

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

UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

Comportement d'un oxyhydroxyde de Fe(III) vis-à-vis d'un produit pharmaceutique en solution aqueuse en présence de lumières naturelle et simulée

PAR

Benacherine Mohamed el Mehdi

Devant Le Jury :

Président : R. ZOUAGHI	Pr. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur : N. DEBBACHE	Pr. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur : O. HAMD AOUI	Pr. Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur : A. KACEM CHAOUCH	M.C.A Université Salah Bounider Constantine 3

Soutenu le 03. 07. 2017

A mes parents,

A, ma Famille qui m'ont soutenu.

A, mes amis qui m'ont encouragé.

Remerciements

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine.

*Je commence par remercier Mes parents Mme **Halima Tabtachi** et Mr **Rachide Benacherine**, qui ont été d'un amour et d'une générosité inouïe à mon égard. Je les remercie pour les opportunités qu'ils m'ont données pour avancer personnellement et professionnellement. Je rends grâce pour la chance que j'ai eu de les avoir eus comme parents.*

*Mes remerciements les plus distingués s'adressent à ma directrice de thèse Mme **Debbache Nadra**, professeur au département de chimie, qui a dirigé ce travail. Tout au long de ce parcours j'ai pu apprécier sa rigueur, sa compétence, son aide précieuse, sa patience et j'ai pu ainsi profiter de ses connaissances et de ses conseils. Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude et ma reconnaissance.*

*Je tiens à remercier **Sehili Taher** directeurs du Laboratoire des sciences et technologies de l'environnement de Constantine, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir permis que les portes me soient toujours ouvertes pour réaliser ce travail de thèse.*

*Je remercie aussi Mme. **Zouaghi Razika**, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine, de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de soutenance. Qu'elle veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect. J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr **Hamdaoui Oualid**. Professeur de l'université Badji Mokhtar Annaba et Mme **Kacem Chaouch Akila** maître de conférences de l'université Constantine 3 qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'examiner ma thèse.*

*Je voudrai également remercier tous les membres des laboratoires **LSTE** ainsi que mes amis **S. Bedjeber, C. Derabli, M. Boudjadar**, pour leur amitié, gentillesse et soutien moral. Qu'il me soit permis de remercier **Damache Djohra** pour toute l'aide et le soutien qu'elle m'a apporté. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

Abréviations et symboles

AMX	Amoxicilline
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
C₀	Concentration initiale du substrat
DCO	Demande chimique en oxygène
DRX	Diffraction des rayons X
E⁰	Potentiel standard d'oxydo-réduction
e⁻	Electron
EDAX	Analyse dispersive en énergie des rayons X
Eq	Equation
eV	electron-volt
GOE	Goethite
h⁺	Trou positif
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
IR	Spectroscopie Infrarouge
k	Constante de vitesse
L	Ligant
Log K_{ow}	Coefficient de partage octanol/eau
LSTE	Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement
OXA	Acide oxalique
POA	Procédés d'oxydation avancée
pKa	Constante d'acidité
PZC	Point de Charge Zéro
R²	Coefficients de détermination
STEP	Station d'épuration des Eaux Usées
t	Temps
ua	Unité Arbitraire
UV	Ultra-violet
	Longueur d'onde
11	Coefficients d'extinction molaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1 Généralités sur les produits pharmaceutiques	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Les différentes classes thérapeutiques.....	3
I.1.3 Consommation mondiale	5
I.1.4 Présence dans l'environnement.....	5
I.1.5 Origine dans l'environnement.....	6
I.1.6 Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement	8
I.1.7 Devenir dans les stations d'épuration.....	9
I.1.8 Risques liés à la présence de résidus de médicaments dans l'environnement	10
I.1.9 Evaluation du risque environnemental des produits pharmaceutiques	11
I.1.9.1 La procédure européenne (EMEA)	12
I.1.9.2 La procédure américaine (FDA)	12
I.1.10 Réglementation et législation.....	12
I.1.11 Procédés de traitement des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques	13
I.1.11.1 Procédés physico-chimiques	13
I.1.11.2 Les procédés biologiques	14
I.2 Généralités sur le polluant étudié.....	15
I.2.1 Présentation de la molécule.....	15
I.2.2 Historique.....	15
I.2.3 Consommation mondiale	15
I.2.4 Mécanismes d'action antibactérienne	16
I.2.5 Présence dans l'environnement.....	16
I.2.6 Toxicité	17
I.2.7 Résistance des bactéries à l'amoxicilline	18
I.2.8 Elimination de l'amoxicilline des eaux	19
- Elimination par adsorption.....	19
- Elimination par Ozonation	19
- Elimination par Biodégradation	19
- Elimination par Hydrolyse	19
I.3 Procédés d'oxydation avancée	20
I.3.1 Procédés d'oxydation en phase homogène.....	21
I.3.1.1 La photolyse directe	21

I.3.1.2	Système H ₂ O ₂ -UV	22
I.3.1.3	Photolyse de l'ozone	22
I.3.1.4	Procédé de Fenton	23
I.3.1.5	Procédé photo-Fenton	23
I.3.1.6	Les sels de Fe(III).....	24
I.3.1.7	Les complexes organiques de Fe(III).....	24
I.3.2	Procédés d'oxydation en phase hétérogène.....	25
I.3.2.1	La photocatalyse par les semi-conducteurs	25
I.3.2.2	Procédé Fenton hétérogène (Like-Fenton).....	26
I.3.2.3	Procédé photo-Fenton hétérogène (Like photo-Fenton)	28
-	Système oxyde de fer/ H ₂ O ₂ /UV	28
-	Système oxyde de Fer /acide carboxylique/UV	29
I.4	Les Photocatalyseurs.....	30
I.4.1	Le dioxyde de titane TiO ₂	30
I.4.2	Les Oxydes de fer.....	30
I.4.2.1	Photoactivité des oxydes de fer.....	31
I.4.2.2	Dissolution des oxydes de Fer.....	32
I.5	Principaux radicaux intervenant dans les procédés d'oxydation avancée.....	34
I.5.1	Le radical hydroxyle (·OH)	34
I.5.2	Le radical hydroperoxyde et superoxyde (HO ₂ ·/ O ₂ ·).....	34
I.5.3	Le radical Carbonate CO ₃ · ⁻	35
I.5.4	Le radical sulfate SO ₄ · ⁻	36
I.6	Elimination de l'amoxicilline par les POA	36
I.7	Mécanismes de dégradation de AMX par les radicaux hydroxyle.....	37
I.8	Références.....	40
II.	TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	54
II.1.	Réactifs et solvants	54
II.2.	Préparation des solutions	54
II.3.	Dispositifs d'irradiation	55
II.3.1	Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm.....	55
II.3.2	Irradiation en lumière polychromatique à 365 nm.....	56
II.3.3	Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm.....	57
II.3.4	Irradiation en lumière solaire.....	58
II.4.	Méthodes d'analyses.....	59
II.4.1	Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	59
II.4.2.	Spectroscopie d'absorption UV-Visible :	61

II.4.3. Méthode de dosage chimique	62
- Dosage du Fe(II)	62
- Dosage de peroxyde d'hydrogène	63
- Dosage des radicaux hydroxyle	64
- Suivi de la minéralisation.....	65
II.5. Synthèse de la Goethite	66
II.6. Méthodes de caractérisation.....	68
- Diffraction des rayons X : spectre de poudre.....	68
- Spectroscopie infrarouge :.....	68
- Microanalyse (EDX).....	68
- Détermination du Point de charge nulle.....	68
- Caractérisation par Spectroscopie RMN.....	69
II.7. Démarche expérimentale	69
II.8. References.....	70
CHAPITRE III : Caractérisation de la Goethite et l'Amoxicilline.....	73
III.1 Propriétés physico-chimiques de l'Amoxicilline	73
III.2 Caractérisation de l'Amoxicilline.....	73
III.2.1 Caractérisation par Spectroscopie RMN	73
III.2.2 Caractérisation par spectroscopie IR	74
III.2.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	76
III.2.4 Comportement de l'amoxicilline en fonction du pH	76
III.2.5 Caractérisation par HPLC.....	78
III.3 Stabilité thermique de l'amoxicilline	79
III.4 Caractérisation de la Goethite	82
III.4.1 Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX)	82
III.4.2 Spectroscopie EDX	84
III.4.3 Spectroscopie infrarouge	85
III.4.4 Détermination du Point de charge nulle	86
III.5 Comportement de la Goethite en solution aqueuse	86
III.6 Conclusion.....	88
III.7 References	88
CHAPITRE IV: ETUDE DES MÉLANGES EN ABSENCE DE LUMIERE.....	91
IV.1.1 Etude du comportement thermique du système AMX-GOE.....	91
IV.1.2 Influence du pH sur la réaction thermique	93
IV.1.3 Dosage du Fe (II).....	94
IV.2 Etude du système AMX-GOE-H ₂ O ₂	95

IV.2.1 Spectre UV-Visible de l'H ₂ O ₂	95
IV.2.2 Etude thermique du système AMX -H ₂ O ₂	96
IV.2.3 Etude thermique du système AMX-GOE-H ₂ O ₂	97
IV.2.3.1 Effet du pH.....	98
IV.2.3.2 Evolution de H ₂ O ₂ dans le mélange	99
IV.2.3.3 Formation du Fer(II).....	100
IV.2.3.4 Effet de la concentration de H ₂ O ₂	101
IV.3 Etude du comportement de système AMX-GOE-Acide Carboxylique	101
IV.3.1 Spectre des acides carboxyliques	102
IV.3.2 Etude du système AMX-GOE-acide carboxylique	102
IV.3.3 Etude du système AMX-OXA	103
IV.3.4 Etude du système AMX-GOE-OXA.....	104
IV.4 Conclusion.....	105
IV.5 References.....	106
CHAPITRE V : PHOTODEGRADATION DE L'AMOXICILLINE	108
V.1 Phototransformation directe de l'amoxicilline	108
V.1.1 Photolyse à 365 nm.....	108
V.1.2 Photolyse à 365 nm polychromatique.....	109
V.1.3 Photolyse à 254 nm.....	110
V.2 Photodégradation de AMX induite par la Goethite ($\lambda = 365\text{nm}$).....	112
V.2.1 Dosage de Fe (II)	114
V.2.2 Contribution du processus thermique au cours de la réaction photochimique	115
V.2.3 Étude paramétrique.....	116
V.2.3.1 Influence du pH	116
V.2.3.2 Influence de la concentration de la Goethite	117
V.2.3.3 Influence de la concentration de AMX.....	117
V.2.3.4 Influence de la nature de la lumière.....	118
V.2.4 Etude mécanistique.....	119
V.2.4.1 Mise en évidence de la contribution des radicaux Hydroxyle $\cdot\text{OH}$	119
V.2.4.2 Mise en évidence du radical $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$	120
V.2.4.3 Influence de l'oxygène	121
V.2.4.4 Mécanisme réactionnel et discussion.....	122
V.2.5 Etude de la minéralisation	123
V.3 Activation du système AMX-GOE par le peroxyde d'hydrogène	123
V.3.1 Etude photochimique du système AMX-GOE-H ₂ O ₂	124
V.3.2 Étude paramétrique.....	126

V.3.2.1 Influence du pH	126
V.3.2.2 Influence de la concentration initiale de H ₂ O ₂	128
V.3.2.3 Influence de la concentration de AMX.....	129
V.3.3 Etude mécanistique du système AMX-GOE-H ₂ O ₂ -UV	130
V.3.3.1 Mise en évidence de la contribution des radicaux Hydroxyle [•] OH	130
V.3.3.2 Mise en évidence de la contribution des radicaux O ₂ ^{-•} /HO ₂ [•]	131
V.3.4 Etude de la minéralisation	132
V.3.5 Stabilité du catalyseur.....	132
V.4 Activation du système AMX-GOE-UV par l'acide oxalique.....	133
V.4.1 Etude du système AMX-OXA-UV.....	134
V.4.2 Etude photochimique de système AMX-GOE-OXA.....	135
V.4.2.1 Formation du Fe(II)	137
V.4.2.2 Evolution du pH au cours de la réaction photochimique.....	137
V.4.2.3 Formation du peroxyde d'hydrogène.....	138
V.4.3 Etude paramétrique.....	139
V.4.3.1 Influence du pH	139
V.4.3.2 Influence de la concentration de l'acide oxalique	140
V.4.3.3 Influence de la concentration initiale de l'amoxicilline.....	142
V.4.4 Étude mécanistique.....	144
V.4.4.1 Effet du tertiobutanol.....	144
V.4.4.2 Effet du chloroforme	145
V.4.4.3 Effet de la concentration en oxygène.....	146
V.4.5 Etude de la minéralisation	147
V.4.6 Stabilité de la Goethite dans le système AMX-GOE-OXA.....	148
V.4.7 Comparaison avec d'autres acides carboxyliques	149
V.5 Conclusion.....	150
V.6 Reference.....	152
CHAPITRE IV : PROJECTION DANS L'ENVIRONNEMENT.....	155
VI.1 Photolyse de l'amoxicilline en lumière solaire	155
VI.2 Photodégradation de l'amoxicilline induite par la Goethite en lumière solaire	156
VI.3 Etude du système AMX-GOE-H ₂ O ₂ en lumière solaire.....	156
VI.4 Etude du système AMX-GOE-OXA en lumière solaire	157
VI.5 Conclusions	159
VI.6 Reference.....	159
CONCLUSION GENERALE.....	161

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Suite à l'utilisation intensive des produits pharmaceutiques, ces substances biologiquement actives sont souvent partiellement métabolisées et rejetées continuellement dans les eaux usées. Leur accumulation dans l'environnement constitue une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes. Les antibiotiques particulièrement, posent de sérieux problèmes environnementaux liés à leur toxicité élevée et la possibilité de création de résistance de certaines bactéries potentiellement pathogènes.

A l'échelle mondiale, le traitement des eaux usées constitue une priorité de la santé publique. Des recherches récentes ont confirmé que les méthodes classiques utilisées dans les stations d'épurations conventionnelles et qui sont basées sur la biodégradation et l'adsorption demeurent inefficaces vis-à-vis de l'élimination complète des produits pharmaceutique. Face à cela, des méthodes innovantes ont été mises en œuvre, capables de dégrader et voire même aboutir à la minéralisation des produits organiques récalcitrants ; ce sont les procédés d'oxydation avancée POA. Leur principe est basé sur la génération de radicaux très réactifs vis-à-vis des composés organiques. Parmi les POA, la réaction de Fenton est la plus étudiée puisqu'elle présente l'avantage d'être économique et facile à réaliser. C'est un procédé mettant en jeu le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide comme le décrit la réaction:



Le radical hydroxyle formé ayant un pouvoir oxydant ($E^0=2,73$ eV) supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 , est l'acteur principal de la dégradation de polluant par voie photochimique.

Mais du point de vue pratique cette méthode présente des limitations à savoir le pH du milieu ainsi que la formation des boues difficilement séparables. Pour surmonter ces inconvénients des systèmes hétérogènes basés sur l'application des oxydes de Fe (III) ont été développés. Ces derniers absorbent la lumière jusqu'à 600 nm et la plupart d'entre eux ont des propriétés de semi-conducteur et pouvant se comporter comme des photocatalyseurs. Leurs principaux avantages dans le processus de photo-Fenton hétérogène reposent sur leur faible coût ainsi qu'une disponibilité abondante et pouvant être particulièrement utilisés à des pH compatibles avec l'environnement.

Depuis l'année 2000, le laboratoire des sciences et technologies de l'environnement de l'université de Constantine a travaillé sur la dégradation des polluants organiques tels que les

pesticides, les dérivés phénoliques, les colorants et les détergents. La dégradation des produits pharmaceutiques a été profondément étudiée par notre équipe de recherche dirigée par Pr. Debbache Nadra. C'est dans cet objectif et perspective que s'inscrit notre travail de recherche et qui consiste à démontrer la capacité d'un oxyhydroxyde de Fe (III) (la Goethite) à induire la dégradation de l'amoxicilline (AMX) (un antibiotique de la famille des pénicillines) sous irradiation UV à 365 nm et solaire en présence du peroxyde d'hydrogène ou de l'acide oxalique.

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

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

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus, dont la première partie décrit les caractéristiques physicochimiques de l'AMX et la GOE ainsi leur stabilité en solution aqueuse quand elles vieillissent à température ambiante et à l'obscurité. Lors de la mise en mélange des différents constituants, plusieurs systèmes (AMX-GOE, AMX-GOE-H₂O₂, AMX-GOE-Acides carboxyliques) ont été élaborés au cours de ce travail et le suivi de leur évolution en absence d'irradiation (appelée aussi évolution thermique) semblait être une étape préalable.

La troisième partie a été consacrée à l'étude de la photodégradation de l'AMX par photolyse puis par photocatalyse en présence de la GOE où les paramètres importants qui gouvernent ce type de réaction ont été optimisés. Les systèmes combinés tels AMX-GOE-H₂O₂ et AMX-GOE-acide carboxylique ont également été étudiés pour activer les systèmes précédents. L'effet des différents paramètres opératoires a été aussi abordé. Enfin la dernière partie de ce mémoire a été consacrée à l'étude de la dégradation de l'AMX photo-induite par la GOE en présence de lumière naturelle pour vérifier la faisabilité de tels systèmes dans l'environnement en utilisant le soleil comme source de lumière. Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette thèse.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur les produits pharmaceutiques

I.1.1 Définition

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

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

Les médicaments existent sous plusieurs formes (comprimé, ampoule, suppositoire, pommade ou sirop). Ils peuvent être administrés par plusieurs voies (orale, injection, voie rectale ou cutanée). Certains médicaments nécessitent une prescription médicale pour être délivrés, notamment en raison de leurs effets secondaires, de leur toxicité ou de leurs propriétés additives [1].

