.1. Oxydation à l'obscurité

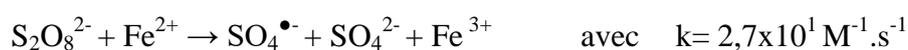
Avant de déterminer l'efficacité du système  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$  à dégrader le diclofénac, il est nécessaire d'étudier les réactions chimiques pouvant se produire entre le diclofénac, le fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et les ions persulfates ( $S_2O_8^{2-}$ ) à l'abri de la lumière. Dans cette étude, nous avons fait le choix de retenir une concentration en ions persulfate de  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  car, comme il a été montré dans la partie précédente, quelle que soit la valeur de la concentration en ions  $S_2O_8^{2-}$ , la dégradation du diclofénac est pratiquement identique. Par ailleurs, plusieurs concentrations en fer ferreux ont été utilisées de façon à avoir des rapports  $[Fe^{2+}]/[S_2O_8^{2-}]$  correspondant à 1/1, 1/2 et 1/4 c'est-à-dire avec des concentrations en  $Fe^{2+}$  égales respectivement à  $1,25 \times 10^{-4}$ ,  $6,25 \times 10^{-5}$  et  $3,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans ces conditions, les cinétiques de disparition du diclofénac ont été déterminées par chromatographie liquide et les résultats sont présentés sur la figure.IV.13.



**Figure.IV.13:** Cinétiques de disparition du diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à l'obscurité en présence de  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  : (■) 1/1, (▲) 1/2, (●) 1/4, pH=7, T=22°C.

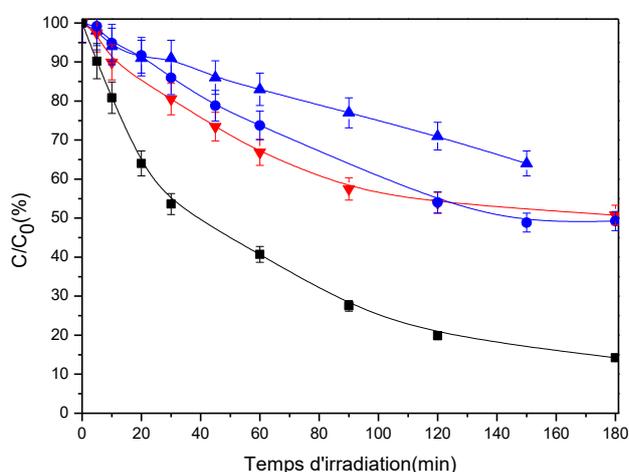
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

A l'obscurité, la transformation du diclofénac pour les rapports  $[Fe^{2+}]/[S_2O_8^{2-}]$  égaux à 1/2 et 1/4 est négligeable avec un maximum de 3% de disparition après 180 minutes de contact. Cependant, l'introduction d'une quantité plus importante de  $Fe^{2+}$  dans le milieu réactionnel entraîne la disparition de 33% de la concentration initiale du diclofénac après 180 min et avec une vitesse initiale égale à  $4,44 \times 10^{-7} M \cdot min^{-1}$ . Cette disparition plus importante est probablement due à la présence d'une quantité suffisante de fer ferreux (équimolaire) dans le milieu qui favorise la formation des radicaux sulfates à partir des ions persulfate selon la réaction suivante :



### **IV.1.3.2. Oxydation par le procédé $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$**

Dans cette partie, nous allons essayer d'évaluer la dégradation du diclofénac par le procédé  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  en présence de la lumière solaire simulée. Pour cela, une série d'irradiation a été effectuée dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour les études à l'obscurité. La figure.IV.14 présente l'évolution de la concentration du diclofénac au cours de l'irradiation.



**Figure.IV.14:** Evolution de la concentration du diclofénac ( $1,25 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ ) sous irradiation lumineuse en présence de ( $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ ) : (▲) DCF seul, (■) 1/1, (▼) 1/2 et (●) 1/4,  $pH=7$ ,  $T=22^\circ C$ .

L'allure des cinétiques de disparition de diclofénac par le procédé  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$  reste globalement inchangée quelles que soient les concentrations en fer et en ions persulfate. Pour des concentrations un peu plus faibles en  $Fe^{2+}$ , une faible

## **Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV**

amélioration de la dégradation du diclofénac par rapport aux résultats obtenus en présence du fer seul sous irradiation solaire simulée. Ce résultat peut être expliqué par la présence d'une quantité insuffisante en  $\text{Fe}^{2+}$  pour oxyder tous les ions persulfates présents dans le milieu et produire les radicaux sulfates. L'efficacité du système croit considérablement pour un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  égal à 1. Il apparait sur la figure.IV.14 que le meilleur taux de disparition de diclofénac, présent initialement à  $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , est obtenu avec le rapport 1/1. Le produit pharmaceutique est dégradé à 85% au bout de 180 minutes d'irradiation avec une vitesse initiale de dégradation qui égale à  $3,14 \times 10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$  et un temps de demi vie beaucoup plus faible (40min).

**Tableau.IV.3:** Temps de demi-vie, pourcentage de disparition et vitesse initiale de dégradation du diclofénac en présence des ions persulfates

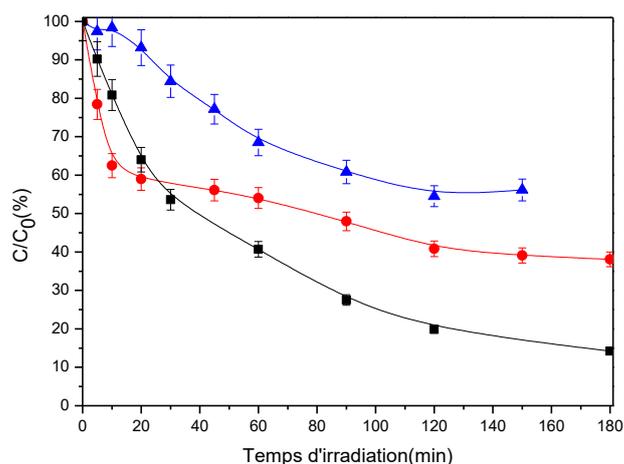
	Rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$		
	1/1	1/2	1/4
Vitesse initiale ( $10^6 \text{ M.min}^{-1}$ )	3,14	1,256	0,628
Temps de demi-vie (min)	40	162	-
% de disparition après 180 min d'irradiation	85	52	46

D'après ces résultats, il semble que le  $\text{Fe}^{2+}$  soit le réactif limitant dans la dégradation de diclofénac dans le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ .

### **IV.1.3.3. Elucidation des mécanismes primaires**

Pour proposer un mécanisme réactionnel de la disparition du diclofénac par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , l'identification des espèces radicalaires impliquées dans l'étape primaire de disparition du diclofénac est nécessaire. Dans cette étude, la concentration initiale du diclofénac est égale à  $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  avec un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  égal à 1. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure.IV.15.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.IV.15:** Influence des pièges chimiques sur la dégradation du diclofénac ( $1,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (1/1), (■) sans piège, (▲) tert-butanol (6%), (●) isopropanol (6%),  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6,9$ , sous irradiation.

L'utilisation de deux pièges chimiques a été envisagée, celle de l'isopropanol et du ter-butanol avec comme objectif respectif d'inhiber l'action des radicaux hydroxyles et sulfates. L'introduction de l'isopropanol (6%) dans le milieu accélère la dégradation initiale de diclofénac comme dans le système sans fer. Par contre, pour des temps d'irradiation plus longs, la dégradation de DCF est moins importante en présence d'isopropanol et un palier semble être atteint au bout de 180 min. Dans ce cas précis, il est possible de dire que les radicaux hydroxyles formés dans le milieu sont impliqués dans la dégradation de DCF surtout après les premiers instants d'exposition. En présence de tert-butanol, il est possible d'observer une diminution importante de la vitesse initiale de dégradation avec une vitesse égale à celle de la photolyse directe du diclofénac (cf. partie III.1.2). De la même façon, la cinétique pour des temps d'irradiation plus longs est assez comparable à celle obtenue en photolyse (cf. Figure III.2.(b)). A partir de ces résultats, on peut déduire que la dégradation initiale du diclofénac est liée principalement aux radicaux sulfates et qu'ensuite les radicaux hydroxyles issus de la réaction des radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) avec  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont impliqués (cf chapitre synthèse bibliographique : eq 1-13, 1-17 et 1-18).

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

**Tableau.IV.4 :** Vitesse de dégradation du diclofénac en présence des pièges chimiques

	Sans piège	IPA (6%)	TBOH (6%)
Vitesse initiale ( $10^6 \text{ M.min}^{-1}$ )	3,14	6,91	0,94

De ce fait, il est envisageable que la réaction primaire suivante puisse se produire dans le milieu :  $\text{DCF} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{DCF}^{\bullet+} + \text{SO}_4^-$ . Ensuite, ce radical cation peut évoluer pour donner les produits de transformation de DCF.

### **IV.1.3.4. Produits de transformation**

Lors de l'identification des produits de transformation issus de la dégradation du diclofénac lors de l'utilisation du système  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sous irradiation solaire simulée, nous avons focalisé nos analyses sur des échantillons prélevés après des temps d'irradiation de 90 et 180 minutes avec des taux de dégradation de DCF (présenté sur la figure.IV.14) respectivement égaux à environ 70 et 90%. Cette identification a été réalisée en utilisant la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution en tandem (LC-MS-QToF) comme cela a été décrit dans le chapitre matériel et méthodes en mode positif. Sept produits de dégradation du diclofenac ont été identifiés. Le tableau suivant présente les différents produits, leurs temps de rétention et les formules proposées pour chacun d'eux.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

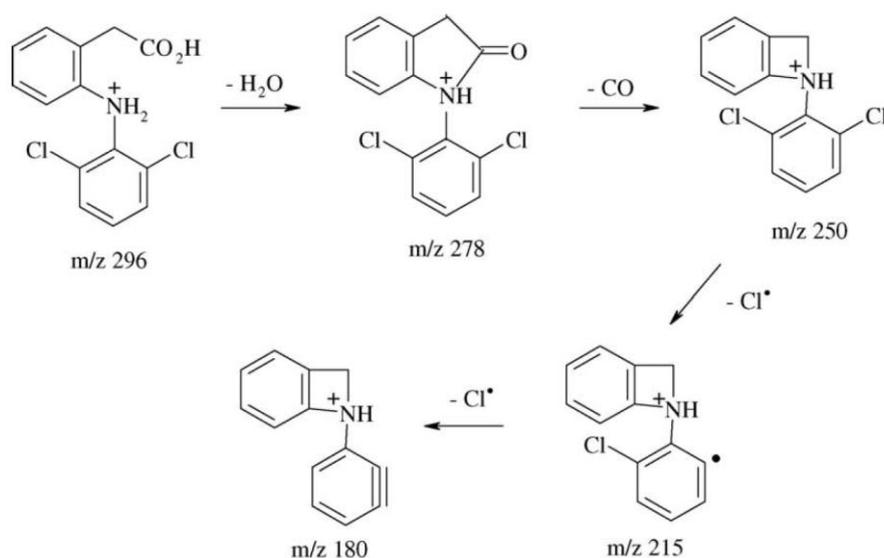
**Tableau.IV.5:** Temps de rétention, masse exacte théorique et expérimentale ( $m/z_{théo}$ ,  $m/z_{exp}$ ), formule empirique et les formules des ions fragments des produits de transformation du diclofénac.

Produit	$t_{ret}$ (min)	$[M+H]^+$ ( $m/z_{exp}$ )	$[M+H]^+$ ( $m/z_{théo}$ )	Formule brute	Différence de masse	$[M+H]^+$ ( $m/z$ ) $MS^2$	Formules des ions fragments
DCF		296,1028	296,0245	$C_{14}H_{12}Cl_2NO_2$	/		
TP1	4,0	529,1257	529,0044	$C_{26}H_{17}Cl_4N_2O_2$	/	511,0136	
TP2	4,15	529,1233	529,0044	$C_{26}H_{17}Cl_4N_2O_2$	/		
TP3	6,75	282,0081	282,0089	$C_{13}H_{10}Cl_2NO_2$	-14,0156	263,9958 229,0258 195,0644	$C_{13}H_8Cl_2NO$ $C_{13}H_{10}ClNO_2$ $C_{13}H_{10}NO_2$
TP4	7,4	260,0468	260,0478	$C_{14}H_{11}ClNO_2$	-35,9767	216,0378 178,0643	$C_{13}H_9ClN$ $C_{13}H_8N$
TP5	8,9	549,0593	549,0620	$C_{28}H_{19}Cl_2N_2O_6$	/	531,053 505,0534	$C_{28}H_{17}Cl_2N_2O_5$ $C_{27}H_{17}Cl_2N_2O_4$
TP6	11,3	553,0488	553,0933	$C_{28}H_{23}Cl_2N_2O_6$	/	535,0367 509,0406	$C_{28}H_{21}Cl_2N_2O_5$ $C_{27}H_{23}Cl_2N_2O_4$
TP7	11,9	591,0199	591,0411	$C_{28}H_{23}Cl_4N_2O_4$	/	573,4002 545,012 510,0451	$C_{28}H_{21}Cl_4N_2O_3$ $C_{27}H_{21}Cl_4N_2O_2$ $C_{27}H_{21}Cl_3N_2O_2$

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

Pour identifier les produits de dégradation du diclofénac, nous avons procédé de la même façon que précédemment en s'appuyant sur les masses exactes des composés, leur formule élémentaire et leurs spectres MS<sup>2</sup> obtenus en appliquant différentes énergies de collision (10, 20 et 30 eV) et aussi en s'appuyant sur les résultats publiés dans la littérature.

Il est à rappeler que le mécanisme de fragmentation du diclofénac a été décrit dans la littérature par Galmier et *al.* en mode ionisation positif (ESI+) et que ce dernier se fait par pertes successives d'eau, de monoxyde de carbone et enfin des atomes de chlore comme cela est décrit sur la figure.IV.16 suivante [4]:



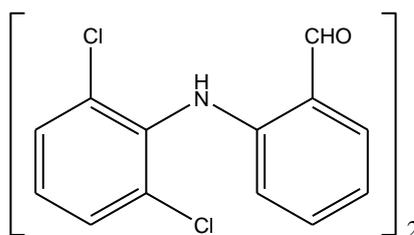
**Figure.IV.16:** Mécanisme de fragmentation du diclofénac en ESI+

Par ailleurs, il faut rappeler que lors de l'étude des produits de dégradation du diclofénac, de nombreux composés ont été identifiés et ces composés donnent souvent lieu à la formation de dimères [5].

Dans notre étude, il est possible de voir que parmi les 7 composés identifiés, 5 ont des rapports *m/z* supérieurs à 500 et ils correspondent probablement à des dimères.

Ainsi, il est possible d'observer deux composés **TP1** et **TP2** de masse quasi-identique (*m/z* = 529 uma), de formule élémentaire C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec des temps de rétention proches autour de 4,1 min. Ces composés ont été identifiés comme étant des dimères du dérivé aldéhyde du diclofénac dont la structure est présentée sur la figure suivante :

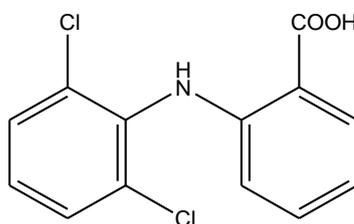
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.IV.17** : Structure proposée pour **TP1** et **TP2**

La présence de ces deux composés s'explique par la possibilité d'obtenir des dimères du dérivé aldéhyde relié par des liaisons chimiques impliquant des atomes différents. Leur formation implique par ailleurs la formation préalable du monomère et donc à une perte de la fonction acide et une oxydation à partir du composé de départ. La formation de ce composé est en accord avec les résultats décrits dans la littérature sur l'analyse des produits de transformation du diclofénac dans l'eau [6].

Le photoproduit **TP3** avec un temps de rétention de 6,7 min a comme formule élémentaire  $C_{13}H_{10}Cl_2NO_2$ , et son rapport  $m/z$  est égal à 282,0081. Cette masse correspond à une diminution de 14 Da par rapport à l'ion moléculaire de DCF soit une perte d'un atome de carbone et de deux atomes d'hydrogène. En considérant les ions fragments observés sur les spectres  $MS^2$ , il est possible de noter la perte de  $H_2O$  qui semble indiquer la présence d'une fonction acide carboxylique mais l'absence de la perte successive de CO qui implique l'obtention d'un cycle à 4 lors de la perte de l'eau. Ceci semble indiquer que la perte des atomes de carbone et d'hydrogène serait issue de la perte du  $CH_2$  de la chaîne latérale portant la fonction acide carboxylique. Par ailleurs, il est à souligner la présence des ions fragments résultants de la perte des atomes de chlore. De ce fait, la structure présentée en figure.IV.18 a été proposée pour le composé **TP3** :

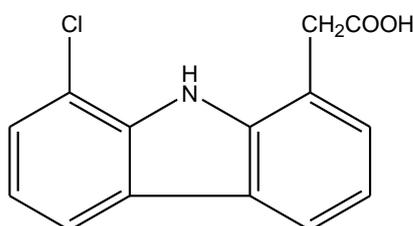


**Figure.IV.18** : Structure proposée pour **TP3**

Le photoproduit **TP4** avec un temps de rétention de 7,4 min a comme formule élémentaire  $C_{14}H_{11}ClNO_2$ , et son rapport  $m/z$  est égal à 260,0468. Cette masse

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

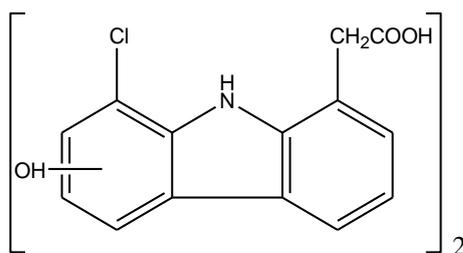
correspond à une diminution de 36 Da par rapport à l'ion moléculaire de DCF soit une perte d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène. En considérant les ions fragments observés sur les spectres MS<sup>2</sup>, il est possible de noter la perte de CO<sub>2</sub> (ion fragment de rapport  $m/z = 216,0378$  et de formule C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClN) qui semble indiquer la présence d'une fonction acide carboxylique sur **TP4**. Par ailleurs, il est à souligner la présence d'un seul ion fragment ( $m/z = 178,0643$  et de formule C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N) résultant de la perte successive de HCl qui relate la présence d'un seul atome de chlore sur cette molécule et donc la formation d'un cycle à 5 entre l'atome d'azote et les atomes de carbone adjacents présents sur les noyaux aromatiques. De ce fait, la structure présentée en figure.IV.19 a été proposée pour le composé **TP4** :



*Figure.IV.19: Structure proposée pour TP4*

Les 3 autres produits de transformation **TP5**, **TP6** et **TP7** sont des dimères de produits de transformation de diclofénac avec des rapports  $m/z$  respectivement égaux à 549,0593 ; 553,0488 et 591,0199. A partir de leur masse exacte, des formules élémentaires ont été déterminées. Pour **TP5**, de formule élémentaire C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, la présence de deux atomes d'oxygène supplémentaire et la perte de deux atomes de chlore par rapport à un dimère de diclofénac suggère que **TP5** correspond à un dimère de diclofénac hydroxylé et ayant subi une déchloration. De plus, la diminution du nombre d'atomes d'hydrogène (-4 par rapport à un dimère de diclofénac) est en faveur de la formation d'un cycle à 5 avec l'atome d'azote et les atomes de carbone adjacents. De ce fait, la structure présentée en figure.IV.20 a été proposée pour le composé **TP5** sachant que la position exacte de la fonction hydroxyle n'a pu être déterminée (à la fois sur lequel des noyaux aromatiques et sur lequel des atomes de carbone) :

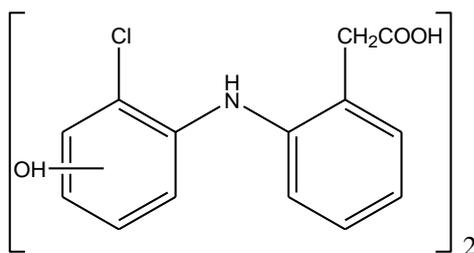
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.IV.20:** Structure proposée pour **TP5**

Il est à souligner que cette hypothèse structurale a été confirmée par la présence d'ions fragments en MS/MS. Les ions fragments à  $m/z = 531,053$  et  $505,0534$  et de formule élémentaire respective  $C_{28}H_{17}Cl_2N_2O_5$  et  $C_{27}H_{17}Cl_2N_2O_4$  correspondants à une perte de  $H_2O$  suivie d'une perte de  $CO_2$  valident la présence d'une fonction OH et acide carboxylique sur la structure de **TP5**.