I.1.2 Les différentes classes thérapeutiques

Actuellement il existe un très grand nombre de molécules pharmaceutiques. Le dictionnaire Vidal répertorie plus de 5000 médicaments à usage humain. Ils peuvent être classés selon différents critères comme leur catégorie thérapeutique, leur mode d'action et leur structure chimique.

Pour la classification, selon la catégorie thérapeutique, on distingue généralement: les antibiotiques (des antimicrobiens ayant une activité bactéricide), les analgésiques (qui traitent la douleur), les antidépresseurs (agissant contre la dépression), les stéroïdes (des hormones) etc.. [1].

Cependant, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante et précise l'ensemble des médicaments. Pour cela, un système hétérogène de classes qui regroupe divers types des classifications est indispensable. En fait, la classification la plus répandue est la classification ATC (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) subdivisée en groupes et sous-groupes a l'avantage d'être internationale [2]. Le tableau (I.1) regroupe quelque classes thérapeutiques de médicaments

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques des médicaments [2]

Groupe	Sous-groupe	Exemples
Antibiotique	Pénicilline	Amoxicilline Ampicilline Oxacilline
	Céphalosporine	Cefalexine Cefexime Cefaclor
	Quinolone	Ciprofloxacine Norfloxacine Ofloxacin
	Sulfonamide	Sulfamétazine sulfaméthizole
Cardio-Vasculaire	β -bloquants	Atenolol Bisoprolol Carazolo
	Inhibiteur classique	Amlodipine Nifédipine
Système nerveux	Antiépileptiques	Carbamazépine
	analgésiques	Codéine Tramadol
Système gastro-intestinale	Antiacide	Omeprazole Ranitidine
	Antispasmodique	Phloroglucinol
Urologie-Néphrologie	Diurétique	Spirolactone Indapamide
pneumologie	Bronchodilatateurs	Salbutamole Terbutaline
	Antitussif	Oxoméazine prométhazine
Gynécologie-Obstétrique	Estrogène	Estradiol
	Endométriose	Chlormadinone

I.1.3 Consommation mondiale

Les pays industrialisés sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques, l'Amérique du Nord, le Japon et l'Europe qui constituent 15% de la population mondiale représentent environ 80% du marché [2].

Au niveau mondial, le marché du médicament humain est en croissance régulière. En terme de chiffre d'affaire, le marché mondial en 2014 a atteint 981,1 milliards de dollars américain (US\$) pour les médicaments humains et 23,9 (US\$) pour les médicaments vétérinaires [2].

Les médicaments les plus vendus sont relatifs à l'appareil cardio-vasculaire avec 74,2 US\$ en 2010 et le système nerveux central, puis l'appareil digestif, les maladies respiratoires et enfin les antibiotiques avec 29 milliards US\$ [2].

- Le marché algérien des produits pharmaceutiques

Le marché national de l'industrie des médicaments représentait 170 milliard de dinars (1,450 milliard d'euros) en 2009. Il est largement dominé par des groupes étrangers où la consommation est estimée à près de 40 à 45 euros par habitant avec 326 laboratoires, 55 producteurs, 133 importateurs, 95 vendeurs en gros et 9000 pharmacies [3].

I.1.4 Présence dans l'environnement

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

Depuis le premier rapport sur la présence des produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et les eaux de surface publiés par Hignite et Azarnoff en 1977 [4], montrant la présence d'acide salicylique et d'acide clofibrique dans les eaux d'une station d'épuration de Kansas City. Plusieurs publications ont révélé la détection des produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$ dans diverses matrices environnementales.

Dans un premier temps, les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à ce que un lien a été fait entre l'œstradiol et ses effets sur la féminisation de la population des poissons [5].

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

Tableau I.2 : présence des médicaments dans les eaux superficielles

Group thérapeutique	Médicaments	Concentrations ($\mu\text{g/L}$)	Références
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole	0,05 – 0,239	[6]
	Triméthoprim	0,013 – 0,3	[7]
	Erythromycine	0,1 – 1,7	[8]
Anti inflammatoires	Ibuprofène	0,08-0,22	[9]
	Diclofénac	0,002-0,069	[10]
	Kétoprofène	0,01-0,07	[9]
Analgésiques	Paracétamol	0,11	[8]
	Codéine	0,2-1,0	[7]
antidépresseur	Fluoxétine	0,012	[7]
Bêta bloquants	Propranolol	0,01-0,215	[6]
Anxiolytique	Diazépam	0,06	[11]

I.1.5 Origine dans l'environnement

Selon le rapport de l'Académie Nationale Française de Pharmacie (2008) [12], les principales sources des produits pharmaceutiques dans l'environnement peuvent être distinguées en deux types:

- 1) Les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, représentant la voie principale de contamination. On retrouve:
 - L'excrétion des médicaments consommés par l'homme et les animaux sous forme inchangée ou sous forme de métabolite par voie urinaire ou digestive [13].
 - L'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés [14].
- 2) Les sources ponctuelles qui sont beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique. Parmi eux on cite le rejet des établissements de soins, les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et l'élevage [14]. Les principales voies de contamination des eaux par les produits pharmaceutiques sont résumées sur la Figure I.1.

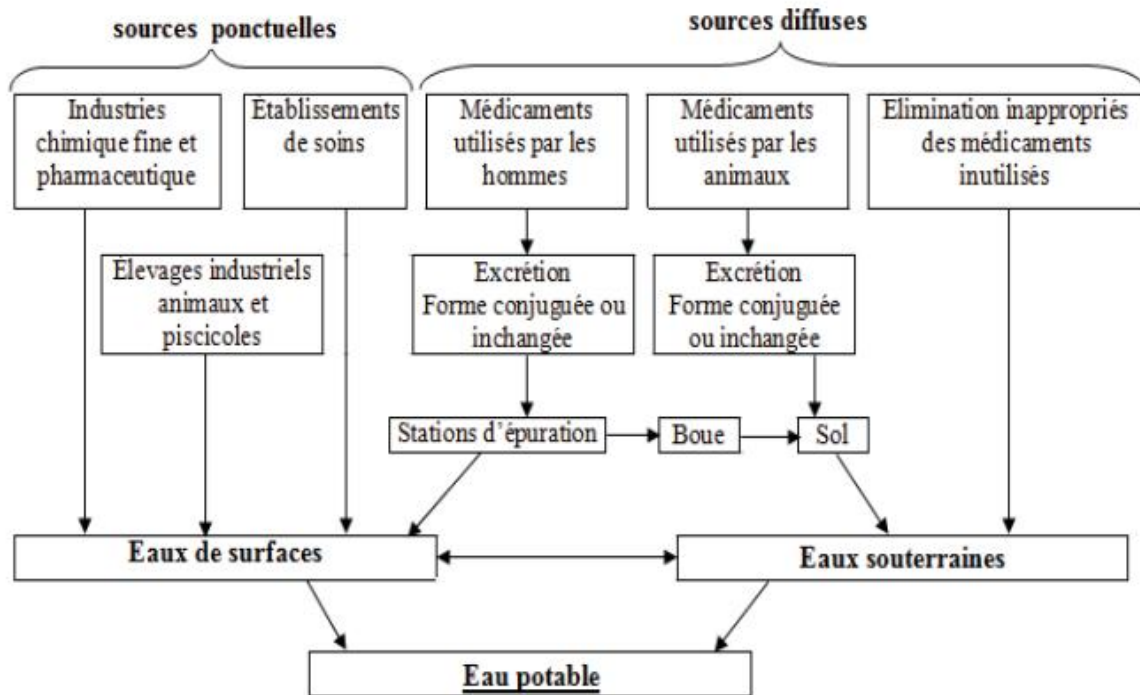


Figure I.1: Sources de la pollution aqueuse par les produits pharmaceutiques [12]

Certaines substances pharmaceutiques peuvent être adsorbées dans les boues de STEP [15]. Ces substances peuvent être entraînées vers les eaux de surface par ruissellement d'eau si ces boues sont épandues sur des sols agricoles, ce qui rend les stations de traitement une source potentielle de pollution des milieux aquatiques.

Les effluents hospitaliers sont des sources importantes de substances pharmaceutiques dans les eaux usées. Ils sont plus concentrés que les effluents urbains et plus nocifs dans les cours d'eau. En effet, la concentration en antibiotiques dans les effluents hospitaliers est de 4 à 100 fois plus élevée que dans les effluents municipaux [16]. Les anticancéreux (cyclophosphamide et l'ifosfamide) ont été détectés à des niveaux moyens de 146 et 109 ng/L dans les effluents de centres hospitaliers avec des pointes pouvant atteindre 4500 et 3000 ng/L respectivement [17]. Il a été trouvé que les produits pharmaceutiques provenant des hôpitaux de Pays-Bas représentaient en moyenne 20% de la quantité totale présente dans l'environnement [18]. En termes de volume, les effluents hospitaliers sont beaucoup moins importants.

Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage. Les produits pharmaceutiques excrétés par les bêtes dans les champs d'élevage gagnent le sol par la

matière fécale et les urines puis s'introduisent dans les eaux de surfaces et souterraines via le ruissellement et l'infiltration de l'eau.

Une autre voie de contamination est l'industrie pharmaceutique. Même si elle respecte les bonnes pratiques de fabrication, les normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées, il n'est pas impossible que des rejets de substances pharmaceutiques puissent avoir lieu.

I.1.6 Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement

Le ruissellement et le lessivage sont des processus qui contribuent à l'introduction et le transfert des produits pharmaceutiques et leurs sous-produits de dégradation dans l'environnement. La persistance des molécules pharmaceutiques dans les milieux naturels est liée à deux types de phénomènes : L'adsorption et la dégradation. Ces phénomènes sont influencés par des facteurs dont les plus importants sont les propriétés intrinsèques (propriétés physico-chimiques et dégradabilité) et le caractère éco-systémique (nature, concentration des populations microbiennes, des matières dissoutes, en suspension, la température, le degré d'ensoleillement, etc)[7].

La disparition des composés pharmaceutiques de la phase aqueuse par adsorption sur les particules, les sédiments ou le sol ne signifie pas obligatoirement qu'ils ont été éliminés. Elle dépend fortement du log Kow mais aussi du pH, du potentiel redox, de la stéréochimie de la molécule et de la nature chimique de l'adsorbant [19]. La sulfadiazine, les tétracyclines ainsi que d'autres sulfonamides sont connues pour se fixer sur les particules du sol [20-21].

L'adsorption sur la matière organique peut être estimée au travers la valeur du log Kow. Les produits pharmaceutiques qui ont un log Kow élevé (3,94 à 4,77) comme le diclofénac, le bézafibrate, et l'ibuprofène montrant une affinité importante pour le sol et les sédiments. Ainsi, pour le cas des antibiotiques possédant des fonctions acides et basiques, des interactions ioniques peuvent se produire [22].

La dégradation des produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques peut se faire par voie abiotique (hydrolyse, photolyse) ou par voie microbienne. Dans les eaux de surface l'hydrolyse peut être considérée comme négligeable pour la plupart des médicaments sauf pour quelques familles d'antibiotiques.

La photodégradation directe ou indirecte est la voie essentielle de la transformation abiotique des produits pharmaceutiques. Elle dépend de l'intensité du rayonnement solaire, de la profondeur de l'eau et de la présence de la matière organique [23]. La photolyse directe de ces

produits est liée à leur capacité d'absorption de la lumière solaire [24,25], tandis que la photolyse indirecte s'effectue sous l'action d'espèces fortement oxydantes (radicaux hydroxyle et oxygène singulet), générées par action du rayonnement solaire sur les photosensibilisateurs naturels, comme les acides humiques ou les nitrates [26].

La biodégradation des composés pharmaceutiques dans l'environnement est due à l'action des micro-organismes vivants, qui par leurs systèmes enzymatiques, provoquent une transformation chimique des micropolluants [27, 28]. En conséquence, une réduction partielle ou totale des composés indésirables présents dans les milieux.

Les *B*-lactamines peuvent être dégradées par des enzymes présentes dans les bactéries (*B*-lactamases). Cependant, des tests de biodégradation pratiqués sur des antibiotiques ont montré une biodégradation lente à l'exception de la pénicilline G [17].

Gartiser et al. (2007) [29] ont trouvé que l'Ampicilline, l'Oxytétracycline, la Doxycycline et le Thiamphénicol sont biodégradables alors que la Josamycine est résistante.

I.1.7 Devenir dans les stations d'épuration

Les stations d'épuration sont destinées à traiter les eaux usées produites par les activités domestiques et industrielles. Plusieurs équipes de recherche ont étudié l'élimination des produits pharmaceutiques au cours du traitement des eaux usées pour évaluer l'efficacité de réduction de ces substances. 90% des substances pharmaceutiques se retrouvent dans les rejets en sortie de stations d'épuration conventionnelles à des concentrations supérieures à 100 ng/L en raison de leurs propriétés physico-chimiques. En effet l'Ifosfamide a été retrouvée en sortie des STEP jusqu'à 2900 ng/L [17]. Des composés tels que la carbamazépine, le diclofénac et le propranolol ne sont éliminés qu'à moins de 30%. La présence des composés comme la méthotrexate dans les eaux de rivière et les eaux potables est un indicateur montrant que ces médicaments sont peu ou pas dégradés dans les stations d'épuration [30]. Certains composés ont un effet négatif sur les boues activées de station d'épuration. Polubesova et al. (2006) [31] ont montré que la présence d'antibiotiques comme les tétracyclines et les sulfonamides peut provoquer des perturbations dans le processus de traitement de l'eau basé sur l'activité bactérienne. Les valeurs des rendements d'élimination des produits pharmaceutiques par les boues activées peuvent être très différentes d'une installation à l'autre [32]. Tableau I.3 présente les concentrations à l'entrée et à la sortie dans différentes stations d'épuration ainsi que les rendements maxima d'élimination.

Tableau I.3 : Concentrations en médicaments à l'entrée et à la sortie dans différentes stations d'épuration.

Composés	Entrée µg/L	Sortie µg/L	Elimination maximale (%)	Références
Aspirine	3,2	0,6	81	[33]
Naproxène	44,7	12,5	40 – 100	[34]
	0,95	0,27	71	[35]
Diclofénac	3,0	2,5	17	[36]
	2,8	1,9	23	[35]
Ibuprofène	3	/	96	[37]
	38,7	4	> 90	[34]
Paracétamol	6,9	0	100	[38]
Carbamazépine	0,7	0,7	< 10	[34]
	2,26	2,1	7	[33]
Ciprofloxacine	0,427	0,071	83	[39]
Aténolol	/	/	21	[40]

I.1.8 Risques liés à la présence de résidus de médicaments dans l'environnement

La présence de molécules pharmaceutiques dans les écosystèmes naturels peut avoir des effets néfastes sur l'être humain et les organismes vivants de façon directe et indirecte. Ces substances vont affecter par les mêmes voies les animaux ayant des tissus et organes cibles similaires. Des recherches toxicologiques *in vitro* sur des modèles microbiens, sur des poissons et sur des modèles d'invertébrés ont été développées dans le but d'étudier l'effet des substances pharmaceutiques sur l'environnement.

I.1.8.1 Risques sur les écosystèmes aquatiques

Les données de toxicité des produits pharmaceutiques varient selon la nature de chaque composé. La toxicité aiguë et chronique est évaluée par des tests sur des organismes de laboratoires tels les algues, les zooplanctons et autres invertébrés et poissons. Des tests *in vitro* effectués par Gagné et al. (2006) montrent que des médicaments comme la pénicilline G, la sulfaméthoxazole, la sulfapyridine, l'oxytétracycline et la novobiocine à 100 µM provoquent le déclenchement du métabolisme oxydatif par l'oxydation du NADPH dans des hépatocytes de truites (*Oncorhynchus mykiss*) [41]. La concentration létale de la carbamazépine chez le poisson zèbre est de 43 µg/L [42]. Le propranolol à 100 µg/L induit

une toxicité chronique sur le système cardiovasculaire et sur la reproduction chez *Hyalella azteca* (crustacé d'eau douce) après 27 jours d'exposition [43]. Des effets toxiques du naproxène à 0,33 mg/L ont été mis en évidence pour le crustacé *Ceriodaphnia dubia* [44].

I.1.8.2 Risques pour l'homme

Il existe plusieurs voies d'exposition de l'homme aux produits pharmaceutiques de l'environnement comme l'alimentation des eaux potables, l'inhalation et le contact cutané-muqueux. Les deux dernières peuvent être considérées comme négligeables, sauf en tant que risque professionnel dans l'élevage.

Parmi les classes les plus dangereuses, les dérivés hormonaux où les œstrogènes sont la clé de la vie reproductive de la femme depuis la puberté jusqu'à la ménopause. Selon Mc Lachlan et al (2006), [45], les estrogènes provoquent l'apparition de la fibrose utérine et de l'endométriose. Christensen (1998) [46] a estimé par calcul, que de la dose journalière d'exposition humaine à la 17β-estradiol au Danemark s'est avérée être de l'ordre de $1,37 \cdot 10^{-7}$ mg/kg de poids corporel / jour soit 44 ng par jour pour une personne de 70 kg.

L'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons est considérée parmi les risques majeurs pour l'homme, surtout dans le cas d'altération de la flore intestinale normale ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes et le risque de sélection de bactéries anti bio résistantes [47,48]. Cette ingestion, peut également générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui peut aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons dans les fermes piscicoles où ces antibiotiques sont en contact cutané, intestinal et pulmonaire [49]. Le danger principal lié aux antibiotiques est la résistance des bactéries pathogènes comme le montrent les travaux de Piddock (1996 et 1998) [50,51] sur la résistance aux quinolones.