Pour le produit de transformation **TP6**, de rapport  $m/z = 553,0488$  et de formule élémentaire  $C_{28}H_{23}Cl_2N_2O_6$ , la présence de deux atomes d'oxygène supplémentaire et la perte de deux atomes de chlore par rapport à un dimère de diclofénac suggère que **TP6** correspond à un dimère de diclofénac hydroxylé et ayant subi une déchloration. Par contre, compte-tenu du nombre d'atomes d'hydrogène, aucune cyclisation ne semble être présente sur cette molécule à la différence de **TP5**. De ce fait, la structure présentée en figure.IV.21 a été proposée pour le composé **TP6** sachant que la position exacte de la fonction hydroxyle n'a pu être déterminée :

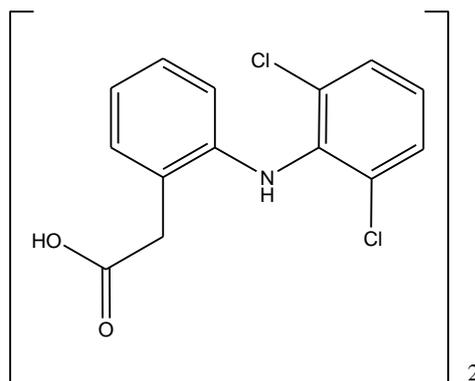


**Figure.IV.21 :** Structure proposée pour **TP6**

Tout comme pour **TP5**, il est à souligner que cette hypothèse structurale pour **TP6** a été confirmée par la présence d'ions fragments en MS/MS. Les ions fragments à  $m/z = 535,0367$  et  $509,0406$  correspondants à une perte de  $H_2O$  et de  $CO_2$  valident la présence d'une fonction OH et acide carboxylique sur la structure de **TP6**.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

Le composé **TP7** avec un rapport  $m/z = 591,0199$  et une formule élémentaire  $C_{28}H_{18}Cl_4N_2O_4$  correspond à un dimère du diclofénac de formule élémentaire  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$  (Figure IV.22). Cette hypothèse a notamment été validé par les ions fragments observés en MS/MS en particulier ceux à 573,4002 ; 545,012 et 510,0451 qui correspondent à la perte successive de  $H_2O$ , de CO et de Cl comme dans le cas de la fragmentation du diclofénac.

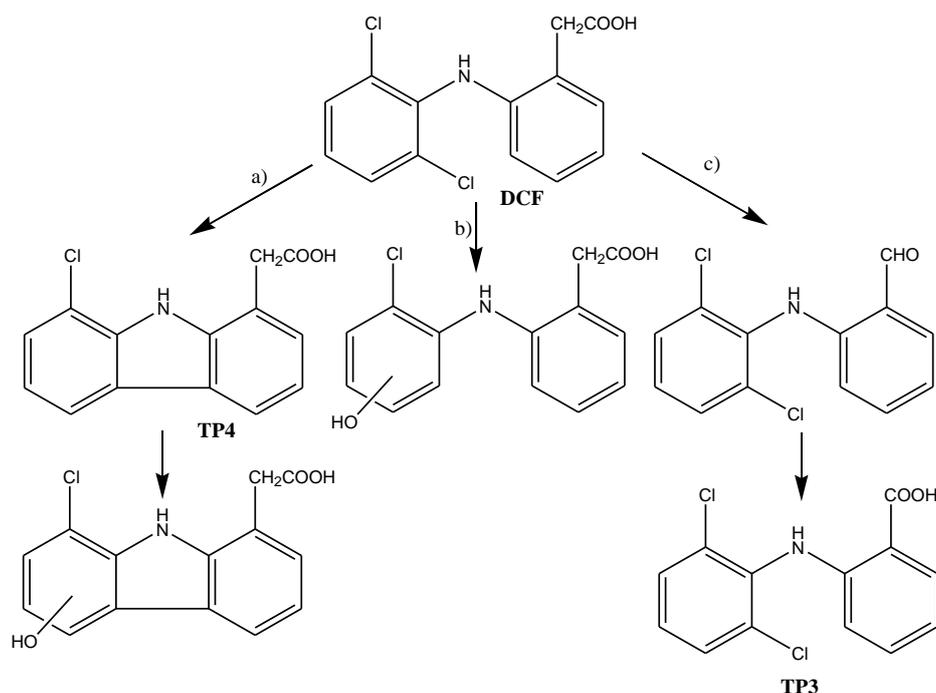


*Figure.IV.22 : Structure proposée pour TP7*

### *IV.1.3.5. Mécanisme réactionnel*

D'après les produits de transformation identifiés par LC-MS/MS, plusieurs voies de transformation du diclofénac peuvent être envisagées. Ce mécanisme est décrit sur la figure.IV.23 suivante.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.IV.23** : Mécanisme de transformation du diclofénac en présence du système  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  sous irradiation solaire simulée.

Trois voies primaires de transformation ont été mises en évidence la déchloration conduisant à la cyclisation (voie a), la déchloration avec hydroxylation (voie b) et la décarboxylation de la chaîne latérale du diclofénac suivie d'une oxydation (voie c). Il est à souligner que ces produits subissent des réactions secondaires d'oxydation mais surtout des réactions de dimérisation probablement favorisées du fait du système fer-sulfate ou encore du fait des concentrations importantes de diclofénac. En effet, seuls les produits **TP3** et **TP4** ont été détectés sous forme de monomères et bien que les autres produits n'aient pas été détectés leur formation initiale sous forme de monomères est plus qu'envisageable avant dimérisation. Enfin, il est à noter que certains produits de transformation obtenus au cours de cette étude ont été décrits dans le cas de processus de photolyse de DCF et que les réactions observées avec le système fer-persulfate sont en accord avec celles décrites dans la littérature pour d'autres composés organiques [6].

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

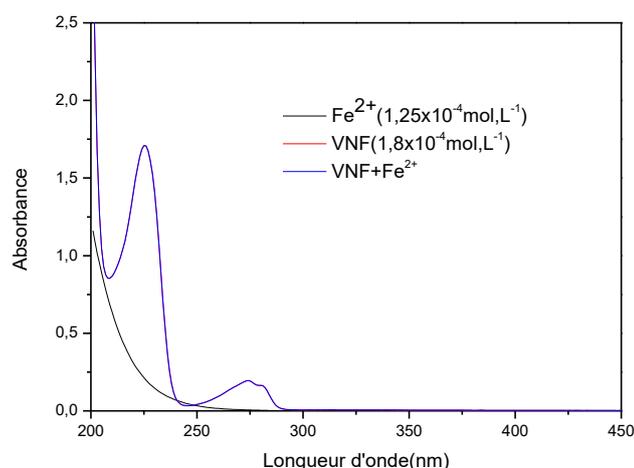
### IV.2. Phototransformation de la venlafaxine

La dégradation de la venlafaxine par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  a été étudiée à pH proche de 3 car, contrairement au diclofénac, la venlafaxine est stable et ne forme pas de complexe avec le fer. De plus, selon la spéciation du fer ferreux, l'espèce prédominante est le  $\text{Fe}^{2+}$  et est la seule espèce soluble [7].

#### IV.2.1. Par le processus $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

##### IV.2.1.1. Comparaison des spectres UV/Visible à $t=0$

La comparaison des spectres d'absorption UV-Visible de la venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), du fer ferreux ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et celui du mélange contenant les mêmes concentrations est nécessaire avant de commencer les irradiations. Le pH des solutions a été ajusté à une valeur proche de 3 et les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.



**Figure.IV.24:** Spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,2$ .

Selon les résultats présentés sur la figure.IV.24, la somme des spectres UV/Visible de la venlafaxine et celui du fer(II) correspond en tout point à celui du mélange des deux espèces dans les mêmes conditions. Ceci implique qu'aucune réaction de complexation entre les deux espèces n'a eu lieu à  $t=0$ .

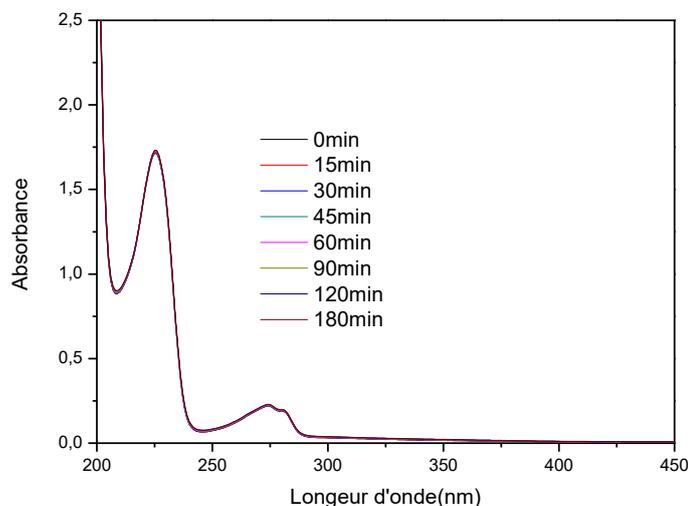
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

### IV.2.1.2. Oxydation à l'obscurité

Il est important d'étudier la réactivité de  $\text{Fe}^{2+}$  sur la venlafaxine à l'obscurité. Pour cela, plusieurs expériences ont été réalisées en présence de différentes concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4}$ ,  $6,25 \times 10^{-5}$  et  $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec une concentration initiale en VNF égale à  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et ceci, à température ambiante et à pH proche de 3. L'évolution thermique des mélanges a été suivie par des analyses en spectrophotométrie UV-Visible et par chromatographie liquide.