I.1.9 Evaluation du risque environnemental des produits pharmaceutiques

Des procédures d'analyse du risque environnemental sont proposées en Europe par l'EMEA (European Medicines Evaluation Agency) et aux Etats-Unis par la FDA (Food and Drug Administration). Elles utilisent toutes les deux une approche qui compare la concentration prédite dans l'environnement (PEC, Predicted Environmental Concentration) avec la concentration prédite sans effet biologique sur les organismes aquatiques (PNEC, Predicted no Effect Concentration). Par contre, en ce qui concerne la valeur guide réglementaire, elle est dix fois plus élevée aux Etats-Unis (0,1 µg/L) qu'en Europe (0,01 µg L⁻¹) [52].

I.1.9.1 La procédure européenne (EMEA)

L'évaluation européenne des médicaments à usage humain repose sur la Directive du Conseil 65/65/EEC modifiée par la Directive 2001/83/EC. La méthodologie développée par l'EMEA pour l'évaluation du risque environnemental repose sur l'évaluation de l'exposition de l'environnement au composé étudié et le calcul du PEC dans les eaux de surface. Cette valeur est alors comparée à la valeur limite maximale considérée comme admissible dans le milieu fixée à partir de données de toxicité aiguë à savoir 10 ng/L [53].

I.1.9.2 La procédure américaine (FDA)

Dans cette réglementation une étude des mécanismes de dégradation de la molécule étudiée dans les milieux concernés est effectuée. Avant l'estimation d'une concentration environnementale (MEEC: Maximum Expected Environmental Concentration), Si ces mécanismes sont rapides, seul un test d'inhibition microbienne est requis. Sinon, une concentration environnementale attendue, EIC (Expected Introductory Concentration équivalente à la PEC) est calculée [54].

I.1.10 Réglementation et législation

Il n'y a pas de réglementation spécifique concernant les rejets pharmaceutiques dans les milieux aquatiques contrairement à certaines molécules issues de l'industrie ou l'agriculture dont les rejets sont règlementés et les quantités retrouvées dans l'eau sont fixées. Cependant, il existe des valeurs seuils quant aux résidus de médicament, particulièrement pour les antibiotiques [55].

La convention OSPAR (98/249/CE) relative aux rejets de substances dangereuses a pour objectif de prévenir et d'éliminer la pollution contre les effets néfastes des activités humaines, sa liste de produits chimiques prioritaires contient 19 molécules de médicaments comme le clotrimazole, le midazolam (un anesthésique) ou l'acide niflumique.

La directive européenne (UE n° 37/2010) du 22 décembre 2009 consistait à établir une procédure pour la fixation des limites maximales de résidus de médicaments vétérinaires dans les aliments d'origine animale, pour l'amoxicilline par exemple, toutes les espèces productrices d'aliments sont concernées et les limites maximales de résidus (LMR) sont de 50 µg/kg dans les muscles, les graisses, le foie et les reins de 4 µg/kg dans le lait [55].

I.1.11 Procédés de traitement des eaux contaminées par les polluants pharmaceutiques

I.1.11.1 Procédés physico-chimiques

Elimination par Adsorption

L'adsorption sur des supports solides comme le charbon actif est une méthode largement utilisée dans le traitement des eaux pour éliminer les composés organiques non biodégradables. Adams et al. (2002) [56] ont étudié l'adsorption sur un charbon actif en poudre de 7 antibiotiques (carbadox, sulfachlorpyridazine, sulfadiméthoxine, sulfamérazine, sulfaméthazine, sulfathiazole, et triméthoprim). Des taux d'élimination entre 65 et 100 % en fonction des composés ont été obtenus avec une dose de 20 mg/L de charbon actif pour une concentration d'antibiotique de 50 µg/L après 4 h de contact. Janex-Habibi et al. (2004) [57] ont montré que les composés pharmaceutiques neutres, tels que carbamazépine, diazépam, tonalide et galaxolide, généralement possédant des log K_{OW} élevés sont faciles à éliminer avec une faible dose de Charbon actif. Les composés chargés ou présentant des log K_{OW} faibles (compris entre 2,3 et 2,7) tels que ibuprofène, roxythromycine et sulfaméthoxazole sont plus difficiles à éliminer. Westerhoff et al. (2005) [58] ont étudié l'adsorption sur charbon actif de 62 composés pharmaceutiques. Les tests ont été effectués avec les eaux de rivière contenant 3 à 4 mg/L de COT et pour des concentrations en produit pharmaceutiques de 20-200 ng/L. Dans ces conditions, Une dose de 20 mg/L de charbon actif est nécessaire pour assurer un taux d'élimination supérieur à 80 % pour l'ensemble des composés avec un temps de contact de 4 h. Wu et al. (2013) [59] ont étudié l'adsorption de la quinolone sur la montmorillonite ; ils ont montré que les quantités adsorbées sont plus importantes à pH acide, où la molécule se trouve sous la forme cationique.

Elimination par Chloration

Le chlore, bien qu'étant utilisé prioritairement pour la désinfection des eaux, aura également une action oxydante dans l'eau sur de nombreux composés organiques et minéraux. En solution, le chlore gazeux se dismute en acide hypochloreux selon la réaction (Eq. I.1)



HOCl présente un pouvoir oxydant ($E^\circ = 1,494 \text{ V}$) [26]. Bedner et al. (2006) [60] ont étudié la chloration d'une solution de paracétamol (10 µM). une concentration en chlore de 57 µM à pH 7 et à 23°C a provoqué une dégradation presque totale au bout de 90 min. Quintana et al. (2010) [61] ont étudié le diclofénac à pH 7, la valeur de demi-vie du diclofénac obtenue est

évaluée à 72,6 min avec 10 mg/L de chlore. Pour des faibles concentrations en chlore, la présence de bromure de potassium pouvait accélérer la vitesse de la réaction.

Elimination par Ozonation

L'ozone est l'un des plus puissants agents oxydants, il est communément utilisé pour le traitement des eaux municipales et des eaux usées. En plus de ses propriétés d'oxydation, il constitue une méthode de traitement écologique [62]. Nasuhoglu et al. [63] se sont intéressés au traitement de la lévofloxacine, un antibiotique de la famille des fluoroquinolones par ozonation où une réduction de 59% de la DCO a été obtenue. Pareillement, Gomez-Pacheco et al. [64] ont appliqué l'ozonation au traitement d'un antibiotique, à savoir la tétracycline et les pourcentages de réduction de la DCO varient entre 39 et 58%.

I.1.11.2 Les procédés biologiques

Les procédés de traitement biologique sont basés sur la capacité des bactéries à dégrader la pollution organique qu'elles utilisent pour leur développement. Ces procédés sont largement utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [65, 66].

Escolà Casas et al. (2015) [67] ont testé la capacité épuratoire d'une succession de quatre bioréacteurs ensemencés avec différents types de bactéries sur des effluents hospitaliers. Leurs résultats démontrent que certains composés sont très bien dégradés comme l'Ibuprofène et d'autres molécules se sont avérés réfractaires à la dégradation, comme c'est le cas de la Carbamazépine et du Diclofénac avec une dégradation inférieure à 20%. Zwiener et al (2001) [68] ont étudié la biodégradation de l'ibuprofène dans un système pilote où 64-70 % de dégradation ont été obtenus par un biofilm de bactérie aérobie et 17-21 % par un biofilm anaérobie. Brown et al. [69] ont testé le traitement biologique par boues activées pour la dégradation d'un antibiotique de la classe des sulfonamides (sulfaméthoxazole), un taux d'élimination de 20% a été relevé.

Certains produits pharmaceutiques ne sont pas biodégradables comme c'est le cas de l'Atenolol [70], l'amitriptyline [71], le Naproxene [72] et l'Enalapril [72]. Les procédés biologiques ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité [73]. Le plus grand inconvénient de ces procédés est qu'ils génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

I.2 Généralités sur le polluant étudié

I.2.1 Présentation de la molécule

La structure de l'AMX comprend un cycle β -lactame et un cycle thiazolidine, commun à l'ensemble des pénicillines sa formule chimique brute est : $C_{16}H_{19}N_3O_5S, 3H_2O$. Il s'agit de l'acide (2S,5R,6R) 6 [[(2R) 2Amino 2(4 hydroxyphenyl) acetyl]amino] 3,3 diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo [3.2.0] heptane 2 carboxylique.

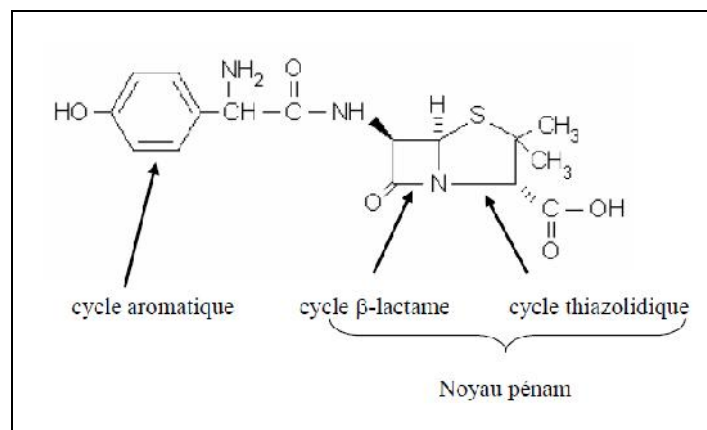


Figure I.2 : Structure de l'AMX

I.2.2 Historique

L'AMX est un antibiotique qui appartient à la famille des pénicillines. La pénicilline G fût découverte par Alexander Flemings en 1929. Celui-ci avait observé qu'une de ses cultures bactériennes (une souche de *Staphylococcus aureus*) était envahie par une moisissure, (*Penicillium notatum*) qui sécrétait une substance inhibitrice qui fût nommée « pénicilline ». Après la découverte des pénicillines naturelles, la connaissance de la biosynthèse et la structure de ces molécules a permis d'obtenir des pénicillines semi-synthétiques après greffage de chaînes latérales diverses. Ceci a notamment conduit à obtenir les amino-pénicillines que représente la classe d'antibiotiques la plus consommée en particulier l'AMX [74]. Ce médicament s'est avéré efficace contre une large gamme d'infections causées par des bactéries à Gram positif et Gram négatif où il est utilisé pour le traitement et la prévention des infections respiratoires, gastro-intestinales, urinaires et bactériennes cutanées.

I.2.3 Consommation mondiale

Les antibiotiques sont produits en larges quantités avec 1831 tonnes/an en Allemagne [75]. L'AMX est la cinquième molécule pharmaceutique et le premier antibiotique le plus vendu [55].

Tableau I.4 : Consommation d'AMX dans le monde

Lieu	Consommation g hab ⁻¹ an ⁻¹	Vente annuelle (tonne)	Production annuelle (tonne)	Référence
Italie	/	99,40	/	[76]
Allemagne	/	/	25,5-127,5	[75]
	1,2	/	/	[77]
France	/	/	333,22	[78]
	6,5	/	/	[77]
Royaume Uni	1,5	/	/	[79]

I.2.4 Mécanismes d'action antibactérienne

L'AMX, comme les autres β -lactamines, est un inhibiteur de la synthèse du peptidoglycane, composant essentiel de la paroi bactérienne. En effet, ces antibiotiques, en se fixant sur les protéines de liaison des pénicillines (PLP), présentes à la surface de la membrane cytoplasmique des bactéries, inhibent l'activité enzymatique des PLP, enzymes nécessaires à l'assemblage du peptidoglycane. La fixation de l'AMX aux PLP entraîne l'arrêt de la synthèse pariétale et de ce fait inhibe la croissance bactérienne. La fragilisation de la paroi et surtout l'action d'autolysines conduit ensuite à une lyse bactérienne, expliquant l'activité bactéricide de cet antibiotique [74].

I.2.5 Présence dans l'environnement

Depuis son introduction sur le marché mondial, son utilisation massive et sa faible biodégradabilité ont fait de l'AMX un polluant médical majeur des eaux. Des concentrations d'AMX de l'ordre de la dizaine de ng/L, ont été détectées ponctuellement dans les milieux aquatiques [80].

Dans les eaux de surface, plusieurs études ont confirmé la présence de faible dose d'AMX. Watkinson et al. (2009) [81], ont détecté des traces d'AMX dans six rivières à South-East Queensland en Australie. Il n'est pas étonnant de retrouver de l'AMX dans les eaux de surface, cette molécule étant l'antibiotique le plus consommé. De plus, son taux d'élimination dans les STEP est relativement faible (29 %) et elle n'est pas considérée comme un composé facilement biodégradable [80]. Cependant elle est assez sensible à l'hydrolyse et à la photolyse, ce qui la rend instable dans les milieux aquatiques [82]. Le Tableau I.5 donne les concentrations détectées dans différents milieux aquatiques.

Tableau I.5 : Concentration de l'AMX détectée dans différents milieux aquatiques

concentration	Système aquatique	Référence
172,6 ug/L	effluent de station de traitement des eaux usées (inde)	[83]
40,6 ug/L	Eau de surface (Turquie)	[84]
0,9 ug/L	Effluents hospitaliers (Australie)	[85] [81]
0,2 ug/L	Eau de surface (Australie)	
6,94 ug/L	Effluents de station de traitement des eaux usées, (Australie)	
0,19 ug/L	Effluents de station de traitement des eaux usées, (Brisbane Australie)	
0,12 ug/L	Effluents de station de traitement des eaux usées, Cagliari Italie	[82]
0,128–0,622 ug/L	Rivière de Ponty pridd Royaume Unie	[86]

Zucato et al. (2001) [87] ont calculé les charges théoriques environnementales des 100 produits pharmaceutiques majeurs (humains et vétérinaires) en Italie. D'après ces travaux on voit que les antibiotiques sont les plus présents dans l'environnement. Pour l'AMX, la vente annuelle est de 99,40 tonnes et la quantité rejetée prédite est de 59,64 tonne [88]. Cependant, on observe une différence importante entre ces résultats et les valeurs mesurées. Cette différence peut s'expliquer par une dégradation rapide de cette molécule dans le milieu aquatique. Plusieurs résultats indiquent que l'AMX est rapidement hydrolysée [89]. Pour Kümmerer et al. [19], le phénomène de l'hydrolyse et la photolyse expliquent que les niveaux de concentration en pénicillines réellement mesurés soient souvent plus faibles que ceux prédits à partir des chiffres de la consommation humaine.

I.2.6 Toxicité

Les antibiotiques et notamment l'AMX, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries). Andreozzi et al. (2004) [82] ont testé la toxicité de l'AMX sur des organismes unicellulaire (algues verte et bleu). Les résultats de ces expériences ont indiqué que l'AMX présente une toxicité élevée pour l'algue bleu-vert *S. leopoliensi* avec EC_{50} 2,22 ug/L par contre la chlorophyte *P. subcapitata* est insensible dans la gamme de concentrations de 50 ng/L à 50 mg/L. Pan et al. (2008) [90] ont signalé des effets toxiques de ce composé envers les algues *Synechocystis sp*, essentiellement par l'inhibition de la photosynthèse.

Des valeurs de EC₅₀, NOEC et LOEC relevées dans la littérature ont été rassemblées dans le Tableau I.6.

Tableau I.6 : Données de toxicité de l'AMX.

Organisme testé (matrice)	Famille	EC ₅₀ (ug/L)	NOEC ug/L	LOEC ug/L	Référence
<i>S. leopoliensis</i>	Algues bleu verte	2,22	0,78	1,56	[82]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	cyanobactéries	3,7	/	/	[91]
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Algues verte	250	/	/	
<i>Rhodomonas salina</i>	Algues verte	320	/	/	

EC₅₀ = Concentration Efficace 50% : la concentration qui induit 50% d'effet.

NOEC = No Observed Effect Concentration : la plus forte concentration pour laquelle aucun effet n'a été observé.

LOEC = Low observed Effect concentration: la plus faible concentration pour laquelle on observe un effet.

Les valeurs des concentrations effectives peuvent être très variables. De même, Lützhøft et al. (1999) [91], ont montré que la sensibilité à un même antibiotique ou à une même classe d'antibiotiques était très variable entre une cyanobactérie d'eau douce (*Microcystis aeruginosa*), une algue verte d'eau douce (*Selenastrum capricornutum*) et une cryptophycée marine (*Rhodomonas salina*). Les données de EC₅₀ viennent confirmer l'effet toxique possible de l'amoxicilline sur les cyanobactéries puisque certaines EC₅₀ sont comparables à des concentrations environnementales [55].

I.2.7 Résistance des bactéries à l'amoxicilline

Certaines espèces bactériennes présentent une résistance naturelle à certaines β -lactamines. Cette résistance est le plus souvent due à l'inactivation enzymatique de ces molécules par des β -lactamases bactériennes (hydrolyse du cycle β -lactame) ou à l'existence de cibles d'affinité réduite (protéines liant les pénicillines anormales). Des phénomènes de troubles de la perméabilité membranaire (porines anormales) peuvent également être impliqués dans la résistance aux β -lactamines chez certaines espèces bactériennes [74].

Les β -lactamases sont des enzymes capables d'ouvrir le cycle β -lactame et d'empêcher ainsi la liaison des β -lactamines aux protéines liant les pénicillines [92]. L'AMX est une molécule qui peut être hydrolysée par un grand nombre de β -lactamases. Mosca et al. (2007) [93] ont rapporté que 12,5% des souches de *Fusobacterium nucleatum* et 17,9% souches de *Prevotella* isolées de sites parodontaux étaient résistantes à l'AMX.

I.2.8 Elimination de l'amoxicilline des eaux

Depuis son introduction sur le marché mondial, son utilisation massive et sa faible biodégradabilité ont fait de l'AMX un polluant pharmaceutique majeur des eaux de surfaces et des nappes d'eau souterraines. Plusieurs études sur l'élimination ont montré que le taux d'élimination dépend du procédé de traitement.

- Elimination par adsorption

L'adsorption de l'AMX sur la bentonite et le charbon actif a été réalisée par E.K. Putra et al. (2009) [94] avec une élimination de 88,01% et 94,67% respectivement. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide des équations de Langmuir et de Freundlich, sur la bentonite. L'adsorption suit une cinétique de pseudo- deuxième ordre, tandis que sur le charbon actif l'adsorption suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Coetsier et al. (2009) [52] ont étudié l'adsorption 12 molécules pharmaceutiques dont l'AMX sur charbon actif à base de noix de coco à une concentration de 50 mg/L, la concentration initiale de ces produits dans la solution est de 100 µg/L. Une cinétique rapide est observée pour l'ensemble des molécules, le pourcentage d'élimination de l'AMX atteint 83 % après 30 minutes de contact.

- Elimination par Ozonation

Andreozzi et al. (2005) [95] ont montré que l'AMX peut être dégradé par l'ozonation, cependant différents composés intermédiaires ont été formés et la minéralisation est faible même pour une longue durée de traitement.

- Elimination par Biodégradation

En raison de l'effet négatif de l'AMX sur une large gamme de bactéries, ce produit est considéré comme difficilement biodégradable. La biodégradation de l'AMX (350 mg/L) a été étudiée par Guo et al. (2014) [96] où deux types de boues ont été testés. La boue activée non-acclimatée n'a pas éliminé l'antibiotique, cependant, pour les boues activées acclimatées l'AMX a été partiellement éliminée avec un taux de 61,16% après 120 h. Baghapour et al. (2014) [97] ont étudié la biodégradation de l'AMX sur un biofilm d'une population mixte de bactéries aérobies. L'efficacité maximale pour l'élimination de l'AMX et la demande chimique en oxygène étaient de 50,8% et 45,3% respectivement.

- Elimination par Hydrolyse

L'hydrolyse est une voie importante de la dégradation des produits organiques dans l'eau. Cette réaction est ubiquitaire dans l'environnement et conduit généralement à des intermédiaires plus polaires [98]. Gozlan et al. (2013) [99] ont identifié 13 produits de

transformation lors des études de laboratoire sur l'hydrolyse de l'AMX. D'autres produits au nombre de 23 ont été rapportés par Hirte et al. (2016) [100] à pH 3 et 7.

Selon Nagel et al. (2005) [98], le mécanisme de l'hydrolyse de l'AMX débute par le clivage de cycle *B*-lactame due à une attaque nucléophile des molécules d'eau produisant l'acide amoxicilline penicilloïque, ce dernier subit une décarboxylation pour former l'amoxicilline diketopiperazine, le mécanisme proposé est représenté dans la Figure I.3.

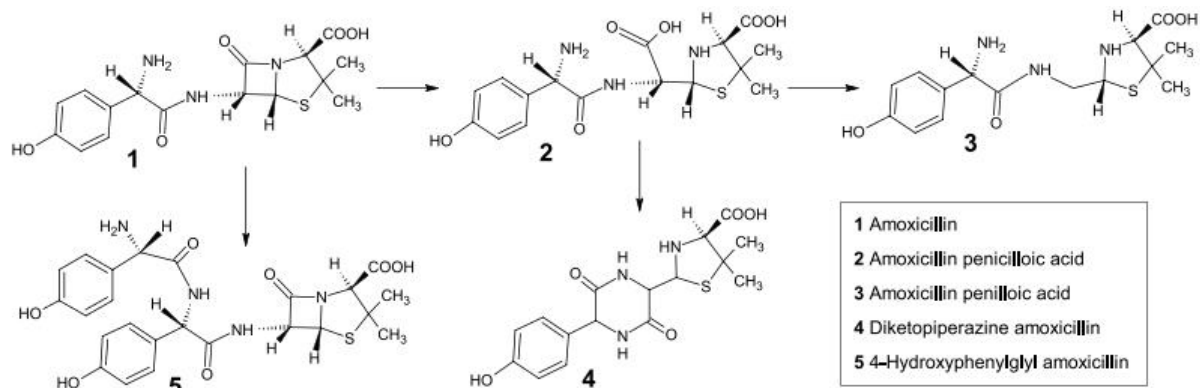


Figure I.3: Mécanisme de l'hydrolyse de l'AMX

Trovo et al. (2011) [101] ont rapporté la présence de deux stéréo-isomères issus de la décarboxylation (C1, C2 ou C3, C4) de l'acide amoxicilline penicilloïque Figure (I.4).

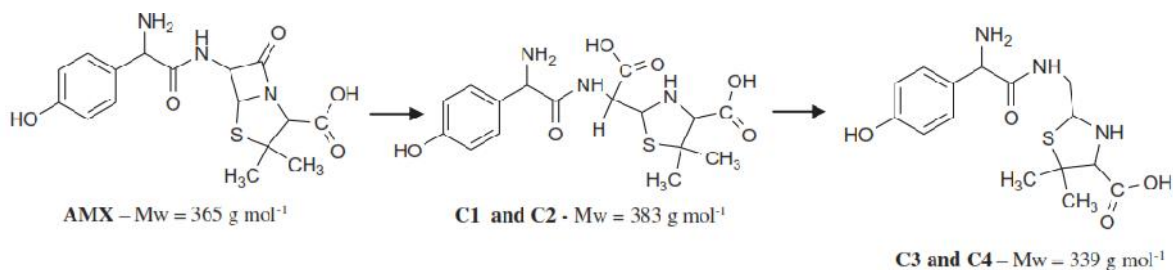


Figure I.4: Formation des stéréo-isomères lors de l'hydrolyse de l'AMX

I.3 Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes de traitements d'eau basés sur la génération in situ des espèces radicalaire oxydantes très réactive vis-à-vis des matières organiques à température et pression ambiantes (comme par exemple les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$). Ils ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. L'inconvénient de ces techniques se manifeste pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, car la consommation de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre devient relativement importante [102].

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyle, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique.

On peut distinguer deux types de procédé d'oxydation avancée: les procédés photochimiques et non photochimiques. Le Tableau II.7 présente une classification des POA selon la présence ou non de la lumière excitante.

Tableau I.7 : Types de POA citées dans la littérature

POA	Les procédés non photochimiques	Les procédés photochimiques
AOP basés sur la photolyse	/	UV/H ₂ O ₂
AOP basés sur l'ozonation	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV
AOP basés sur la réaction de Fenton	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , électro-Fenton Oxyde de fer/H ₂ O ₂	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV Oxyde de fer/H ₂ O ₂ /UV
AOP basés sur les semi-conducteurs	/	TiO ₂ /UV Oxyde de fer/UV

Parmi les procédés d'oxydation photochimique et non photochimiques cités dans le Tableau (I.7), nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène, les procédés en phase hétérogène. D'autres procédés ont émergé ces dernières années et peuvent être classés parmi les POA, comme par exemple la sonolyse et la radiolyse [103].

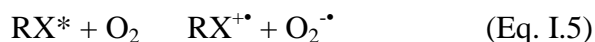
I.3.1 Procédés d'oxydation en phase homogène

I.3.1.1 La photolyse directe

La photolyse employant un rayonnement UV avec des longueurs d'onde en dessous de 300 nm, produit des espèces oxydantes puissantes qui peuvent dégrader les contaminants dans l'eau [104]. Les molécules électroniquement excitées peuvent aussi subir un certain nombre de processus photochimiques primaires de désactivation: réarrangement, isomérisation et ionisation. La photolyse sous vide de l'eau pure sans dioxygène a été largement utilisée pour la dégradation des colorants en phase aqueuse [105]. Les réactions qui ont lieu au cours de ce procédé sont les suivantes:



Les composés photo-excités peuvent réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau pour se transformer en sous-produits.

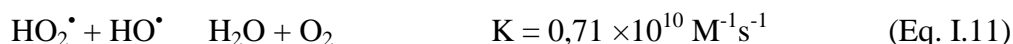
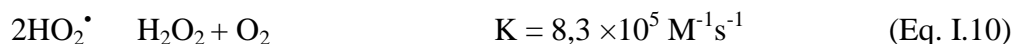
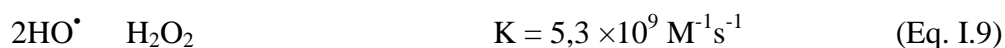
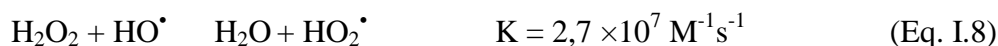
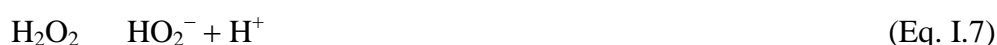


I.3.1.2 Système H₂O₂-UV

En présence de lumière UV, le peroxyde d'hydrogène est une excellente source des radicaux super-oxydes et de radicaux hydroxyles. La réaction se fait par coupure homolytique de la liaison O-O [106]. Dans ce système, la lampe UV à vapeur de mercure à basse pression dont l'émission maximale à 254 nm est typiquement employée.

Le rendement quantique global de photolyse de H₂O₂ est important mais son faible coefficient d'extinction molaire (18,6 M⁻¹cm⁻¹) peut constituer le facteur limitant de ce procédé [107].

L'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ augmente l'efficacité du processus d'oxydation jusqu'à un certain point où le H₂O₂ commence à inhiber la dégradation photocatalytique en agissant sur les radicaux libres pour former les radicaux HO₂[•] qui sont moins réactif (Eq. I.8)

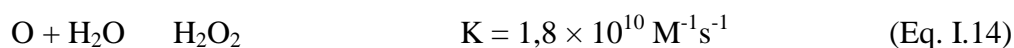


La réaction globale est la suivante :



I.3.1.3 Photolyse de l'ozone

La combinaison de l'UV avec l'ozone (UV/O₃) a comme conséquence la dégradation de la matière organique en raison de la production directe et indirecte des radicaux HO[•]. Lors de la photolyse (< 300 nm), O₃ est décomposé en O₂ et en atome d'oxygène selon l'équation (Eq. I.13), l'atome d'oxygène est très réactif et réagit donc rapidement avec pratiquement tous les substrats organiques par insertion dans la liaison C-H ou O-H [108].



Les radicaux hydroxyle sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

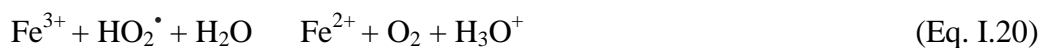
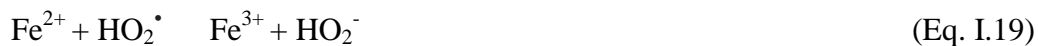


I.3.1.4 Procédé de Fenton

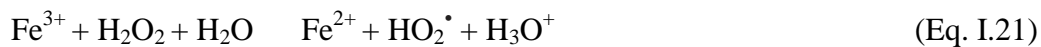
La réaction de Fenton est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'ion ferreux en solution aqueuse pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constitue l'espèce oxydante prédominante. Elle a été mise en évidence en 1894 et son mécanisme a été proposé, par la suite, par Haber et Weiss (1934) [109].



De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon les conditions opératoires.



La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction:



I.3.1.5 Procédé photo-Fenton

L'irradiation UV ou solaire du réactif de Fenton permet d'améliorer les vitesses d'oxydation de la matière organique par le réactif de Fenton [110-115]. Cette amélioration résulte d'une régénération du fer ferreux photo-induite à partir de l'ion fer(III) qui se trouve en grande partie sous forme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans les conditions optimales de pH (pH: 3-4), en plus de la concomitance de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.

L'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm, sa réduction photochimique en solution aqueuse permet de produire des $^\bullet\text{OH}$ supplémentaires.



La réaction de photo-Fenton dépend largement de la longueur d'onde d'irradiation et la spéciation des espèces de fer ferrique parce que ces espèces ne présentent pas la même photo-

réactivité. Les valeurs de rendement quantique pour les différentes spéciations du fer ferrique sont présentées dans le Tableau I.8.

Tableau I.8 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyle par irradiation UV-Visible de solution de Fe(III) [116,117].

longueur d'onde (nm)	Espèce	rendement quantique de production de $\cdot\text{OH}$
254	Fe^{3+}	0,065
313	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0,100 – 0,200
360	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0,017

I.3.1.6 Les sels de Fe(III)

L'excitation des complexes aqueux de Fe(III) par la lumière UV peut photoinduire la dégradation des composés organiques par production des radicaux $\cdot\text{OH}$ selon la réaction suivante [124].



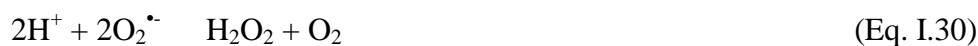
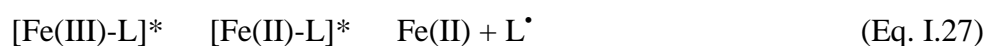
Le recouvrement entre le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et le spectre d'émission solaire permet d'envisager la possibilité d'initier la dégradation des composés organiques dans l'environnement avec le soleil comme source d'irradiation.

De nombreuses études sur la dégradation des polluants organiques par la photolyse des complexes aqueux de Fe(III) ont été développées, on peut citer par exemple le cas des dérivés phénoliques [119,120], des herbicides [121,122] et des agents tensioactifs [123].

I.3.1.7 Les complexes organiques de Fe(III)

Ces dernières années, la photolyse des complexes Fe(III)-polycarboxylates a reçu beaucoup d'attention comme étant un des processus d'oxydation avancée [124,125]. Ces études concernent principalement les complexes entre le Fe(III) et des acides carboxyliques de faible masse moléculaire comme ceux mettant en jeu les acides oxalique, tartrique, maléique ou pyruvique qui sont connus stables en solution aqueuse dans l'obscurité mais facilement photolysables sous irradiation.

La photo-décomposition des complexes Fe(III)-polycarboxylates donne le Fe(III), de l' O_2 et de radicaux hydroxyle selon les équations (Eqs. I.26 - I.31).



Le Tableau I.9 présente les valeurs des rendements quantiques de formation du Fe(II) mesurées à 365 nm pour des complexes formés entre le Fe(III) et différents acides carboxyliques aliphatiques

Tableau I.9 : Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques] [126].

Acides organique	: Fe(II) à 365 nm
Acide formique	0,05-0,55
Acide maléique	0,2-0,29
Acide oxalique	1,0-1,2
Acide tartrique	1,1
Acide malonique	0,026
Acide malique	0,510
Acide citrique	0,589

I.3.2 Procédés d'oxydation en phase hétérogène

I.3.2.1 La photocatalyse par les semi-conducteurs

La photocatalyse hétérogène est un procédé dans lequel le rayonnement lumineux ayant une énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur, interagit sur sa surface et génère des paires électrons-trous qui seront transférées vers des molécules adsorbées, l'électron (e^-) de la bande de valence (BV) du semi-conducteur est éjecté vers la bande de conduction (BC) en laissant une charge positive appelée trou positif noté (h^+) dans la BV la figure I. présente le schéma général de la photocatalyse hétérogène.

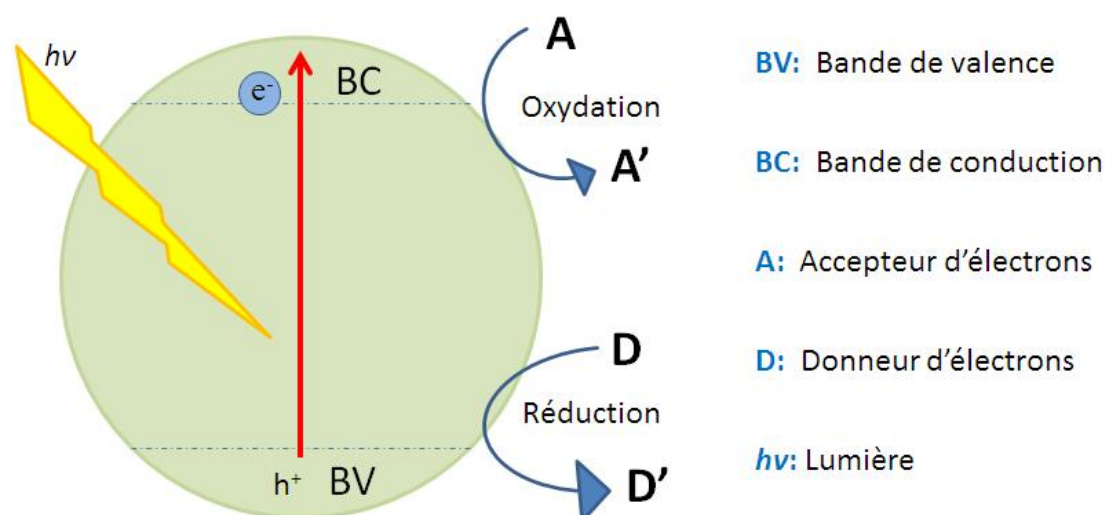
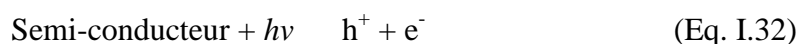


Figure I.5 : Schéma illustrant des processus majeurs qui se produisent lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $E = h\nu$

Ainsi le semi-conducteur peut donner des électrons pour réduire un accepteur, ou donner un trou pour oxyder un donneur selon les équations.



En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O , OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ [127].



Par ailleurs, les charges générées peuvent subir soit une recombinaison, une séparation, ou un piégeage [128]. Tous ces processus affectent l'efficacité globale de la réaction photocatalytique. Par conséquent, la génération d'électrons excités doit impérativement être améliorée afin de maximiser l'efficacité du procédé photocatalytique [129].