#### a. Etude spectrophotométrique

L'évolution de la concentration de la venlafaxine obtenue par spectrophotométrie UV-Visible en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est présentée sur la figure IV.25. D'après les résultats obtenus, aucune modification n'a été observée au niveau du spectre surtout au niveau des bandes caractéristiques de la venlafaxine (225 et 274nm). Ceci semble indiquer que le mélange VNF/ $\text{Fe}^{2+}$  est stable sur cette échelle de temps et dans nos conditions opératoires.



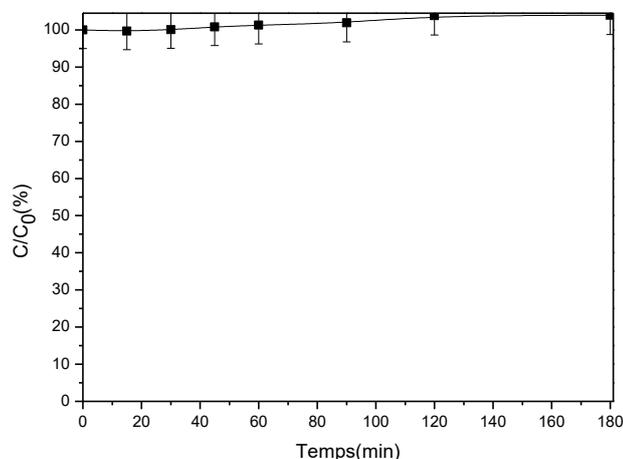
**Figure.IV.25:** Evolution à l'obscurité des spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,2$ .

#### b. Etude analytique

Les résultats obtenus par spectrophotométrie UV-Visible ont été confirmés par la chromatographie liquide (figure.IV.28). Les résultats montrent que la concentration

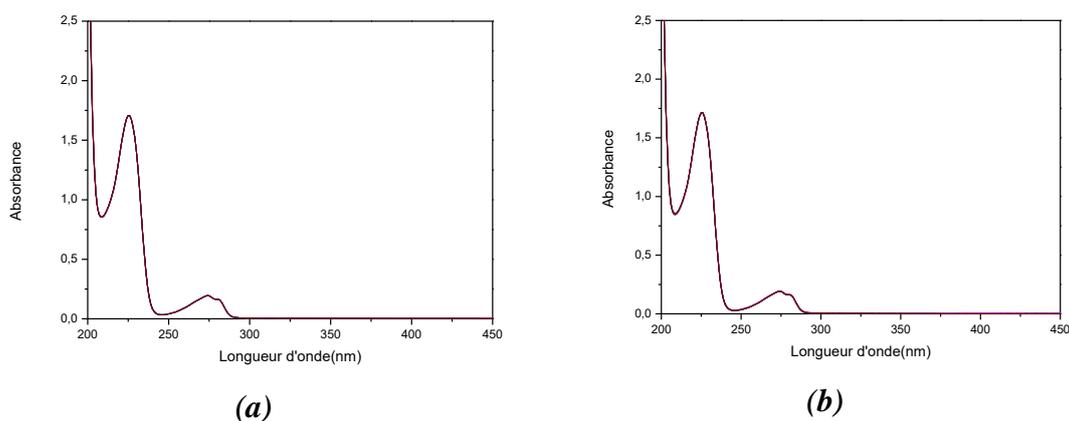
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

de la venlafaxine est stable pendant 3heures de contact, ce qui écarte l'hypothèse de réaction d'oxydoréduction et/ou complexation entre les deux molécules.



**Figure.IV.26:** Evolution à l'obscurité de la concentration de venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,2$ .

Les figures.IV.27 (a) et (b) présentent l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible des solutions de venlafaxine contenant des concentrations respectives de  $\text{Fe}^{2+}$  égales à  $6,25 \times 10^{-5}$  et  $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Aucune modification au niveau des spectres n'a été constatée, ce qui confirme la stabilité des mélanges durant 3heures de contact et dans nos conditions expérimentales.



**Figure.IV.27:** Evolution à l'obscurité des spectres d'absorption UV-Visible des solutions de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{Fe}^{2+}$ : (a)  $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (b)  $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=2,9-3,1$

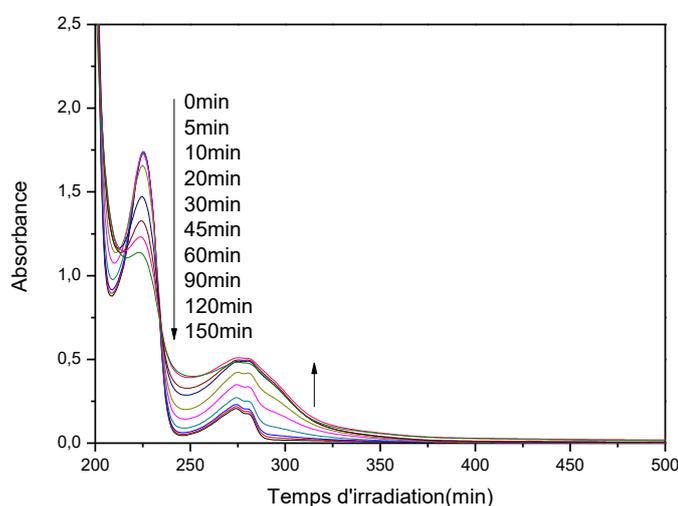
## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

### IV.2.1.3. Oxydation sous irradiation

Une approche similaire à celle décrite à l'obscurité a été mise en œuvre sous irradiation lumineuse. L'oxydation de la venlafaxine par le fer ferreux en présence de la lumière solaire simulée a été suivie par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible pour une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  égale à  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et par chromatographie liquide aux trois concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  envisagées.

#### a. Etude spectrophotométrique

Lorsqu'une solution aérée de venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) contenant  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  est irradiée, nous remarquons une diminution de la bande la plus intense de la venlafaxine située à 225nm (figure.IV.28), ce qui indique donc clairement que la lumière émise par la lampe utilisée est capable de dégrader la venlafaxine. A l'inverse, nous observons une augmentation appréciable de la bande d'absorption caractéristique de la venlafaxine (située à 274 nm) et une augmentation moins importante à grandes longueurs d'onde (entre 240 et 370nm). Ces modifications spectrales sont probablement attribuables à la formation des produits de transformation de la venlafaxine qui absorbent dans ce domaine.

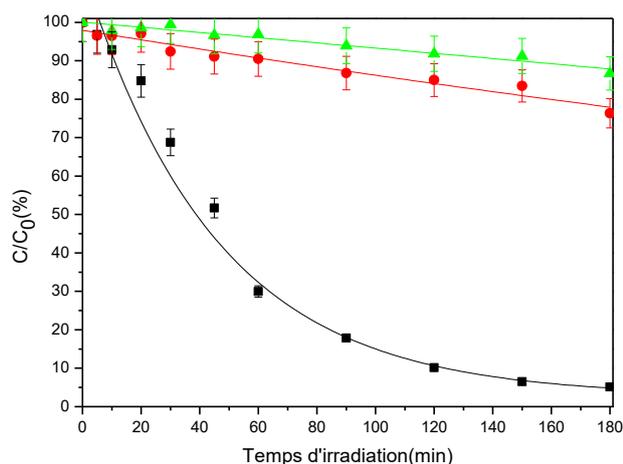


**Figure.IV.28:** Evolution sous irradiation des spectres d'absorption UV-Visible de VNF( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{Fe}^{2+}$ ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,4$ .

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

### *b. Etude analytique*

Pour quantifier l'efficacité du système  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  à dégrader la venlafaxine, les solutions irradiées, contenant initialement VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{Fe}^{2+}$  à différentes concentrations, ont été injectées en chromatographie liquide après plusieurs temps d'irradiation. Les cinétiques de disparition de la venlafaxine sont présentées sur la figure.IV.29.



**Figure.IV.29:** Cinétiques de disparition de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de la lumière et  $\text{Fe}^{2+}$ : (■)  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , (●)  $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▲)  $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=2,9-3,3$ .

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité du procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  croît avec la dose de  $\text{Fe}^{2+}$  introduite dans le milieu comme cela est présenté dans le tableau.IV.6. Lors de la dégradation de la venlafaxine en présence de faibles quantités de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le milieu, un maximum de 22% de disparition du composé de départ a été obtenu pour une quantité de fer ferreux égale à  $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  après 180 minutes d'irradiation. Cependant, on remarque une amélioration appréciable de la vitesse initiale de disparition de la venlafaxine ainsi que le taux de disparition grâce à l'introduction d'une quantité plus importante de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans le milieu. En effet, dans ces conditions, 95% de disparition sont observés après 180 minutes d'irradiation et la vitesse initiale de dégradation est égale à  $1,44 \times 10^{-6} \text{ M.min}^{-1}$  (le temps de demi-vie est estimé à 40 minutes). Il est à noter que la constante de vitesse de réaction des radicaux hydroxyles avec la venlafaxine est égale à  $8,15 \times 10^9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [8], ce qui rend le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  très efficace pour la dégradation de la venlafaxine.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

D'après ces premiers résultats, l'introduction d'une quantité suffisante de  $Fe^{2+}$  dans le milieu et en présence de la lumière augmente la vitesse de production des radicaux hydroxyles (partie élucidation des mécanismes primaires pour le DCF), donc aussi la vitesse de décomposition de la venlafaxine.

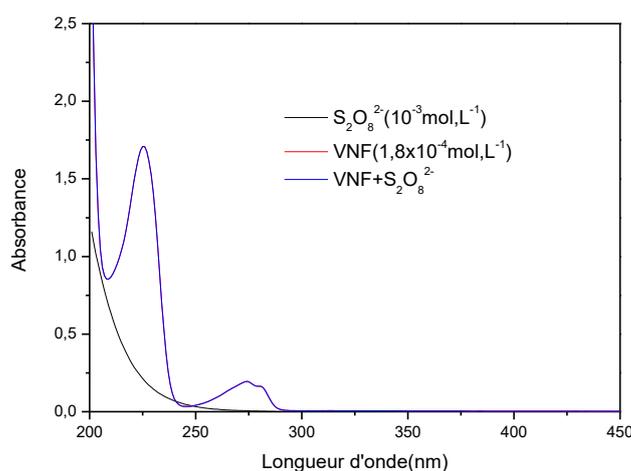
**Tableau.IV.6:** Vitesse initiale de dégradation de VNF en présence de  $Fe^{2+}$

	$[Fe^{2+}] \times 10^5 \text{ mol.L}^{-1}$		
	12,5	6,25	3,125
Vitesse initiale ( $10^6 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	14,4	7,2	1,2
Temps de demi-vie (min)	42	-	-
% de disparition après 180 min d'irradiation	85	22	13

### IV.2.2. Par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$

#### IV.2.2.1. Comparaison des spectres d'absorption UV/Visible à $t=0$

Comme pour le fer ferreux, dans un premier lieu nous nous sommes intéressés à comparer la somme des spectres d'absorption UV-Visible de la venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et celui des ions persulfate ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) avec celui du mélange contenant les mêmes concentrations à  $t=0$ , à température ambiante et à pH proche de 3 (figure.IV.30).



**Figure.IV.30:** Comparaison des spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), de  $S_2O_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $pH=3,2$

## **Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV**

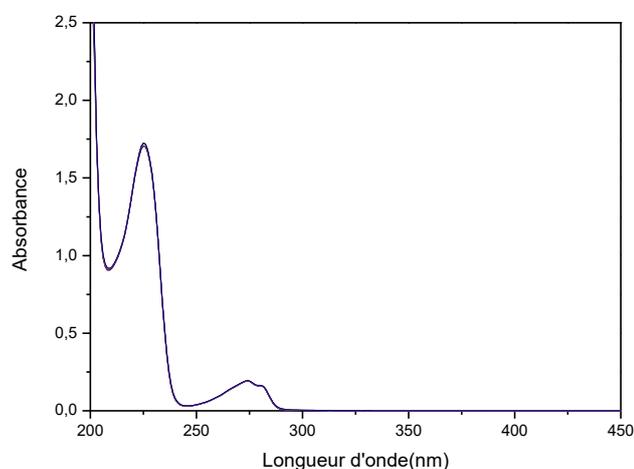
Les résultats obtenus montrent que la somme des spectres d'absorption UV-Visible de la venlafaxine et des ions persulfate correspond à celui du mélange des deux espèces aux mêmes concentrations. Ceci indique qu'à  $t=0$ , aucune réaction de complexation n'est possible entre la venlafaxine et les ions  $S_2O_8^{2-}$  dans nos conditions expérimentales.

### **IV.2.2.2. Oxydation par $S_2O_8^{2-}$ à l'obscurité**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement de la venlafaxine en présence des ions persulfate à l'abri de la lumière. Pour cela, des suivis de l'évolution de la concentration de la venlafaxine à l'obscurité ont été effectués sur des mélanges contenant  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de VNF et différentes concentrations de persulfates ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

#### **a. Etude spectrophotométrique**

L'évolution d'une solution aqueuse de venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) contenant  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de persulfates à un pH ajusté à 3 et à température ambiante ( $22^\circ\text{C}$ ), a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible (figure.IV.31).



**Figure.IV.31:** Evolution de spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de VNF( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à l'obscurité en présence de  $S_2O_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,1$ .

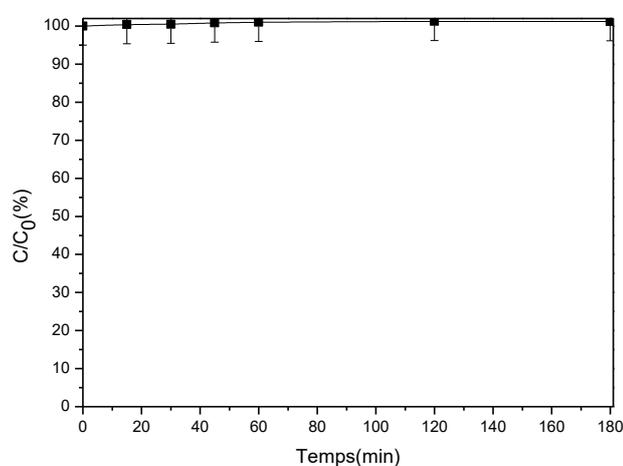
D'après ces résultats, aucune modification de l'allure du spectre UV-Visible n'a été observée ce qui indique, par conséquent, que dans nos conditions opératoires aucune

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

réaction chimique n'a eu lieu sur cet intervalle de temps et que le mélange est stable durant 3 heures de contact dans nos conditions expérimentales.

### *b. Etude analytique*

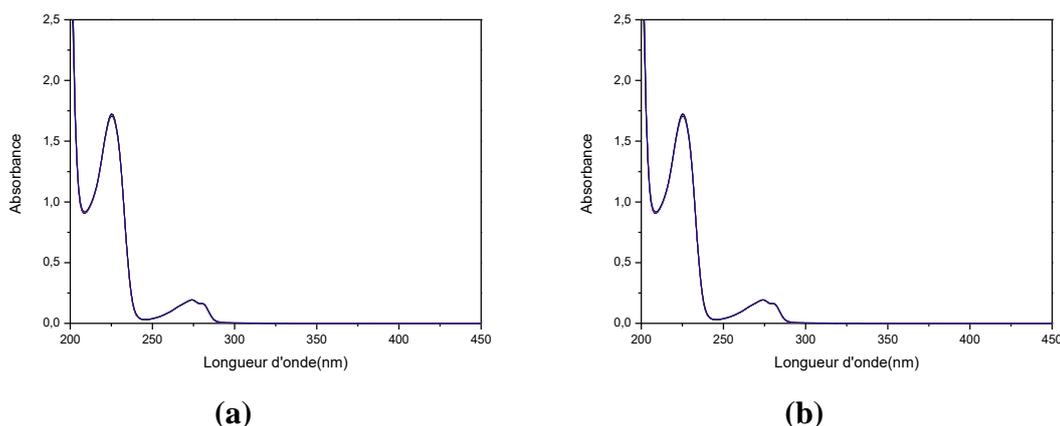
Les résultats obtenus par spectrophotométrie UV-Visible ont été confirmés par chromatographie liquide (figure.IV.32). D'après ces résultats, la concentration de la venlafaxine reste constante durant 3 heures, ce qui implique qu'à l'obscurité aucune réaction de complexation et/ou d'oxydoréduction ne peut se produire sur cette échelle de temps et dans nos conditions expérimentales.



**Figure.IV.32:** Evolution de la concentration d'une solution de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à l'obscurité en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,1$

L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de la venlafaxine en présence de concentrations plus faibles en ions persulfate ( $5 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été également vérifiée. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures.IV.33(a) et (b) respectivement.

## *Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV*



**Figure.IV.33:** Evolution à l'obscurité des spectres d'absorption UV-Visible des solutions de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  : (a)  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , (b)  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=2,9-3,2$

Les résultats obtenus en présence de concentration plus faibles en ion persulfate ( $5 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ne montrent aucune modification au niveau des spectres d'absorption UV-Visible de la venlafaxine présente initialement à  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante et à pH aux alentours de 3. Ceci confirme l'absence des réactions d'oxydoréduction et / ou de complexation entre la venlafaxine et les ions persulfate.

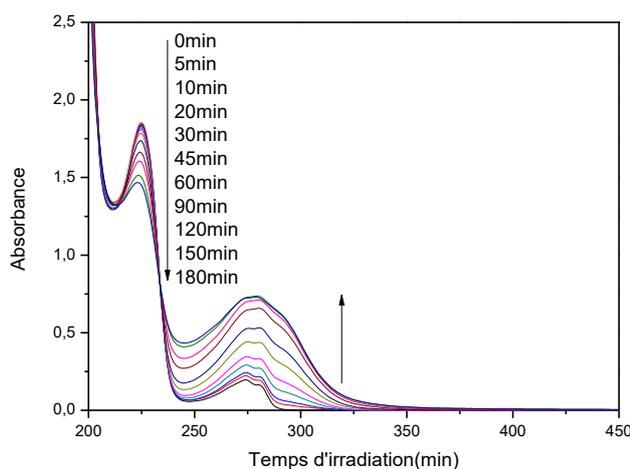
### **IV.2.2.3. Oxydation sous irradiation**

L'oxydation de la venlafaxine par les ions persulfate en présence de la lumière solaire simulée a été étudiée en appliquant la même démarche expérimentale décrite précédemment. La disparition de la venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence des ions persulfate sous irradiation solaire simulée a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible pour une concentration en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  égale à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , et en chromatographie liquide en présence de trois concentrations de persulfates ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  et  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) à un pH ajusté à 3.