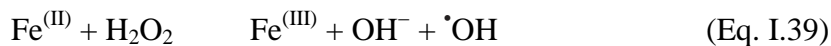
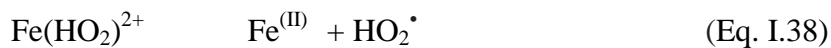
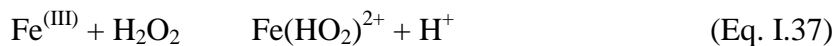
Il existe plusieurs matériaux semi-conducteurs qui sont facilement disponibles, mais peu d'entre eux sont appropriés pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Les photocatalyseurs les plus étudiés sont le TiO_2 , le ZnO et les oxydes de Fer.

I.3.2.2 Procédé Fenton hétérogène (Like-Fenton)

Parmi les principaux inconvénients du procédé de Fenton en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), la présence d'excès de fer soluble qui n'a pas été retenu dans le processus et la formation des

boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ces derniers entraînent une pollution supplémentaire de l'eau, ce qui nécessite un traitement et une élimination appropriée [130]. Pour éviter la précipitation du fer dissous, des systèmes hétérogènes ont été mis en place qui utilisent des catalyseurs recyclables à base de fer, le plus souvent des minerais de fer [131,132] ou des catalyseurs préparés en immobilisant le Fer sur la surface d'un support poreux comme les zéolites [133], le dioxyde de titane [134] et des argiles à pilier mixtes [135].

Dans la réaction de Fenton en milieu hétérogène, la décomposition catalytique de H_2O_2 dans des conditions presque neutres de pH est un processus de surface par lequel le H_2O_2 est décomposé par le cycle d'oxydo-réduction entre le Fer(II) et le Fer(III) de surface (réaction I.37 et I.39) avec l'intermédiaire des réactions analogues à celles du système Fenton homogène. Ce mécanisme a été initialement décrit par Haber et Weiss dans des conditions acides.



Des études ont également montré que la décomposition du H_2O_2 sur la surface des oxydes de fer peut avoir lieu principalement grâce à un mécanisme non radicalaire qui convertit le H_2O_2 directement en O_2 et H_2O par une série de réactions de transfert de $2e^-$ (par exemple, par la présence des lacunes d'oxygène sur la surface [136] ou le cycle de $\text{Fe}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$ comme il est proposé dans la Figure I.6.

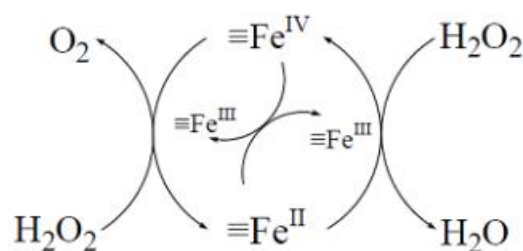


Figure I.6: Décomposition du H_2O_2 dans la réaction de Fenton par un mécanisme non radicalaire en phase hétérogène

Les principaux avantages de l'application des oxydes de fer dans le procédé Fenton sont:

- 1) les longues durées de vie du catalyseur sans avoir besoin de remplacement;
- 2) le catalyseur peut être retiré de l'eau traitée par sédimentation ou filtration;
- 3) le pH des milieux traités peut être dans la gamme de 5-9;

4) la réaction est pratiquement insensible à la concentration de carbonate inorganique [130].

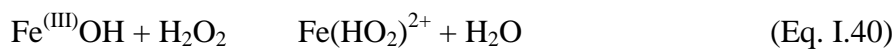
I.3.2.3 Procédé photo-Fenton hétérogène (Like photo-Fenton)

- Système oxyde de fer/ H₂O₂/UV

L'oxydation par réaction photo-Fenton en phase hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques en présence d'irradiation UV ou solaire. Les réactions sont initiées par la formation d'un complexe de surface entre l'H₂O₂ et les sites actifs de la surface d'oxyde de fer similairement à la première étape de réaction à l'obscurité [137]. le Fer lié à la surface de l'oxyde est immobilisé et coordonné en octaèdre par O₂⁻ et OH⁻ [138].

Dans la réaction photo-Fenton hétérogène, la liaison O-O du complexe de surface subit un clivage sous irradiation UV conduisant à la génération d'un complexe fer-oxo à haute valence (^{IV} ou ^V) et d'un radical hydroxyle. Ce complexe est instable et réagit immédiatement avec H₂O formant un autre radical hydroxyle [139].

Un mécanisme de réactions possibles de surface et de solution dans le système photo-Fenton hétérogène en utilisant la Goethite (Eqs I.40 - I.42) a été proposé par He et al. (2002) [140].



Le schéma général de la réaction photo Fenton en phase hétérogène est résumé dans la Figure I.7 [140].

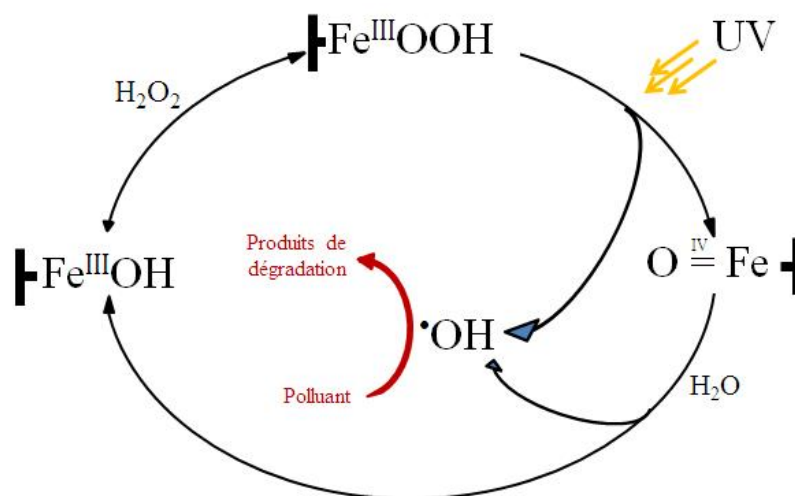
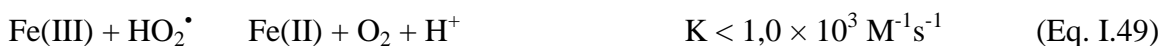
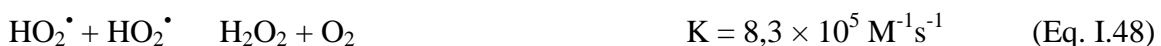
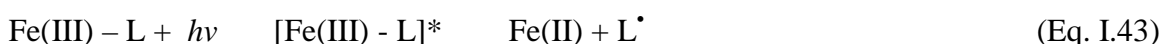


Figure I.7 : cycle du fer de surface en présence de H₂O₂ et l'irradiation UV

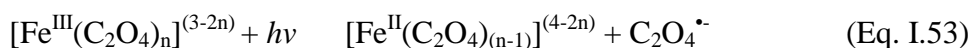
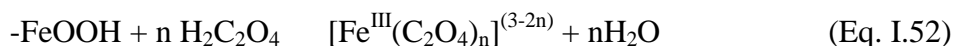
- **Système oxyde de Fer /acide carboxylique/UV**

Dans les eaux de surface, le fer dissous existe à des concentrations très faibles. Il se trouve associé à des ligands organiques généralement des polycarboxylates tels que l'oxalate, le citrate et le malonate [141]. Ces derniers peuvent former des complexes organométalliques avec le fer dissous et à la surface des oxydes de fer en améliorant leurs dissolution dans les eaux naturelles par des processus photochimiques [142].

Sous irradiation solaire ou ultra-violet, les complexes Fer-polycarboxylates subissent des réactions photochimiques conduisant à la formation d'espèces radicalaires oxydantes capables de dégrader les composés organiques présents dans le milieu selon les réactions suivantes.



Les oxalates par exemple peuvent former des complexes forts et stables avec les ions Fe (III) dissous, la première étape essentielle est l'adsorption spécifique de l'oxalate sur la surface de l'oxyde de fer formant $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$. Ce complexe peut être excité pour former $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(n-1)}]^{(4-2n)}$ et le radical oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$, le même phénomène se déroule aussi en solution. Le radical oxalate peut être transformé en radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ à partir du quelle l'électron excité est transféré à l'oxygène adsorbé formant l'ion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ce dernier est en équilibre avec HO_2^{\bullet} . Le H_2O_2 peut être obtenu par dismutation de $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ selon les équations (I.56). En fin le peroxyde d'hydrogène formé entre en réaction avec Fe^{2+} donnant lieu à la réaction de Fenton [143].



I.4 Les Photocatalyseurs

I.4.1 Le dioxyde de titane TiO₂

Le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plus utilisé dans le monde, Il est employé aussi dans une grande variété de peintures et de cosmétiques. Sa couleur blanche est due à son coefficient de diffusion très important où 96% de la lumière visible est réfléchi.

Le TiO₂ est un semi-conducteur avec une bande interdite d'environ 3,2 (eV). Donc, il n'absorbe que 5% de la lumière visible. Il possède trois formes cristallines selon la température de cristallisation, l'anatase (forme quadratique), le rutile (forme tétragonale) et la brookite (forme orthorhombique). La photoactivité de l'anatase est généralement supérieure à celle du rutile, cependant le TiO₂ P25-Degusa qui est un mélange d'anatase et de rutile dans les proportions 75%/25%, est le plus utilisé dans la plupart des applications environnementales et sert de référence dans les études photocatalytiques [144].

Des très hauts rendements de dégradation photocatalytique des composés organiques ont été observés dans de nombreux travaux en utilisant le TiO₂ comme semi-conducteur [145].

I.4.2 Les Oxydes de fer

Le fer en phase solide, majoritairement du fer(III), est généralement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes, des oxydes et des oxy-hydroxyde de fer amorphes qui jouent un rôle très important dans le cycle naturel du fer pour les systèmes biologiques. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans ou bien en particules fines dans les aérosols, les nuages et le brouillard et qui peuvent être facilement synthétisés dans les laboratoires [146].

Les composés ferriques sont les plus communément rencontrés dans les systèmes environnementaux parmi eux on cite l'Hématite (-Fe₂O₃), la Maghémite (-Fe₂O), la Goethite (-FeOOH) et la Lépidocrocite (-FeOOH). Le composé hybride (fer ferreux / fer ferrique) le plus connu est la magnétite [147].

La structure cristalline de la Goethite est orthorhombique alors que l'hématite est rhomboédrique. Cette dernière est constituée d'ions d'oxygène occupant un arrangement hexagonal avec des ions Fe³⁺ occupant des sites octaédriques. En ce qui concerne la magnétite et la maghémite, les ions oxygène sont présents dans un arrangement cubique. La magnétite possède une structure spinelle avec des ions Fe³⁺ distribués aléatoirement entre les sites octaédriques et tétraédriques et les ions Fe²⁺ occupant uniquement les sites octaédriques [148]. La structure spinelle est composée d'un assemblage compact cubique à faces centrées

d'ions O^{2-} délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille.

En présence d'eau, la surface des oxydes de fer se couvre de groupes hydroxyles qui sont les groupes fonctionnels des oxydes de fer. Ils sont des entités chimiquement réactives sur la surface du solide. Ils possèdent une double paire d'électrons ainsi qu'un atome d'hydrogène dissociable, qui leur permettent de réagir avec les acides et les bases. Les oxydes de fer sont donc amphotères [149]. A l'interface solide/liquide, des réactions de coordinations de surface se produisent, traitées comme une adsorption spécifique de H^+ , cations, anions et acides faibles.

I.4.2.1 Photoactivité des oxydes de fer

Les oxydes de fer (III) absorbent la lumière jusqu'à 600 nm. La plupart d'entre eux ont des propriétés de semi-conducteurs et peuvent se comporter comme des photocatalyseurs avec recombinaison rapide de la paire électron-trou positif [150]. La Figure I.8 présente les Spectres de la lumière absorbée et diffusée par la Goethite et l'Hématite

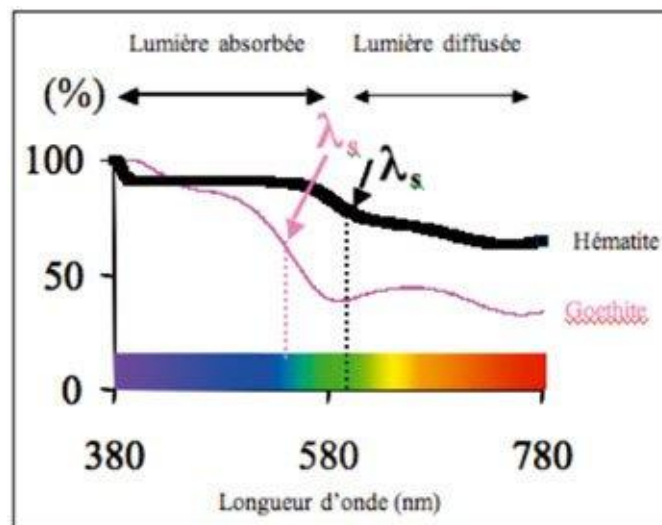


Figure I.8: Spectre de la lumière absorbée par la Goethite et l'Hématite

L'activité photocatalytique d'oxydes de fer via des propriétés de semi-conducteur a lieu de deux manières. Les trous à la surface solide peuvent oxyder les espèces en solution ou adsorbés ou bien ces trous se combinent avec des électrons pour inciter la dissolution de la phase solide. Le tableau suivant nous donne les valeurs de l'énergie de la bande gap de quelque oxyde de fer [151]

Tableau I.10 : Valeur de la bande gap de quelque oxyde de fer

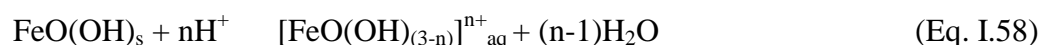
L'Oxyde de fer	Bande de gap (eV)
Hématite	2,2
Magnétite	0,1
Goethite	2,1
Lepidocrocite	2,06
Akaganéite	2,12

I.4.2.2 Dissolution des oxydes de Fer

La solubilité du fer dans l'eau est contrôlée par des processus chimiques et photochimiques à travers la dissolution induite d'oxydes de fer(III). Ces réactions peuvent notamment être très importantes pour les organismes vivants car elles libèrent du fer dissous qui leur est nécessaire. Les principaux réactifs participant à la dissolution des oxydes de fer minéraux sont H^+ , OH^- , H_2O ainsi que des ligands comme l'oxalate. La dépendance au pH est due au fait que les oxydes de surface en contact avec l'eau, sont transformés en oxyde hydraté ou en hydroxydes. La charge de cette surface hydroxylée est la conséquence d'un transfert de protons à la surface mais l'interaction entre la surface et ces espèces réactives ne peut être considérée que via des interactions chimiques. La substitution métallique peut avoir une influence sur les mécanismes de solubilité. Le Cr(III) par exemple stabilise la Goethite et la préserve d'une dissolution par protonation alors que celle-ci est favorisée lors d'une substitution par le Mn, Al, Ni et Co [152,153].

1) Dissolution induite par les protons

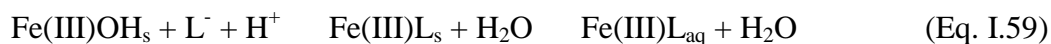
En solution acide, les protons s'adsorbent sur les groupes hydroxyles de la surface et donc affaiblissent les liaisons entre les atomes du fer et les atomes d'oxygène. Le Fe(III) est détaché du cristal et la nouvelle surface est à son tour attaquée. Le mécanisme détaillé de la dissolution des oxydes de fer par protonation a été proposé par Stumm et Furrer (1987) [154], l'équation de dissolution proposée est la suivante.



2) Dissolution par la complexation

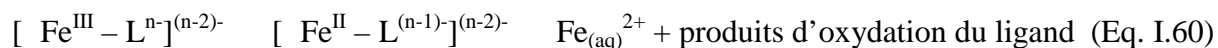
Les ligands organiques peuvent former des complexes de surface avec les atomes de Fe(III) à la surface de l'oxyde. Il s'en suit un affaiblissement par polarisation des liaisons du cristal autour du Fe(III) complexé et le complexe se détache ensuite de la surface. Les complexants

qui forment des chélates sont particulièrement efficaces. Le pH joue un rôle important dans ces processus par exemple, la dissolution de la goethite par l'acide oxalique est maximale à pH 2,6 alors que la dissolution de l'Hématite par l'acide citrique est maximale entre pH 4 et 5 [155].



3) Dissolution réductrice

Dans ce processus le réducteur, forme un complexe avec un atome de Fe(III) à la surface de l'oxyde et réduit le Fe(III) en Fe(II) en lui transférant un électron tandis qu'il est lui-même oxydé. Le détachement des ions Fe(II), qui contrôle souvent la vitesse de réaction est plus facile que celui des ions Fe(III) parce que la taille du Fe(II) est plus grande que celle du Fe(III) (0,078 contre 0,064 nm) [156].



4) Photo-dissolution des oxydes de Fer

Ce processus se fait par une réduction photochimique directe des Fe(III) de la surface en Fe(II) suivi du détachement de ces derniers. Le transfert d'électron se produit à travers une transition de transfert de charge propre à l'oxyde de Fe(III) en faisant intervenir ses propriétés semi-conductrices. Une lumière possédant une énergie située dans le proche UV du spectre solaire avec des longueurs d'onde < 400 nm est nécessaire pour que la réaction se produise.

5) Photo-dissolution en présence d'oxalate

Dans le cas de la dissolution des oxydes de fer induite par la lumière, l'oxalate agit à la fois comme un donneur d'électron et comme un complexant de surface qui favorise le détachement des centres métalliques de la surface. Le transfert d'électron se produit selon une transition de transfert de charge du coordinat vers le métal (LMCT) du complexe de surface. Suivant l'intensité de la lumière et l'énergie des photons, différentes réactions peuvent se produire :

- Une photolyse des complexes Fe(III)-oxalate en solution.
- Une réaction chimique réductrice catalysée par le Fe(II). Une partie du Fe(II) produit photochimiquement est réadsorbé sur la surface par l'intermédiaire de l'oxalate qui se comporte comme un pont entre la surface et le Fe(II). Ce pont oxalique permet aussi le transfert d'électron du Fe(II) vers le Fe(III) de surface. Puisque dans certaines circonstances la dissolution des oxydes de fer induite par la lumière dépend d'une part de

la concentration en Fe(II) réadsorbé, la réaction qui en résulte peut être considérée comme une dissolution auto catalytique [157].