#### **a. Etude spectrophotométrique**

L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de la venlafaxine en présence des ions persulfate ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) activés par la lumière est présentée sur la figure ci-dessous.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



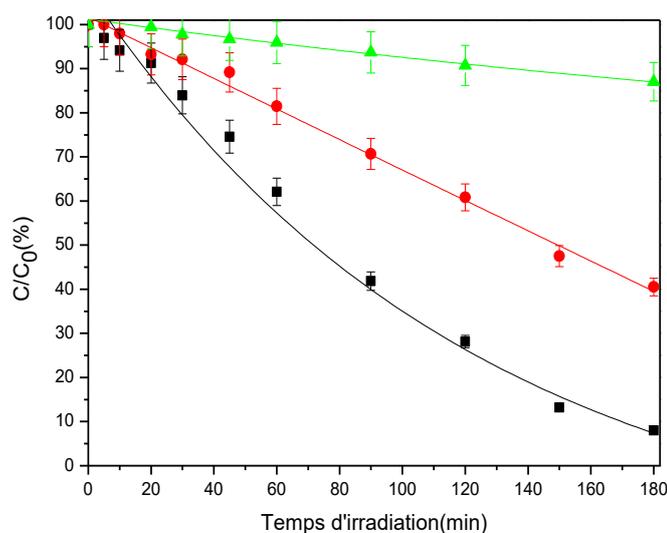
**Figure.IV.34:** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous irradiation,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3,1$ .

Après irradiation, l'évolution du spectre d'absorption UV-Visible de la venlafaxine montre une augmentation progressive de la bande située à 274 nm caractéristique de la venlafaxine avec une diminution de l'intensité de sa bande située à 225 nm, ce qui confirme la modification de la constitution du mélange notamment la transformation du composé pharmaceutique.

### ***b. Etude analytique***

La figure.IV.35 illustre les résultats obtenus pour différentes concentrations initiales en ions persulfate, concentrations comprises entre  $1,25 \times 10^{-4}$  et  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'allure des cinétiques de disparition reste la même en passant d'une concentration à une autre.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.IV.35:** Cinétiques de disparition de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sous irradiation en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  : (■)  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (●)  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▲)  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Les courbes de la figure.IV.35 font apparaître clairement que la dégradation du produit pharmaceutique prend un temps de disparition d'autant plus faible que la concentration initiale en ions persulfate est élevée. Cette observation est traduite par les vitesses initiales calculées et les temps de demi-vie présentés dans le tableau.IV.7. En effet, on note une amélioration appréciable de la vitesse initiale de dégradation de la venlafaxine en présence d'une quantité plus élevée d'ions persulfate sous irradiation lumineuse. Il est à noter que pour une concentration de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  égale à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , la vitesse initiale de dégradation est 3 fois plus importante que celle obtenue en présence de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  à  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ainsi, le temps de demi-vie qui est estimé à 70 minutes pour une concentration en persulfates égale à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  est quasiment multiplié par 2 (150 min) pour une concentration 2 fois plus faible en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Cette augmentation de  $t_{1/2}$  témoigne de la difficulté d'éliminer la venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de faibles quantités de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Ces résultats étaient attendus car l'augmentation de la concentration des ions persulfates, qui est synonyme de l'augmentation des entités qui peuvent être excités, augmente le nombre de photons absorbés et par conséquent une production plus importante des radicaux sulfates et hydroxyles dans le milieu (selon les réactions (I-8)-(I-10) cf. synthèse bibliographique) qui entraînent la dégradation du polluant pharmaceutique.

## **Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV**

**Tableau.IV.7:** Vitesse initiale de dégradation en présence de  $S_2O_8^{2-}$  sous irradiation.

	$[S_2O_8^{2-}] \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$		
	1,25	5	10
Vitesse initiale ( $10^7 \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	1,8	5,4	14,4
Temps de demi-vie (min)	-	150	70
% de disparition après 120min d'irradiation	12	60	90

### **IV.2.3. Par le procédé $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$**

Comme il a été montré dans les deux parties précédentes, la présence des ions persulfate et du fer ferreux dans le milieu sous irradiation lumineuse est efficace pour dégrader la venlafaxine. Cependant, il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la vitesse et le taux de dégradation des polluants peuvent être améliorés en combinant le fer ferreux avec les ions persulfates en présence de la lumière ( $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$ ) [9].

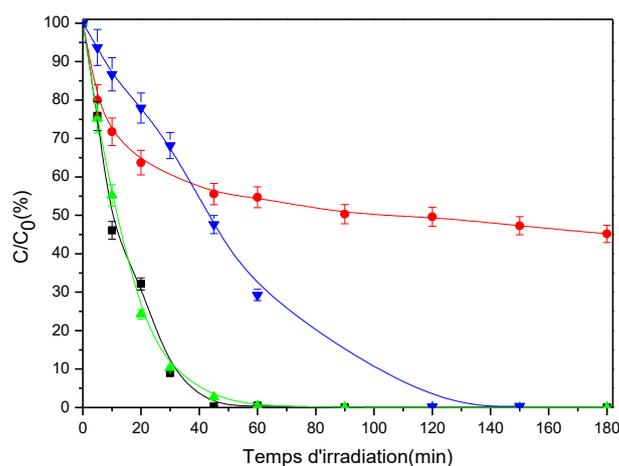
#### **IV.2.3.1. Oxydation à l'obscurité**

Avant d'étudier l'efficacité du procédé  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$  à dégrader la venlafaxine, nous avons dans un premier temps, testé la réactivité de la combinaison  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  sur la dégradation de la venlafaxine à l'obscurité. Pour cela, nous avons préparé des solutions de venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) contenant une concentration fixe en ions persulfate ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et différentes concentrations en fer ferreux:  $1,25 \times 10^{-4}$ ,  $6,25 \times 10^{-5}$  et  $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , ces concentrations correspondant respectivement à des rapports  $[Fe^{2+}]/[S_2O_8^{2-}]$  : 1/8, 1/16 et 1/32 et pour le rapport 1/1 les concentrations de  $Fe^{2+}$  et  $S_2O_8^{2-}$  ont été fixées à  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les réactions de disparition de la venlafaxine ont été réalisées à température ambiante et à un pH proche de 3. La concentration de la venlafaxine a été déterminée par chromatographie liquide, aucune modification de la concentration du composé n'a été obtenue quel que soit le rapport ce qui confirme qu'aucune réaction d'oxydo-réduction n'a eu lieu.

#### **IV.2.3.2. Oxydation sous irradiation**

Des essais de photo-oxydation ont été réalisés sur une solution de venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en se plaçant dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie précédente mais en présence de la lumière.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV



**Figure.IV.36:** Cinétiques de transformation de la venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de la lumière par le procédé ( $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ ) : (●) 1/1, (■) 1/8, (▲) 1/16, (▼) 1/32,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $pH=2,9-3,2$ .

La figure.IV.36 présente les résultats obtenus après 180 minutes d'irradiation et dans le tableau.IV.8 sont rassemblés les vitesses initiales de disparition de VNF, les temps de demi-vies ainsi que le pourcentage de disparition après 180 min d'irradiation. A partir de ces résultats, l'introduction d'une faible quantité de fer (II) ( $3,125 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans le milieu est capable d'éliminer toute la venlafaxine présente initialement à  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  après 120 minutes d'irradiation, avec une vitesse initiale de disparition comparable à celles obtenues avec les rapports 1/16 et 1/32. Le même taux de disparition est obtenu avec les rapports (1/8 et 1/16) mais avec des temps de demi-vie qui sont beaucoup plus faibles (10 minutes).

Ainsi pour un rapport égal à 1, la vitesse initiale de disparition est 4 fois moins importante que celles obtenues avec les rapports 1/16 et 1/32. Dans ce cas, le taux de disparition de la venlafaxine atteint un maximum de 55% après 150 minutes d'irradiation. Ceci peut être attribué à la quantité importante des radicaux sulfates et hydroxyles dans le milieu qui conduit à des réactions de recombinaison (réaction I-20 cf synthèse bibliographique) ce qui peut limiter l'efficacité du système.

## Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV

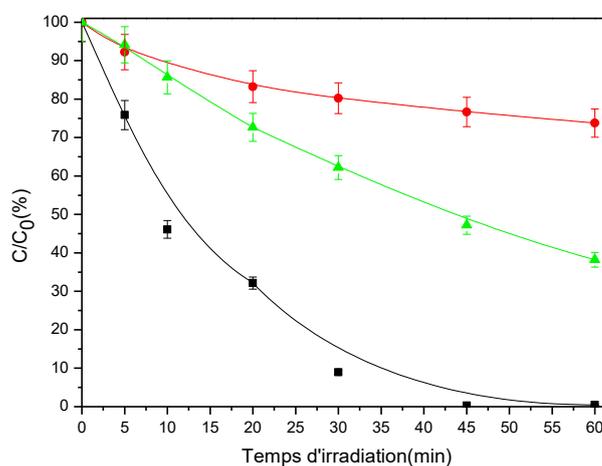
**Tableau.IV.8:** Vitesse initiale de dégradation de VNF en présence de  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$

	Rapport $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$			
	1/8	1/16	1/32	1/1
Vitesse initiale ( $10^6 \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	9	9	7,2	2,16
Temps de demi-vie (min)	45	10	10	90
% de disparition après 180 min d'irradiation	100	100	100	55

A partir des résultats obtenus nous pouvons déduire que, dans nos conditions opératoires, les concentrations optimales en ions persulfate et en fer ferreux pour dégrader la venlafaxine ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) correspondent respectivement à  $10^{-3}$  et  $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### **IV.2.3.3. Elucidation des mécanismes primaires**

La détermination des espèces radicalaires responsables de la dégradation de la venlafaxine par le procédé  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$  a été effectuée en introduisant dans le milieu réactionnel le tert-butanol (6%, v/v) et l'isopropanol (2%, v/v). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.



**Figure.IV.37:** Cinétiques de disparition de VNF ( $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  (1/8) : (●) 2%IPA, (▲) 6%TBOH, (■) sans piège,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $pH = 3,1$  sous irradiation.

## **Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV**

Comme on le voit sur la figure.IV.39, la présence des alcools ralentit considérablement la réaction de dégradation de la venlafaxine dans le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  aux premiers instants sous irradiation mais aussi pour des plus longs temps d'exposition. Ceci se traduit par la diminution significative de la vitesse initiale, d'un facteur 2,5 en présence du ter-butanol et de 2 en présence de l'isopropanol. Ce résultat implique que les radicaux sulfates et hydroxyles sont responsables de la totalité de la dégradation de la venlafaxine par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  dans les premiers instants car la vitesse initiale sans piège est égale à la somme des deux vitesses. Pour des temps plus longs, on peut constater que IPA inhibe davantage la dégradation de VNF avec un pourcentage de disparition après 60 min sous irradiation 4 fois moins important qu'en absence de piège. En parallèle, TBOH inhibe partiellement la dégradation de VNF sur cette même échelle de temps. Ces résultats montrent que pour de longs temps d'irradiation, les radicaux hydroxyles semblent être les espèces prépondérantes dans la transformation de VNF, au détriment des radicaux sulfates.

**Tableau.IV.9:** Vitesse initiale de dégradation de VNF en présence des pièges chimiques

	Sans piège	IPA (2%)	TBOH (6%)
Vitesse initiale ( $10^6 \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$ )	9	3,24	2,88
% de disparition après 60 min d'irradiation	100	25	61

### **IV.2.3.4. Détermination des produits de transformation**

La détection et l'identification des produits de transformation de la venlafaxine par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  ont été effectuées sous les mêmes conditions décrites dans le chapitre partie expérimentale. Pour un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  correspondant à 1/8 et mêmes pour les autres rapports, les produits de transformation de la venlafaxine issus du processus  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en présence de la lumière sont les mêmes que ceux obtenus avec le processus  $\text{BiOCl}/\text{UV}$  mais avec des quantités et des proportions différentes.

## *Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV*

### *Conclusion*

D'après l'ensemble des résultats, l'élimination des polluants pharmaceutiques étudiés dans le milieu aqueux en phase homogène par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  est très efficace.

En effet pour le diclofénac, l'étude du comportement du composé avec le  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  seuls a montré que les mélanges sont stables pendant trois heures. Cependant, la combinaison de ces deux espèces et pour un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  égal à 1/1 a montré une diminution de la concentration initiale du composé de 30%. Sous irradiation solaire simulée, pour les procédés  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ , nous avons pu montrer que quel que soit la concentration initiale de ces deux espèces on obtient une dégradation importante du composé après trois heures d'irradiation. Les meilleurs taux de disparition ont été obtenus pour des concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  égale à  $12,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (80% après 180 minutes d'irradiations) et 50% pour une concentration de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  qui égale à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'ajout progressif des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à une solution contenant le diclofénac et les ions persulfates a montré que la dégradation de ce composé est plus importante pour un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  égal à 1/1 en comparaison avec les études réalisées en présence de chaque espèce seule, cette amélioration se traduit par l'augmentation de la vitesse initiale de disparition (environ deux fois). Dans ce système, il a été montré que les espèces radicalaires responsables de la dégradation du diclofénac sont les radicaux sulfates, par la suite des radicaux hydroxyles issus de la réaction des radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) avec  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont impliqués. Par ailleurs, les photoproduits identifiés ont permis de déterminer les différentes voies de dégradation du diclofénac par le procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ . Trois voies de transformation sont possibles : une cyclisation après une déchloration du diclofénac, une déchloration avec une cyclisation et une décarboxylation de la chaîne latérale suivie d'une oxydation.

Dans le cas de la venlafaxine, les essais à l'obscurité ont montré que les mélanges sont stables et aucune modification au niveau des spectres d'absorption UV-Visible de la venlafaxine n'a été observée. Sous irradiation, des taux de disparition de la venlafaxine similaires ont été obtenus en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $12,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (85 et 90% respectivement) avec une vitesse initiale de disparition plus importante en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  (environ 100 fois).

## *Photooxydation par le procédé Fe(II)/Persulfate/UV*

L'activation des ions persulfates par le fer ferreux et la lumière a donné des résultats très encourageants. Plusieurs rapports  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ont été utilisés, la disparition totale du composé est obtenue pour des rapports correspondant à 1/8, 1/16 et 1/32. L'efficacité de tel système dans l'élimination de la venlafaxine présente dans le milieu aqueux correspond au rapport 1/8 avec une vitesse initiale de dégradation égale à  $9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ .

A l'issue de ces travaux, on peut donc conclure que le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  est promettant pour l'élimination efficace et rapide de ces composés dans la dépollution des eaux usées.

**Références bibliographiques**

- [1] Y. F. Rao, L. Qu, H. Yang, et W. Chu, « Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, p. 23-32, mars 2014.
- [2] B. M. Souza, M. W. C. Dezotti, R. A. R. Boaventura, et V. J. P. Vilar, « Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions », *Chem. Eng. J.*, vol. 256, p. 448-457, nov. 2014.
- [3] I. M. Kenawi, « Density functional theory assessment of the thermal degradation of diclofenac and its calcium and iron complexes », *J. Mol. Struct.*, vol. 754, n° 1-3, p. 61-70, nov. 2005.
- [4] M.-J. Galmier, B. Bouchon, J.-C. Madelmont, F. Mercier, F. Pilotaz, et C. Lartigue, « Identification of degradation products of diclofenac by electrospray ion trap mass spectrometry », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 38, n° 4, p. 790-796, juill. 2005.
- [5] O. S. Keen, E. M. Thurman, I. Ferrer, A. D. Dotson, et K. G. Linden, « Dimer formation during UV photolysis of diclofenac », *Chemosphere*, vol. 93, n° 9, p. 1948-1956, nov. 2013.
- [6] A. Agüera, L. A. Pérez Estrada, I. Ferrer, E. M. Thurman, S. Malato, et A. R. Fernández-Alba, « Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight », *J. Mass Spectrom.*, vol. 40, n° 7, p. 908-915, juill. 2005.
- [7] P. Salgado, V. Melin, D. Contreras, Y. Moreno, et H. D. Mansilla, « Fenton reaction driven by iron ligands », *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 58, n° 4, p. 2096-2101, 2013.
- [8] H. Santoke, W. Song, W. J. Cooper, et B. M. Peake, « Advanced oxidation treatment and photochemical fate of selected antidepressant pharmaceuticals in solutions of Suwannee River humic acid », *J. Hazard. Mater.*, vol. 217-218, p. 382-390, mai 2012.
- [9] J. M. Monteagudo, A. Durán, R. González, et A. J. Expósito, « In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe<sup>2+</sup> ions, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176-177, p. 120-129, oct. 2015.

## ***Conclusion générale***

Au cours de ce travail, la dégradation de trois molécules pharmaceutiques de familles différentes: la carbamazépine (antiepileptique), le diclofénac (anti-inflammatoire) et la venlafaxine (antidépresseur) par des processus photochimiques en phase homogène et hétérogène en milieu aqueux a été réalisée.

Dans un premier temps, l'étude de la dégradation directe des polluants sélectionnés a montré que la carbamazépine et la venlafaxine sont stables photochimiquement contrairement au diclofénac qui se dégrade à 35% après 180 minutes d'irradiation en utilisant une lumière solaire simulée.

Nous avons pu montrer aussi l'efficacité des oxychlorures de bismuth pour l'élimination des composés pharmaceutiques en absence ou en présence de la lumière. Néanmoins, cette réactivité s'est révélée dépendante du composé organique et de l'oxychlorure de bismuth utilisé.

En effet, pour le diclofénac, une réaction importante d'adsorption a été mise en évidence quel que soit l'oxychlorure de bismuth utilisé à la différence des autres composés pharmaceutiques pour lesquels aucune adsorption significative n'a été détectée dans nos conditions expérimentales. Ce phénomène important a été mesuré sur les différents oxychlorures de bismuth et il a été possible de déterminer des pourcentages d'adsorption dépendants du type de support : pour BiOCl 70%, et pour les composites d'oxychlorures de bismuth environ 90%. Ainsi, il a été montré que l'adsorption de DCF suivait une isotherme de type Langmuir avec  $C_{\max}$  égale à 4,17 mg.g<sup>-1</sup> et  $K_L$  égale à 0,08 mg.L<sup>-1</sup>.

D'un point de vue de leurs propriétés photocatalytiques, nous avons pu montrer que dans tous les cas, c'est-à-dire quel que soit le photocatalyseur et le produit pharmaceutique, une dégradation très importante voire totale du composé de départ a été obtenue en présence de la lumière solaire simulée. Néanmoins, pour la carbamazépine avec le système BiOCl/AgCl/UV, un taux de dégradation presque total a été observé au bout de 3 h, alors que les autres systèmes se sont avérés moins efficaces. Dans ce système, il a été montré que AgCl contribue fortement à la diminution de la recombinaison électron-trou en plus de l'absorption de la lumière et que les trous positifs étaient les espèces initialement responsables de la dégradation de

CBZ. La disparition totale de la venlafaxine a été obtenue en présence du système BiOCl/UV après 30 minutes d'irradiation avec la participation majoritaire des radicaux superoxydes.

Par ailleurs, l'identification des produits de transformations de la carbamazépine par le procédé BiOCl/AgCl/UV nous a permis de déterminer les différentes voies de transformation. Durant ce procédé, cette molécule peut subir des réactions d'hydroxylation, des réactions d'époxydation, de contraction de cycle et d'hydroxylation sur un noyau aromatique.

Pour la venlafaxine, les analyses de photoproduits ont permis de mettre en évidence la formation d'un dérivé hydroxylé, de la desméthylvenlafaxine (ODV) et des produits issus de l'oxydation d'un groupement CH<sub>3</sub> de la fonction éther.

Dans le contexte d'une approche de faisabilité sur des eaux naturelles, des essais sur la dégradation de CBZ et VNF dans une eau de rivière, respectivement en présence de BiOCl/AgCl et de BiOCl, ont montré que ces composés étaient totalement éliminés. Malgré des échelles différentes de temps (30 et 300 min pour CBZ et VNF) mais surtout des concentrations beaucoup plus importante (jusqu'à 100000 fois supérieure à celles mesurées dans l'environnement), ce travail laisse présager de l'efficacité de tels systèmes dans l'élimination totale et rapide de ces composés et leur application dans le traitement d'eaux usées.