I.5 Principaux radicaux intervenant dans les procédés d'oxydation avancée

I.5.1 Le radical hydroxyle (OH^\bullet)

Le radical hydroxyle est connu parmi les oxydants les plus puissants avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin fort, les radicaux HO^\bullet existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O^\bullet ($\text{pK}_a = 11,9$) réagit plus lentement par attaque nucléophile.

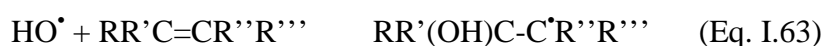


Le temps de demi-vie des radicaux HO^\bullet est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [158]. Les vitesses de réaction entre les radicaux HO^\bullet et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de $10^6 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [159]. Les radicaux hydroxyle peuvent réagir avec les composés organiques essentiellement par trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés [160]:

1) Abstraction d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H,



2) Addition électrophile sur la double liaison



3) Transfert d'électrons, où HO^\bullet est l'accepteur d'électron

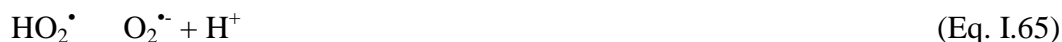


Ils peuvent aussi attaquer le benzène et les cycles aromatiques halogènes, conduisant à la génération des phénols correspondant. Les radicaux hydroxyle sont connus d'être très peu, voir non sélectif envers plusieurs classes de composés organiques.

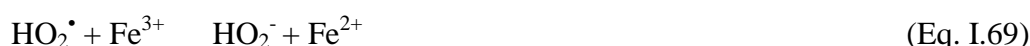
I.5.2 Le radical hydroperoxyde et superoxyde ($\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^\bullet$)

La réactivité de O_2^\bullet dépend grandement de la nature de la solution [161]. En effet, O_2^\bullet est beaucoup plus réactif dans des solvants aprotiques qu'en solutions aqueuses. Dans un milieu aprotique, c'est un bon nucléophile et réducteur et il réagit avec de nombreux composés. En milieu aqueux, au contraire, O_2^\bullet est considérablement moins réactif, sa réaction prédominante étant sa dismutation en H_2O_2 et O_2 selon les réactions (Eq I.65 – I.67).

le pKa du couple acido-basique étant de 4,8 [162]. En milieu acide dilué ou neutre, il y a en effet présence simultanée des deux espèces acido-basiques $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$.



La vitesse de dismutation est donc fortement dépendante du pH et est beaucoup plus rapide à pH=4,8 valeur du pKa du couple [161]. Ainsi, en solutions aqueuses, $\text{O}_2^{\bullet-}$ est considérablement plus réactif avec des métaux qu'avec des substances organiques et même des traces de métaux peuvent efficacement catalyser les réactions.



I.5.3 Le radical Carbonate $\text{CO}_3^{\bullet-}$

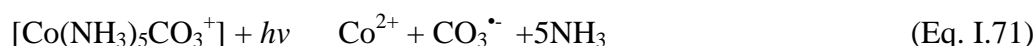
Le radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ est une espèce très réactive dont le potentiel d'oxydation est élevé [163], à pH 7,0 le potentiel d'oxydoréduction de couple $\text{CO}_3^{\bullet-} / \text{HCO}_3^-$ est établie à 1,78 V (ENH) [164].



Il existe plusieurs méthodes de génération du radical carbonate

1) La génération directe

- Photolyse d'une solution de complexe carbonato-aminé de cobalt(III) à 254 nm

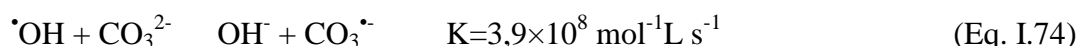
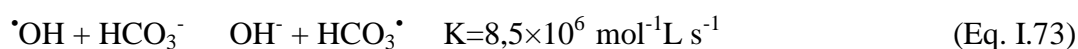


- Photolyse flash (< 200 nm) de solutions aqueuses d'ion carbonate



2) La génération "indirecte", qui fait intervenir une espèce radicalaire intermédiaire réagissant avec les ions hydrogencarbonate pour former le radical carbonate.

Les radicaux carbonate peuvent être formé à partir de la réaction avec les radicaux $^\bullet\text{OH}$ selon les réactions suivantes [165].



I.5.4 Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Au cours des dernières années, le radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) a été de plus en plus considéré en tant qu'agent oxydant pour la dégradation des polluants organique. En effet, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ possède un potentiel redox très élevé ($E_0 = 2,5-3,1 \text{ V(ENH)}$) pour le couple $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$) et peut agir comme accepteur d'électron permettant des voies de réaction qui ne sont pas possibles dans le cas de $\bullet\text{OH}$ [166].

Les radicaux sulfate peuvent être générés par la réaction des ions persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ avec des ions inorganiques nucléophiles tels que Fe^{2+} , Co^+ , Zn^+ et Cd^+ . Le persulfate peut être aussi activé par photolyse à 254 nm pour donner des radicaux sulfates selon la réaction suivante [167].



La réaction entre les ions sulfate et les radicaux $\bullet\text{OH}$ est une autre voie de formation des radicaux sulfate.



I.6 Elimination de l'amoxicilline par les POA

Depuis son introduction sur le marché mondial, son utilisation massive et sa faible biodégradabilité ont fait de l'AMX un polluant médical majeur. La prévention est donc essentielle. Plusieurs études sur l'élimination de l'AMX ont été réalisées, le taux d'élimination dépend du procédé de traitement. Le tableau suivant résume les travaux récents effectués sur cette molécule.

Tableau I.11 : Travaux récents sur la dégradation de l'AMX par les POA

Méthodes	Conditions expérimentales	Résultats	référence
Photocatalyse oxyde de graphène	[AMX] = 200 mg/L [catalyseur] = 0,6 g/L pH = 5 Lampe Xe : 300W	94 % de dégradation a été obtenu après 2 heures d'irradiation avec l'élimination de 80% de la TOC.	Cao Yang et al. (2017) [168]
ZnO-CuO / solaire	[AMX] = 50 mg/L [ZnO-CuO] = 0,5 g/L pH = 11	92% de dégradation a été obtenu après 4 heures d'irradiation solaire.	Belaissa et al. (2016) [169]
Photocatalyse TiO ₂ /Zeolite	[AMX] = 30 mg/L [TiO ₂ -Zeolite] = 2 g/L pH = 4 lampe: Hg moyenne pression (200-600 nm) 47 W (avec un filtre	88% de dégradation et 25 % d'élimination de la DCO ont été obtenus après 4 h d'irradiation.	Kanakaraju et al. (2015) [170]

	qui coupe sous 290 nm)		
TiO ₂ / UV supporté sur charbon actif	[AMX] = 150 mg/L [TiO ₂] = 1,5 g/L pH : 3-9 lampe: 248 – 579 nm	Une dégradation de 87% a été obtenue après 150 min La photodégradation de AMX est bien décrite par le model Langmuir–Hinshelwood	Shaik Basha et al. (2014) [171]
Fenton / microondes	[Fe(II)] = 95 mg/L, [H ₂ O ₂] = 2,35 mg/L pH = 3,5 p = 162 w	Une dégradation complète a été obtenue en 5 minutes, alors qu'en absence des microondes seulement 60% de dégradation a été observée.	Homem et al. (2013) [172]
TiO ₂ / UV	[AMX] = 10 mg/L [TiO ₂] = 0,5 - 1 g/L pH = 5 et 7,5 lampe UV: 365nm	Dégradation totale de l'AMX après 25 min et 60 min dans l'eau ultra pure et l'effluent de STEP respectivement une minéralisation obtenue en 25 min de l'ordre de 93%. L'augmentation de pH de 5 à 7,5 n'a aucun effet sur la dégradation cependant la minéralisation est ralentie.	Dimitrikapoulou et al. (2012) [173]
Photo-Fenton	[AMX] = 50 mg/L [Fe(II)] = 0.05 mM [H ₂ O ₂] = 120 mg/L pH = 2,5-2,8 lampe: 300–800 nm, 250 Wm ⁻²	La dégradation est plus favorisée avec le ferrioxalate de potassium par rapport au sulfate de fer où une dégradation totale a été obtenue en 5 minutes. Un bio essai réalisé sur <i>daphnia magna</i> montre que la solution traitée par Fer-oxa/UV pendant 90 minutes est plus toxique que la solution du départ.	Trovo et al. (2011) [101]
Fenton	[AMX]= 10-200 mg/L [Fe(II)] = 0–50 mg /L [H ₂ O ₂] = 10–500 mg /L pH = 3,5	Le rapport optimale [H ₂ O ₂]/ [Fe ²⁺] est de 10 Dégradation totale après 2,5 min Elimination de 37% de COT après 15 min	Ay et Kargi (2010) [174]
TiO ₂ / UV	[AMX]= 1-100 mg/L [TiO ₂] = 1.0 g/L pH : 3-9 Lampe UV- 365nm: 0,5 mWcm ⁻²	Une élimination de la DCO entre 10 et 40% après 6h d'irradiation. pH optimal = 6	Klauson et al. (2010) [175]

I.7 Mécanismes de dégradation de AMX par les radicaux hydroxyle

Les radicaux hydroxyle peuvent réagir avec l'AMX par hydroxylation qui se produit dans des positions différentes. Trovo et al. (2011) [101] ont étudié la dégradation de l'AMX par photoFenton. Le suivi de la dégradation avec HPLC-Mass a permis d'identifier les photoproduits avec la conception d'un mécanisme réactionnel. L'hydroxylation se fait sur le cycle benzénique et sur la molécule d'azote de la fonction amide produisant les intermédiaires C5 et C7, comme indiqué dans la Figure (I.9). Les radicaux hydroxyle peuvent aussi attaquer les photoproduits et les produits de l'hydrolyse de l'AMX en formant les produits C11, C15 et C16.

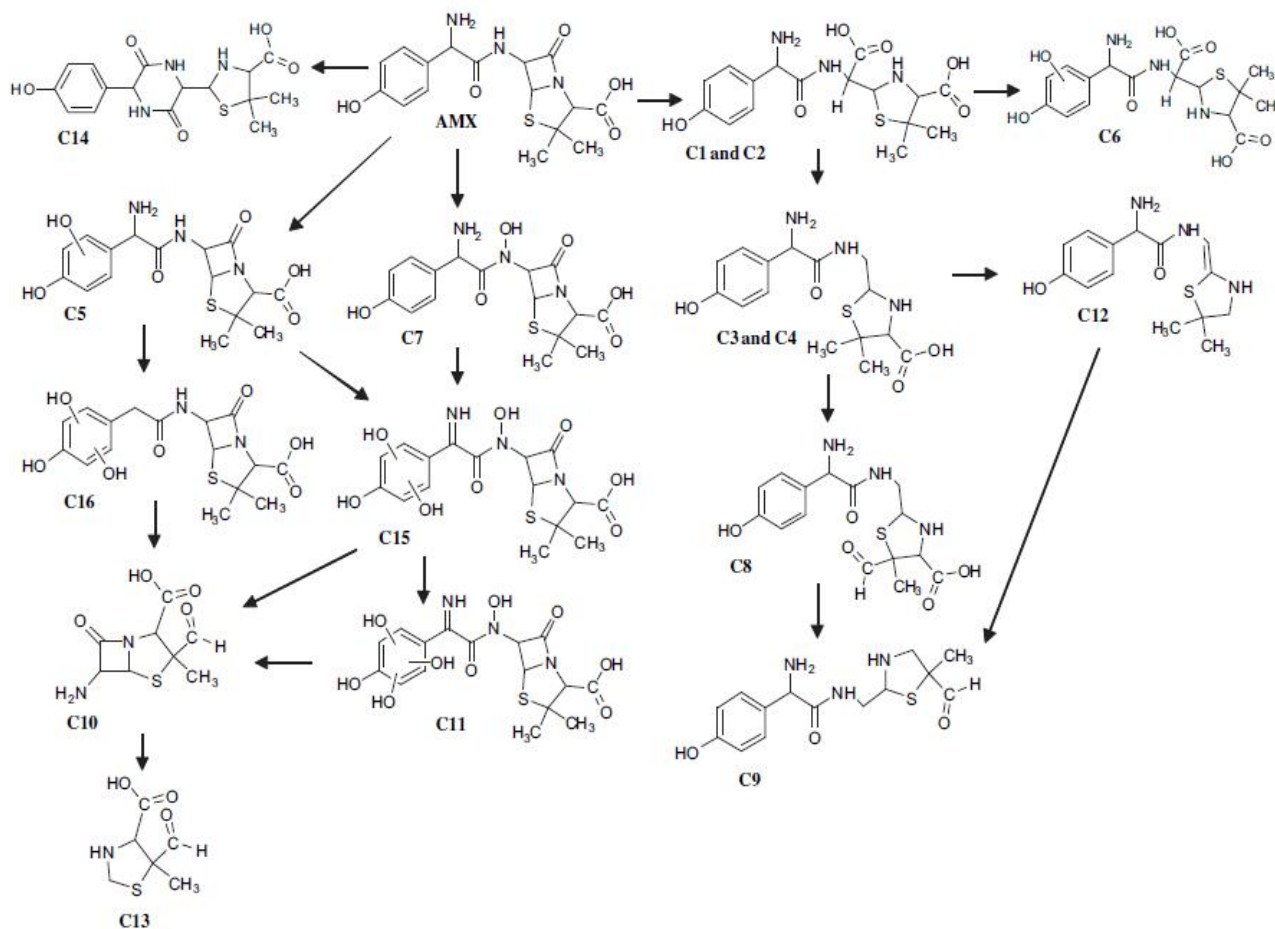


Figure I.9 : Voies de dégradation de l'AMX par les $\cdot\text{OH}$, identifiés par Trovo et al. (2011) [101].

Dans le même contexte, Klauson et al. (2010) [175] ont étudié la dégradation de l'AMX en présence de TiO_2 sous irradiation UV, l'hydroxylation au niveau du cycle aromatique été une des voies de dégradation de AMX, et se produits dans les deux positions méta du cycle aromatique (Figure I.10).

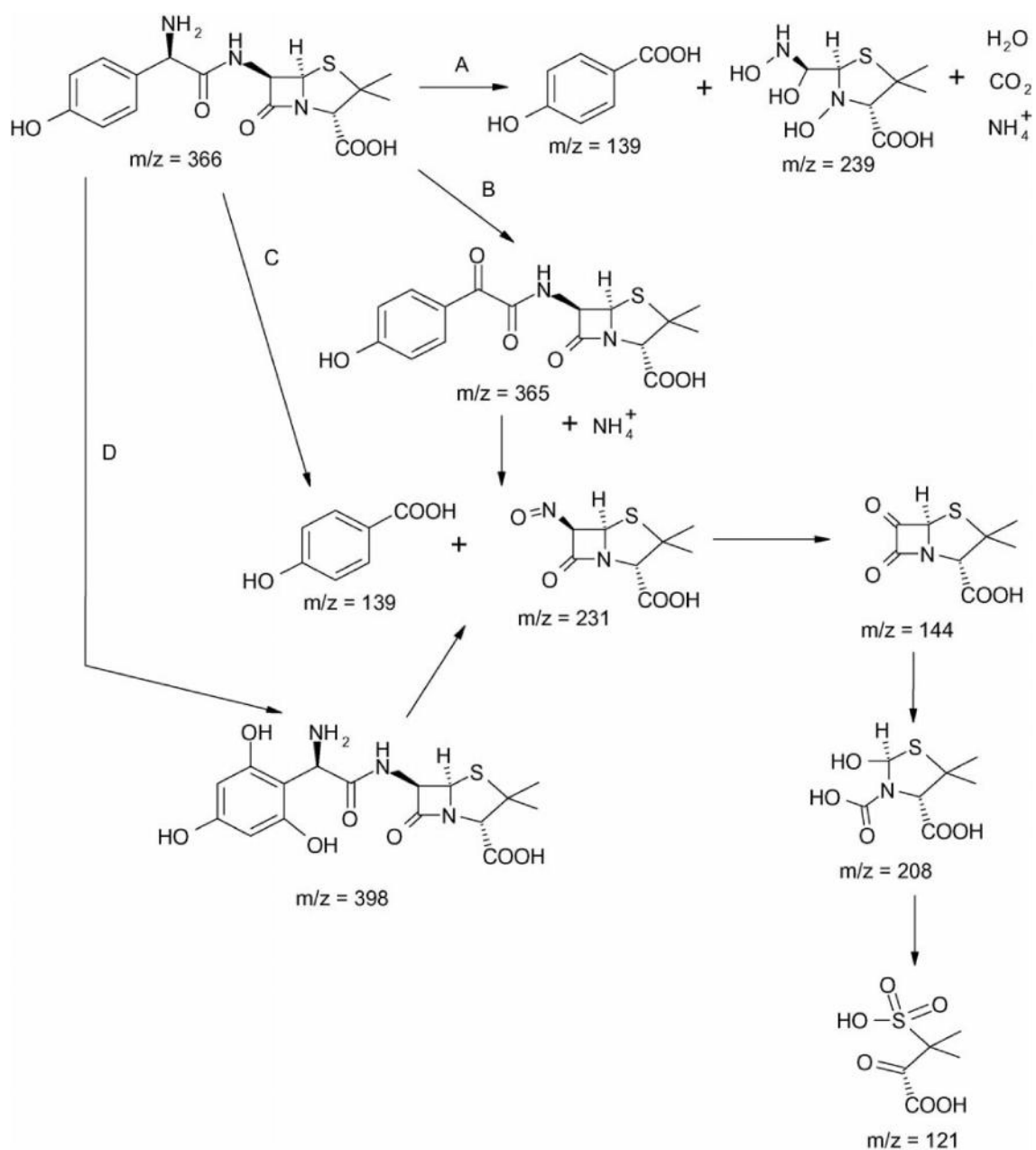


Figure .I.10 : Voies de dégradation photocatalytique de AMX par TiO₂ [175].