En phase homogène, le procédé S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>/UV a montré une efficacité très importante dans la dégradation de diclofénac et de la venlafaxine. Le processus s'est avéré très dépendant de la concentration de fer(II) et des ions persulfate. Cette efficacité se traduit par l'augmentation de la vitesse initiale de dégradation, les meilleurs taux de dégradation de diclofénac et de la venlafaxine ont été obtenus pour des rapports molaires Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> correspondant respectivement à 1/1 et 1/16. L'introduction de pièges ou sondes chimiques dans le milieu réactionnel nous a permis de déterminer les espèces radicalaires responsables de la dégradation. La dégradation initiale du diclofénac est liée principalement aux radicaux sulfates et qu'ensuite les radicaux hydroxyles issus de la réaction des radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) avec H<sub>2</sub>O et OH<sup>-</sup> sont impliqués, alors que la dégradation de la venlafaxine se fait principalement par les radicaux hydroxyles.

Sept produits de transformation de diclofénac ont été identifiés, ces produits sont majoritairement des dimères avec une formation de deux produits monomères. Trois voies primaires ont été mises en évidence : une déchloration suivie d'une cyclisation, une déchloration avec une hydroxylation et une décarboxylation de la chaîne latérale du diclofénac suivie d'une oxydation.

Dans le cas de la venlafaxine, les mêmes produits de transformation identifiés dans la dégradation par les oxychlorures de bismuth sous l'irradiation solaire simulée ont été détectés mais avec des concentrations et des proportions différentes.

Les composés pharmaceutiques (carbamazépine, diclofenac, venlafaxine...) sont classés comme des contaminants environnementaux émergents et suscitent une attention croissante du fait de leur effet néfaste sur la santé humaine et sur l'écosystème. Ils sont présents désormais dans les eaux de surface, les eaux souterraines, voire les eaux de consommation à des concentrations non négligeables. Sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que les procédés d'oxydation avancée étudiés en présence de la lumière solaire simulée peuvent constituer des techniques intéressantes pour la dépollution des eaux contaminées par les micropolluants organiques ciblés.

## Résumé

Ce travail est une contribution à l'élimination de trois composés pharmaceutiques de familles thérapeutiques différentes : la carbamazépine (antiépileptique), le diclofénac (anti-inflammatoire) et la venlafaxine (antidépresseur) par voie photochimique en milieu aqueux et en phase homogène et hétérogène sous irradiation solaire simulée.

Au cours de cette étude, nous avons étudié la dégradation du diclofénac et de la venlafaxine en milieu homogène en présence des ions persulfates activés par le fer (II) et la lumière. Les résultats obtenus nous ont permis de déduire une efficacité très importante du système  $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$  à dégrader ces molécules en milieu aqueux. La disparition complète de la venlafaxine est obtenue après 45 minutes d'irradiation pour un rapport molaire  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  égal à 1/16. Dans le cas du diclofénac, le taux de disparition est de 86% pour un rapport égal à 1/1 après 180 minutes d'irradiation.

En phase hétérogène, la disparition des trois molécules a été réalisée dans des suspensions aqueuses contenant des oxychlorures de bismuth simple et dopé avec du chlorure d'argent (BiOCl/AgCl) et du molybdate de bismuth (BiOCl/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>). Les trois types de BiOCl ont montré une efficacité très élevée d'adsorption dans le cas du diclofénac (environ 4,17 mg adsorbée par g de BiOCl). Par contre, dans le cas des deux autres composés l'adsorption s'est avérée négligeable. L'action de la lumière sur les trois systèmes précédents montre une efficacité de dégradation de polluants pharmaceutiques. Les performances photocatalytiques du système BiOCl/AgCl sont meilleures dans le cas de la carbamazépine par contre avec la venlafaxine la réaction est très efficace en présence de BiOCl

Des réactions d'hydroxylation, d'époxydation et de contraction du cycle sont observées en présence de la carbamazépine alors que la dégradation de la venlafaxine conduit à des dérivés hydroxylés, de la desméthylvenlafaxine (ODV) et des produits d'oxydation du groupement CH<sub>3</sub> de la fonction éther.

L'utilisation des oxychlorures de bismuth en présence de la lumière solaire simulée dans la dégradation de la carbamazépine et de la venlafaxine présents dans l'eau naturelle a montré une efficacité très importante, ce qui laisse présager l'utilisation de tels systèmes dans le traitement des eaux usées.

**Mots clés:** Photocatalyse – Oxychlorures de bismuth – Ions persulfates - Carbamazépine – Venlafaxine - Diclofénac

## Abstract

This work is a contribution to the elimination of three pharmaceutical compounds from different therapeutic classes: carbamazepine (anti-epileptic), diclofenac (anti-inflammatory) and venlafaxine (anti-depressor) by photochemical pathways in homogeneous and heterogeneous aqueous environment under simulated sunlight.

In this study, we investigated the degradation of diclofenac and venlafaxine in homogeneous medium in the presence of persulfate ion activated by ferrous iron and light. The results have enabled us to deduce a very important efficiency of  $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$  system to degrade these molecules in aqueous media. The complete disappearance of venlafaxine is reached after 45 minutes of irradiation and for a molar ratio  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  equal to 1/16 and a death rate of 86% in the case of diclofenac for a ratio of 1/1 after 180 minutes of irradiation.

In heterogeneous phase, the disappearance of three molecules was performed in aqueous suspensions containing the single bismuth oxychloride and doped with silver chloride ( $BiOCl/AgCl$ ) and bismuth molybdates ( $BiOCl/Bi_2MoO_6$ ). The three types of  $BiOCl$  showed a very high adsorption efficiency in the case of diclofenac (about 4.17 mg adsorbed per g of  $BiOCl$ ). However, the adsorption of the other two compounds revealed to be negligible. The results of the photocatalytic degradation have shown very clearly that bismuth oxychlorides contribute greatly to the elimination of selected pharmaceutical pollutants. In the case of carbamazepine, the best rate of disappearance is obtained in the presence of  $BiOCl/AgCl$ , while venlafaxine degrades very quickly in the presence of  $BiOCl$ .

Identification of carbamazepine transformation products were used to determine the main routes of transformations such as hydroxylation reactions, epoxidation ring contraction and hydroxylation on the aromatic ring. For venlafaxine, formation of hydroxylated derivatives, desmethylvenlafaxine (ODV) and products resulting from the oxidation of a  $CH_3$  group of ether function were observed.

The use of bismuth oxychlorides in the presence of the simulated sunlight in the degradation of carbamazepine and venlafaxine detected in natural waters showed a very high efficiency, which suggests the use of such systems in the treatment of wastewaters.

**Keyword:** Photocatalysis – Bismuth oxychlorides – Persulfates ions - Carbamazepine – Venlafaxine - Diclofenac

## ملخص

يساهم هذا العمل في التفكيك الضوئي لثلاث مركبات صيدلانية من عائلات مختلفة: كاربامازيبين (مضاد اكتئاب)، ديكلوفيناك (مضاد للالتهابات) و الفينلافاكسين (مضاد الصرع)، في وسط متجانس وغير متجانس تحت أشعة ضوئية مشابهة للأشعة الشمسية.

في هذه الدراسة، تناولنا تدهور ديكلوفيناك والفينلافاكسين في وسط متجانس في وجود أيونات بيرسلفات المنشطة بواسطة الحديد الثنائي والضوء. وقد مكنتنا النتائج أن نستنتج فعالية الجملة  $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$  لتفكيك هذه الجزيئات في الأوساط المائية. يتم الحصول على اختفاء كامل للفينلافاكسين بعد 45 دقيقة من أجل النسبة  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  تساوي 1/16. أما في حالة ديكلوفيناك، كانت نسبة اختفائه تساوي 86٪ من أجل نسبة  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  تساوي 1/1 هذا بعد 180 دقيقة من الإشعاع.

في الوسط غير المتجانس، تم إجراء اختفاء الجزيئات الثلاثة في معلقات مائية تحتوي على أكسيد كلورير البزموت سواء كان بسيط أو منشط بواسطة كلوريد الفضة ( $BiOCl/AgCl$ ) أو وموليدات البزموت ( $BiOCl / Bi_2MoO_6$ ). أظهرت الأنواع الثلاثة من  $BiOCl$  فعالية ادمصاص عالية جدا في حالة ديكلوفيناك (ادمصاص حوالي 4.17 ملغ لكل غرام من  $BiOCl$ ) بينما في حالة المركبين الآخرين يكون الادمصاص مهملاً. تأثير الضوء على الجمل السابقة يظهر فعالية كبيرة لتفكيك الملوثات الصيدلانية الثلاثة. اذن الفعالية الضوئية المحفزة للجملة  $BiOCl/AgCl$  هي أفضل في حالة كاربامازيبين بينما في حالة الفينلافاكسين تكون النتائج أفضل في وجود  $BiOCl$  غير المنشط.

لوحظت تفاعلات تشكيل مشتقات هيدروكسيلية، تفاعلات ابوأكسدة و تفاعلات تصغير الحلقة في حالة الكاربامازيبين في حين أنه في حالة تفكك الفينلافاكسين نستطيع تعيين المشتقات الهيدروكسيلية، بلا ميثيل فينلافاكسين ( $ODV$ ) و مركبات أكسدة المجموعة  $CH_3$  لوظيفة الايثر

أظهر استخدام أكسيد كلورير البزموت في وجود الاشعاع الضوئي لتفاعل تفكيك الكاربامازيبين والفينلافاكسين المتواجدة في المياه الطبيعية فعالية عالية مما يسمح باستعمال هذه التقنية وتنفوق في مجال معالجة مياه الصرف الصحي

الكلمات المفتاحية:

التحفيز الضوئي، أكسيد كلورير البزموت، بيرسلفات، كاربامازيبين، فينلافاكسين، ديكلوفيناك