I.8 Références

- [1] J. Dangoumau. Pharmacologie générale, département de pharmacologie, Université Victor Segalen-Bordeaux 2, Edition 2006, 2006.
- [2] A. Dirany, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de doctorat, Université Paris-est, 2010.
- [3] Rapport sectoriel N°1 de l'industrie pharmaceutique, Ministère de l'Industrie, de la Petite et Moyenne Entreprise et de la Promotion de l'investissement. Document de travail N°21/DGIEEP/11, 2011.
- [4] C. Hignite, D.L. Azarnoff, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxy isobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Sci*, 20, 337-341, 1977.
- [5] C. Carlsson, A. K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kuhler, Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients, *Sci Total Environ* 364(1-3), 67-87, 2006.
- [6] D. Ashton, M. Hilton, K.V. Thomas, Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, *Sci. Total Environ*, 333: 167-184. 2004
- [7] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, B.L. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36: 1202-1211, 2002.
- [8] D.W. Kolpin, M. Skopec, M.T. Meyer, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions, *Sci. Total Environ.* 328: 119-130, 2004.
- [9] D. Bendz, N.A. Paxéus, T.R. Ginn, F.J. Loge, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden, *J. Hazard. Mater.* 122: 195-204, 2005.
- [10] S. Weigel, Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment, Thèse de doctorat, University de Hamburg, 2003.
- [11] G.R. Boyd, H. Reemtsma, D.A. Grimm, S. Mitra, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada, *Sci. Total Environ.* 311: 135-149, 2003.
- [12] Académie nationale de pharmacie, médicaments et environnement rapport de septembre 2008, 103p, 2008.
- [13] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhøft, S.E. Jørgensen, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review, *Chemosphere*, 36, 357-393, 1998.

- [14] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli, Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*, 355, 1789-1790, 2000.
- [15] J. Eurin, O. Donatienne, T. Karen, C. Marc, Contamination des eaux superficielles par les substances pharmaceutiques : Diffusion d'antibiotiques par la médecine humaine et les activités d'élevage. Laboratoire Hydrologie et Environnement EPHE/UMR Sisyphe 4, place Jussieu 75252 Paris cedex 5, 2004.
- [16] S. Zabczynski, Report of new strategies for minimise PPs discharge, Bruxelles, Commission Européenne, 52 p. 2008.
- [17] T. Steger-Hartmann, K. Kümmerer, A. Hartmann, Biological Degradation of Cyclophosphamide and Its Occurrence in Sewage Water, *Ecotoxicol, Environ. Saf.* 36: 174-179, 1997.
- [18] E. Kampa, R. Vidaurre, C. Laaser, State-of-art review of policy instruments to limit the discharge of pharmaceutical products into European Waters, Bruxelles, Commission Européenne, 46 p, 2008.
- [19] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges, *J. Environ. Man.*, 90, 8, 2354-2366, 2009.
- [20] S. Thiele-Bruhn, Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review. *J Plant Nutr Soil Sc*, 166(2), 145-167, 2003.
- [21] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment, A review Part I. *Chemosphere* 75(4), p. 417-434, 2009.
- [22] J. Beausse, Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends Analyt. Chem.* 23: 753-761, 2004.
- [23] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by products, from resource to drinking water. *Environ Int*, 35(5),p. 803-814, 2009.
- [24] M.W. Lam, S.A. Mabury, Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. *Aquat Sc*, 67, 177-188, 2005
- [25] T. Vasconcelos, D.M. Henriques, A. König, A.F. Martins, K. Kümmerer "Photodegradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products, *Chemosphere*, 76, 487-493, 2009.
- [26] M. Soufan. Oxydation par le chlore des composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2011.
- [27] K. Kümmerer, E. Helmers, Hospitals as a source of gadolinium in the aquatic environment, *Environ Sci Technol*, 34, 573-577, 2000.

- [28] J.T. Yu, E.J. Bouwer, M. Coelhan, Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent, *Agric Wat Man*, 86, 72-80, 2006.
- [29] S. Gartiser, E. Urich, R. Alexy, K. Kümmerer, Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes. *Chemosphere* 66 1839–1848, 2007.
- [30] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, Biodegradability of the anti-tumour agents 5-fluorouracil, cytarabine and gemcitabine: impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluents, *Acta Hydroch, Hydrob*, 25: 166-172, 2004.
- [31] T. Polubesova, Z. Dikla, G. Ludmila, N. Shlomo. Water remediation by micelle-clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics, *Water Res*, 40: 2369-2374, 2006.
- [32] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76: 122-159, 2006.
- [33] T.A. Ternes, Occurrence of drugs I german sewage treatment plants and river. *Water Res.* 32: 3245-3260, 1998.
- [34] C.D. Metcalfe, B.G. Koenig, D.T. Bennie, M. Servos, Ternes T.A, R. Hirsch, Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ. Toxicol. Chem.* 22: 2872-2880, 2003.
- [35] J.B. Quintana, S. Weiss, T. Reemtesma, Pathways and the metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Res.* 39: 2654-2664, 2005.
- [36] T. Heberer, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of the recent research data. *Toxicol. Lett.* 131: 5-17. 2002.
- [37] H.R. Buser, M.D. Müller, Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide Mecoprop in various Swiss lakes and the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32: 188-192, 1998.
- [38] P.H. Roberts, K.V. Thomas, The occurrence of selected pharmaceuticals in waste-water effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.* 356: 143-153. 2005.
- [39] E.M. Golet, A.C. Alder, W. Giger, Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3645–3651, 2002.
- [40] S. Castiglioni, R. Bagnati, R. Fanelli, F. Pomati, D. Calamari, E. Zuccato, Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 357–363. 2006.

- [41] F. Gagne, C. Blaise, C. Andre, Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotox Environ Safe*, 64(3), p. 329-336, 2006.
- [42] P.D. Thaker, Pharmaceutical data elude researchers, *Environ. Sci. Technol.* 139: 193-194. 2005
- [43] D.B. Huggett, B.W. Brooks, B. Peterson, C.M. Foran, D. Schlenk, Toxicity of selected beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 43: 229-235, 2002.
- [44] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtera, M. Rubino, Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Sci. Total Environ.* 348: 93-101, 2005.
- [45] J.A. Lachlan, E. Simpson, M. Martin, Endocrine disrupters and female reproductive health, *Best Practice Res Clin Endocrinol Metabol*, 20, 63-75, 2006.
- [46] F.M. Christensen, Pharmaceuticals in the environment. A human risk? *Regul Toxicol Pharmacol*, 28, 212-221, 1998.
- [47] F.C. Cabello, Antibiotics and aquaculture in Chile: implications for human and animal health, *Rev Med Chil*, 132, 1001-1006, 2004.
- [48] A.A. Salyers, A. Gupta, Y. Wang, Human intestinal bacteria as reservoirs for antibiotic resistance genes, *Trends Microbiol*, 12, 412-316, 2004.
- [49] FC. Cabello, Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment, *Environ Microbiol* 8, 1137-1144, 2006.
- [50] L.J.V. Piddock, Does the use of antimicrobial agents in veterinary medicine and animal husbandry select antibiotic-resistant bacteria that infect man and compromise antimicrobial chemotherapy *J. Antimicrobiol Chemother* 38, 1-3, 1996.
- [51] L.J.V. Piddock, Fluoroquinolone resistance: Overuse of fluoroquinolones in human and veterinary medicine can breed resistance, *Brit Med J*, 317, 1029, 1998.
- [52] C. Coetsier, Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur: occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination. Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2009.
- [53] J.P. Bound, N. Voulvoulis, Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies. *Chemosphere* 56, 1143-1155, 2004.
- [54] J.P. Besse, J. Garric, Médicaments à usage humain: risque d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. Proposition d'une liste de médicaments à usage humain à surveiller dans les eaux de surface continentales, 238p. Agence de l'Eau R.M.C. Lyon, 2007

- [55] M.J. Capdeville, Etudes des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits «émergents» dans les systèmes aquatiques. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. 2011.
- [56] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M.T. Meyer, Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J Environ Eng* 128, 253-260, 2002.
- [57] M.L. Janex-Habibi, A. Bruchet, T. Ternes, Effet des traitements d'eau potable et d'épuration des eaux usées sur les résidus médicamenteux. Résultats du projet Poseidon. *TSM* 11, 59-66, 2004.
- [58] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ Sci Technol* 39, 6649-6663, 2005.
- [59] Q. Wu, Z. Li, H. Hong, Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite, *Appl Clay Sci*, 74 66-73, 2013.
- [60] M. Bedner, W.A. Maccrehan. Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine *Environ Sci Technol*, 40, 516-522, 2006.
- [61] J.B. Quintana, R. Rodil, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodriguez. Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology, *Water res*, 44, 243-255, 2010.
- [62] A. Manhal. Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.
- [63] D. Nasuhoglu, A. Rodayan, D. Berk, V. Yargeau, Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 189-190, 2012.
- [64] C.V. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J. López-Peñalver, Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation, *Chem. Eng. J.* 178 115–121, 2011.
- [65] F. Igerslev, L. Toräng, M.L. Loke, B. Halling-Sørensen, N. Nyholm, Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, 44, 865-872, 2001.
- [66] P. Drillia, S. N. Dokianakis, M.S. Foutoulakis, M. Karnaros, K. Stamatelatou, G. Lyberatos, On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *J Hazard Mater*, 122, 259-265, 2005.
- [67] M. Escolà Casas, R.K. Chhetri, G. Ooi, K.M.S. Hansen, K. Litty, M. Christensson, C. Kragelund, H.R. Andersen, K. Bester, Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by a hybrid biofilm and activated sludge system (Hybas). *Sci. Total Environ.* 530–531, 383–392, 2015.

- [68] C. Zwiener, T.J. Gremm, F.H. Frimmel. Pharmaceutical Residues in the aquatic environment and their significance for drinking water production. Pharmaceuticals in the environment: Sources, Fate, Effects and Risks, Kummerer K. (Editor) Springer, Heidelberg, 2001.
- [69] S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak, Subject Index, in: Compr. Chemom., Elsevier, Oxford, 2009: pp. 541–634.
- [70] N. Paxéus, Removal of Selected NADISs, Gemfibrozil, Carbamazepin, *B*-Blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to aquatic environment, proceeding, 4th IWA Specialized Conference on assessment and control of hazardous substances in water, Aachen, Germany, 14-17, 2003.
- [71] B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C.H. Lutzhoft, S.E. Jorgensen, Occurrence fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere, 36, 2, 357-393, 1998.
- [72] B.N. Jacobsen, D. Kjersgaard, M. Winter Nielsen, K. Gustavson. Combined chemical analyses and Biomonitoring at Avedøre WWTP in 2002; proceedings, IWA specialized Conference on assessment and control of Hazardous Substances in water, Aachen, Germany, 14-17, 2003.
- [73] H. Gauthier, V. Yargeau, D.G. Gooper, Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhodococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. Sci Total Environ, 408, 1701-1706, 2010.
- [74] C. Bisson-Boutelliez. *Desulfovibrio* spp. dans la maladie parodontale : Interactions avec les cellules épithéliales KB et activité de l'amoxicilline libre ou complexée sur ses formes extracellulaires et intracellulaires. Thèse de l'université de Nancy. p56, 2009.
- [75] R. Hirsch, T. Ternes, K.L. Haberer. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. Sci total environ, 225, 109-118, 1999.
- [76] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Fanelli, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, J Hazard Mater 122, 205-209, 2005.
- [77] A. Sadezky, D. Löffler, T. Ternes, Proposal of an environmental indicator and classification system of pharmaceutical product residues for environmental management. In Projet Européen KNAPPE, 92 p. European Commission, 6th Framework Program, 2008.
- [78] J. Besse, C. Barreto, J. Garric, Exposure Assessment of Pharmaceuticals and Their Metabolites in the Aquatic Environment: Application to the French Situation and Preliminary Prioritization Hum. Ecol. Risk Assess, 14, 4, 2008.
- [79] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, Aquat. Toxicol. 76: 122-159. 2006.
- [80] C. Paffoni, B. Welte, M. Gousailles, A. Montiel, Nouvelles molécules mises en cause par les directives Européennes : de la station d'épuration à l'usine de traitement d'eau potable. Journal Européen d'Hydrologie. 37(1): 21-38, 2006.

- [81] A. Watkinson, E. Murby, D. Kolpin, S. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water *Sci total Environ*, 407 2711 – 2723, 2009.
- [82] R. Andreozzi, V. Caprio, C. Ciniglia, M. De Champdore, R. Lo Giudice, R. Marotta, E. Zuccato, Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environ. Sci. Technol.* 38 (24), 6832–6838, 2004.
- [83] P.K. Mutiyar, A.K. Mittal, Occurrences and fate of an antibiotic amoxicillin in extended aeration-based sewage treatment plant in Delhi, India: a case study of emerging pollutant. *Desalin. Water Treat.* 51, 6158-6164, 2013.
- [84] E. Aydin, I. Talinli, Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. *Chemosphere* 90, 2004-2012, 2013.
- [85] A. Watkinson, E. Murby, S. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling *Water Res.* 44 4164-4176, 2007.
- [86] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* 42, 3498-3518, 2008.
- [87] E. Zuccato, R. Bangnati, F. Fioretti, M. Natangelo, D. Calamari, R. Fanelli, Environmental loads and detection of pharmaceuticals in Italy, pharmaceuticals in the environment: sources, Fate, Effects and Risks, Kummerer K. (editor), Springer, Heidelberg. 2001.
- [88] A. Alighardashi. Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines. Thèse de doctorat, Université de Nancy, 2007.
- [89] A. Längin, , R. Alexy, A. König, K. Kümmerer, Deactivation and transformation products in biodegradability testing of b-lactams piperacillin and amoxicillin. *Chemosphere* 75 (3), 347-354, 2009.
- [90] X. Pan, C. Deng, D. Zhang, J. Wange, G. Mua, Y. Chend, Toxic effects of amoxicillin on the photosystem of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aqua Toxicol* 89 207–213, 2008.
- [91] H.C. Holten-Lützhof, B. Halling-Sorensen, S.E. Jorgensen, Algal toxicity of antibacterial agents applied in Danish fish farming. *Arch. Environ, Contam. Toxicol.* 36, 1–6, 1999.
- [92] K. Bush, G.A. Jacoby, A.A. Medeiros. A functional classification scheme for beta-lactamases and its correlation with molecular structure. *Antimicrob Agents Chemother* 39, 1211-1233, 1995.

- [93] A. Mosca, L. Miragliotta, M.A. Iodice, A. Abbinante, G. Miragliotta. Antimicrobial profiles of *Prevotella* spp. and *Fusobacterium nucleatum* isolated from periodontal infections in a selected area of southern Italy. *Int J Antimicrob Agents* 30, 521-524, 2007.
- [94] E. K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso N. Indraswati, S. Ismadji. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics, *Water research* 43, 2419–2430, 2009.
- [95] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *J Hazard Mater*, 122, 243-250, 2005.
- [96] R. Guo, X. Xie J. Chen, The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system. *Environ Technol*, 36, 844-51, 2015.
- [97] M. A. Baghapour, M. R. Shirdarreh, M. Faramarzian, Degradation of Amoxicillin by Bacterial Consortium in a Submerged Biological Aerated Filter: Volumetric Removal Modeling. *J Health Sci Surveillance Sys* 2; 1, 2014.
- [98] E. Nagele, R. Moritz, Structure elucidation of degradation products of the antibiotic amoxicillin with ion trap MS and accurate mass determination by ESI TOF. *J. Am. Soc. Mass Spectrom*, 16, 1670-1676. 2005.
- [99] I. Gozlan, A. Rotstein, D. Avisar, Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: identification and determination in the aquatic environment, *Chemosphere* 91, 985-992. 2013.
- [100] K. Hirte, B. Seiwert, G. Schüürmann, T. Reemtsma, New hydrolysis products of the beta-lactam antibiotic amoxicillin, their pH-dependent formation and search in municipal wastewater. *Water Res* 88, 880-888, 2016.
- [101] A.G. Trovo, R.F.P. Nogueira, A. Aguera, A.R. Fernandez-Alba, S. Malato, Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process-Chemical and toxicological assessment. *Water res* 45, 1394 -1402, 2011.
- [102] R. huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur Différents supports (medias) Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat de l'université CLAUDE BERNARD - LYON I, 2006.
- [103] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrason Sonochem*, 4, 4, 295-300, 1997.
- [104] H. Huang, D.Y.C. Leunga, P.C.W. Kwong, J. Xiong, L. Zhang: Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. *Catal Today* 201, 189–194, 2013.
- [105] K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, V. Pimienta, E. Oliveros, M.T. Maurette, F. B. Marquie, Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. *Photochem. Photobiol. Sci*, 4, 406-408, 2005.

- [106] I. Nicole, J.P. Duguet, C. Bonnel, Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen actinometry. *Wat Res*, 24, 157-168. 1990.
- [107] M.C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de l'université de marne-la vallée, 2004.
- [108] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones. 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mat*, 92, 33-50, 2002.
- [109] F. Haber, J. Weiss, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci*, 147, 861, 332–351, 1934.
- [110] F.L.Y. Lam, X. Hu, A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range, *Catal. Commun*, 8, 2125–2129. 2007.
- [111] L. Ravichandran, K. Selvam, M. Swaminathan, Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light, *J. Photochem. Photobiolo A: Chem*, 188 392–398. 2007.
- [112] M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigm.*, 71, 236–244, 2006.
- [113] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe³⁺-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol*, 26, 944-951, 1992.
- [114] J.J Pignatello, D. Liu, L.P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction, *Environ. Sci. Technol*, 33, 1832-1839. 1999.
- [115] M. Rodriguez, V. Timokhin, F. Michl, S. Contreras, J. Gimenez, S. Esplugas, The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene, *Catal. Today*. 76 291-300, 2002.
- [116] R.J. Kinght , R.N. Sylva, Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C, *I. Inorg. Nucl. Chem*, 37, 779-783. 1975.
- [117] B.C. Faust, J. Hoigne, Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of [•]OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ*, 24, 79-89, 1990.
- [118] N. Brand, Dégradation de composés entrant dans la formulation des détergents photoinduite par le fer (III) en solution aqueuse, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1998.
- [119] H. Kawaguchi, A. Inagaki, Kinetics of ferric ion promoted photodecomposition of 2-chlorophenol, *Chemosphere*, 28, 1, 57–62, 1994.

- [120] P. Mazellier, M. Bolte, Iron (III) promoted degradation of 2, 6-dimethylphenol in aqueous solution, *Chemosphere*, 35, 10, 2181–2192, 1997.
- [121] P. Mazellier, J. Jirkovsky, et M. Bolte, Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution, *Pestic sci*, 49, 3, 259–267, 1997.
- [122] H. Mešt'ánková, G. Mailhot, J.F. Pilichowski, J. Kr sa, J. Jirkovsk , et M. Bolte, Mineralisation of Monuron photoinduced by Fe (III) in aqueous solution, *Chemosphere*, 57, 10, 1307–1315, 2004.
- [123] N. Debbache, K. Djebbar, B. Lavedrine, G. Mailhot, et M. Bolte, Fe (III) promoted LAS (linear alkylbenzenesulfonate) removal from waters, *Chemosphere*, 72, 3, 457–464, 2008.
- [124] C. Zhang, L. Wang, G. Pan, F. Wu, N. Deng, G. Mailhot, H. Mestankova, M. Bolte, Degradation of atrazine photoinduced by Fe (III)–pyruvate complexes in the aqueous solution, *J hazard mater*, 169, 1, 772–779, 2009.
- [125] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, et E. Glebov, Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system, *J of Hazard Mater*, 148, 1, 360–365, 2007.
- [126] E.M. Rodriguez, B. Nunez, G. Fernandez, F.J. Beltran , Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Applied Catal B: Environ* 89, 214–222, 2009.
- [127] S. Chakrabarti, K.D. Binay, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mater*, 112, 269–278, 2004.
- [128] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 53, 115– 129, 1999.
- [129] J. Navio, G. Colon, M. Litter, G. Bianco, Synthesis, characterization and photoactivity properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron(III) acetylacetonate, *J. Mol. Catal. Chem*, 106, 267-276, 1996.
- [130] N. Dulova, T. Marina, D. Aleksandr. Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes. *EnvironTechnol.* 32, 4, 439-446. 2011.
- [131] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. A review. *Appl Clay Sci.* 47: 182-192. 2010.
- [132] F.C.C. Moura, M.H. Araujo, R.C.C. Costa, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, A.A. Macedo Waldemar, R.M. Lago, Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere.* 60, 1118-1123. 2005.
- [133] S. Navalon, A. Mercedes, G. Hermenegildo, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, *Applied Catal B: Environ.* 99, 1-26, 2010.

- [134] N. Banic, A. Biljana, K. Jugoslav, S. Daniela, L. Davor, C. Zara, G. Valéria, Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catal B : Environ.* 107, 363-371. 2011.
- [135] C. Catrinescu, A. Daniela, A. Petru, T. Carmen. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Applied Clay Sci.* 58, 96-101, 2012.
- [136] A. Voegelin, S. J. Hug, Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) by Hydrogen Peroxide on the Surface of Ferrihydrite: An in Situ ATR-FTIR Study, *Environ. Sci. Technol.* 37, 5, 972-978, 2003.
- [137] S.S. Lin, D. Mirat Gurol. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environ. Sci. Technol.* 32, 10, 1417-1423, 1998.
- [138] J.R. Flynn, Hydrolysis of inorganic iron(III) salts, *Chem. Rev.* 84, 31-41, 1984.
- [139] B. Meunier, Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage. *Chem. Rev.* 92, 1411-1456. 1992.
- [140] J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao, et J. C. Yu, Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/α-FeOOH, *Appl. Catal. B Environ.* 39, 211-220, 2002.
- [141] P. Ciesla, P. Kocot, P. Mytych, et Z. Stasicka, Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment, *Spec. Issue Dedic. Profr. Jozef J Ziolkowski Occas. His 70th Birthd.* 224, 1-2, 17-33, 2004.
- [142] K. Kawamura, S. Steinberg, et I. R. Kaplan, Capillary GC Determination of Short-Chain Dicarboxylic Acids in Rain, Fog, and Mist, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 19, 3, 175-188, 1985.
- [143] D. Papias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, *Hydrometallurgy*, 42, 2, 257-265, 1996.
- [144] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochem Photobiol C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21, 2000.
- [145] P.b. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Appl Catal B: Environ* 72, 314-321, 2007.
- [146] U. Schwertmann, R.M. Cornel, Iron oxides in the laboratory-preparation and characterization, edition VCH, 1991.
- [147] J.P. Jolivet, L'interface oxyde-solution, Chapitre 6 'De la solution à l'oxyde'. *Inter Edition, CNRS Editions, Paris* 254, 1994.

- [148] S. Klotz, G. Steinle-Neumann, T. Strassle, J. Philippe, T. Hansen, M.J. Wenzel, Magnetism and the Verwey transition in Fe_3O_4 under pressure, *Phys Rev B*, 77, 2008.
- [149] A. Breeuwsma, Adsorption of ions on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), *Med Landbouwhoge Sch. Wagening. Hol.*, 73, 1, 124, 1973.
- [150] J. K. Leland, A. J. Bard, Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs, *J. Phys. Chem*, 91, 19, 5076-5083, 1987.
- [151] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides, Structure; properties; reactions; occurrences and uses*, VCH, Weinheim, 1996.
- [152] R. Lim-Nunez, R.J. Gilkes, Acid dissolution of synthetic metal-containing goethites and hematites. International Clay Conference, Denver, Clay Mineral Society. 1987.
- [153] U. Schwertmann, Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant and Soil*; 130, 1-25, 1991.
- [154] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Wiley-VCH.664, 2003.
- [155] W. Stumm, G. Furrer, The dissolution of oxides and aluminum silicates: Examples of surface-coordination-controlled-kinetics. *Aquatic surface chemistry*. Stumm, W. New-York, Wiley&Sons: 197-219, 1987.
- [156] R.M. Cornell, P.W. Schindler, Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution, *Clay Clay Miner*, 27, 402-410. 1987.
- [157] C. Siffert, L'effet de la lumière sur la dissolution des oxydes de fer(III) dans les milieux aqueux. Thèse de l'institut polytechnique fédéral de Zürich, 1989.
- [158] E.J. Land, M. Ebert, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Trans. Faraday Soc*, 63, 1181-1190. 1967.
- [159] A.B Ross, A. Farhataziz, Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions, Part III, Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl, Stand, Ref. Data Ser, USA Natl. Bur. Stand*, 59, 1-22, 1977.
- [160] G.U. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data*, 17, 2, 513-759. 1988.
- [161] S.D. Aust, L.A. Morehouse, C.E Thomas, Role of metals in oxygen radical reactions. *Journal of Free Radic Biol Med*, 1, 3-25. 1985.
- [162] C. Ferradini, J. Foos, C. Houee, J. Pucheault, The reaction between superoxide anion and hydrogen peroxide, *Photochem. Photobiol*, 28, 697-700. 1978.
- [163] R.E. Huie, L.C.T. Shoute, P. Neta, Temperature dependence of the rate constants for reactions of the carbonate radical with organic and inorganic reductants, *Int. J. Chem. Kinet*, 23, 541- 552, 1991.

- [164] M.G. Bonini, O. Augusto, Carbon dioxide stimulates the production of thiyl, sulfinyl, and disulfide radical anion from thiol oxidation by peroxyxynitrite, *J Biol Chem*, 276, 13, 9749-9754, 2001.
- [165] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman A.B., Ross, Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}_2^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 2, 513-886, 1988.
- [166] H. Lutze. Sulfate radical based oxidation in water treatment. Thèse de l'université de Duisburg-Essen 18- 21, 2013.
- [167] S. Azizi, T. Sehili et K. Djebbar. Dégradation photocatalytique de l'isoproturon en suspensions aqueuses du bioxyde de titane irradiée par UV: cinétique de dégradation, produits intermédiaires et mécanisme réactionnel. *Sci & Technol* 27, B, 17 -23, 2008.
- [169] C. Yang, X. You, J. Cheng, H. Zheng, Y. Chen, A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Appl Catal B: Environ* 200, 673–680, 2017.
- [170] Y. Belaissa, D. Nibou, A.A. Assadi, B. Bellal, M. Trari. A new hetero-junction p -CuO/n -ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation. *J Taiwan Institute of Chem Eng* 68, 254–265, 2016.
- [171] D. Kanakaraju, J. Kockler, C.A. Motti, D. Beverley, M. Oelgemoller, Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin, *Appl Catal B: Environ* 166–167, 45–55, 2015.
- [172] S. Basha, C. Barr, D. Keane, K. Nolan, A. Morrissey, M. Oelgemoller, J. M. Tobin, On the adsorption/photodegradation of amoxicillin in aqueous solutions by an integrated photocatalytic adsorbent (IPCA): experimental studies and kinetics analysis, *Photochem. Photobiol, Sci*, 10, 10-14, 2011.
- [172] V. Homem, A. Alves, L. Santos, Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin, *Chem Eng J*, 220, 35–44. 2013.
- [173] D. dimitrakopoulou, I. rethemiotaki, Degradation, minéralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis, *J enveron man*, 98,168-174, 2012.
- [174] F. Ay, F. Kargi, Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment, *J. Hazard. Mater.* 179, 622-627. 2011.
- [175] D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya, S. Preis, Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin, *Catal. Today* 151, 39-45, 2010.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées.

II.1. Réactifs et solvants

Les différents réactifs employés au cours de cette étude qui ont été utilisés sans purification préalable, sont les suivants:

- Peroxyde d'hydrogène, prolabo, 30 %
- Acide perchlorique (HClO₄) Merck, 60 %.
- Acide chlorhydrique (HCl) Merck, 37%
- Hydroxyde de sodium (NaOH) Prolabo, > 97%.
- Tertiobutanol, Prolabo, 99 %.
- Acide oxalique VWR Prolabo 99%
- Acide citrique VWR Prolabo 99%
- Acide maléique Biochem Chemopharma 99 %
- Acide malonique VWR Prolabo 99%
- Acide tartrique VWR Prolabo, 99%
- Acide succinique VWR Prolabo, 99%
- Tétrachlorures de titane TiCl₄ Aldrich, 99 %
- Acétonitrile, VWR, qualité chromatographique

Pour les dosages chimiques

- 1,10-phénantroline, Fluka, >99%.
- Acétate de sodium, Prolabo, >99%.
- Hydroxyde de sodium, Prolabo, >97%.
- Sulfate de mercure HgSO₄, Biochem Chemopharma 99%
- Sulfate d'argent Ag₂SO₄ Sigma Aldrich
- Dichromate de potassium K₂Cr₂O₇, Prolabo 99 %

II.2. Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure de résistivité 18,2 M ×cm obtenue d'un système millipore Simplicity. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA 8521 » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales de pH 4 ; 7 et 10.

Solution mère de 1,10-phénantroline (1 g.L^{-1})

1 g de 1,10-phénantroline a été dissout dans l'eau à température ambiante et complété à 1000 mL, une agitation a été maintenue jusqu'à une dissolution complète à l'abri de la lumière

Tampon acétate de sodium (pH=4,5)

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

Désoxygénation et saturation en oxygène

Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans le processus de photo transformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en oxygène. La désoxygénation a été réalisée par barbotage à l'azote. Le barbotage est maintenu 30 minutes avant le lancement de l'expérience.

II.3. Dispositifs d'irradiation**II.3.1 Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm**

Les irradiations à 365 nm ont été effectuées à l'aide d'un dispositif équipé d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression d'une puissance de 125 W type Philips HP125, entouré d'un miroir cylindrique (Figure II.1). La lampe utilisée est filtrée par un globe noir qui laisse passer principalement la raie à 365 nm. Il existe d'autres composantes dont le pourcentage est faible à savoir: 313 nm (2 %), 334 nm (6,5 %), 405 nm (2,7 %) et 434 nm (1,3 %). Le réacteur est un tube en pyrex, muni d'une chemise de refroidissement d'eau, placé dans l'axe du système.

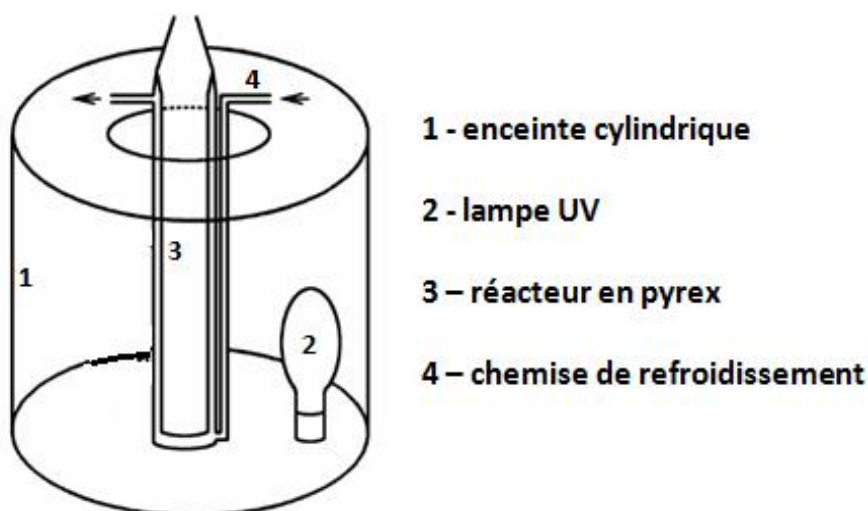


Figure II.1: Montage expérimental du système d'irradiation a 365 nm

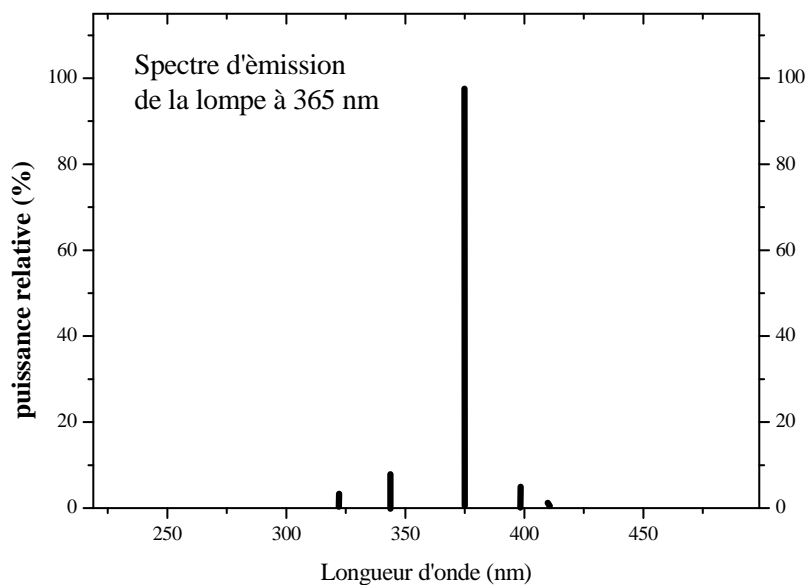
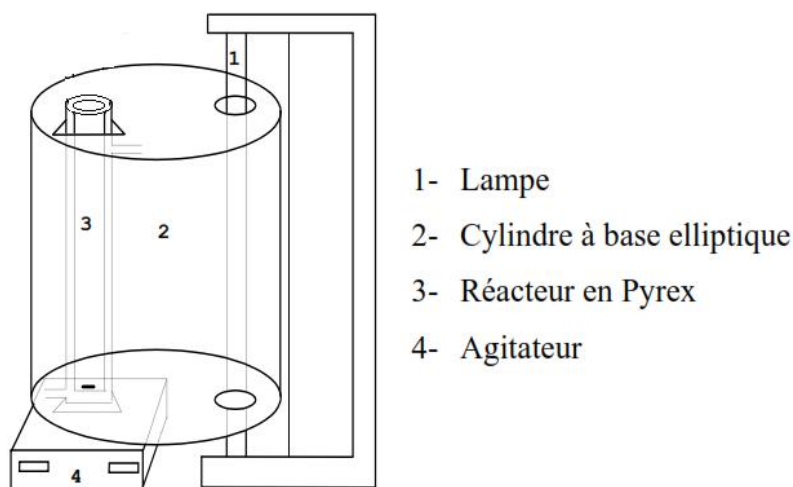


Figure II.2 : Spectre d'émission de la lampe émettant à 365 nm

II.3.2 Irradiation en lumière polychromatique à 365 nm

Le dispositif d'irradiation polychromatique à $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (Figure II.3). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (Figure II.4). Le réacteur utilisé est un tube en Pyrex muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau. La distance entre la lampe et la paroi du réacteur est de 10 cm.

Figure II.3: Montage du système d'irradiation à $300 < \lambda < 450 \text{ nm}$

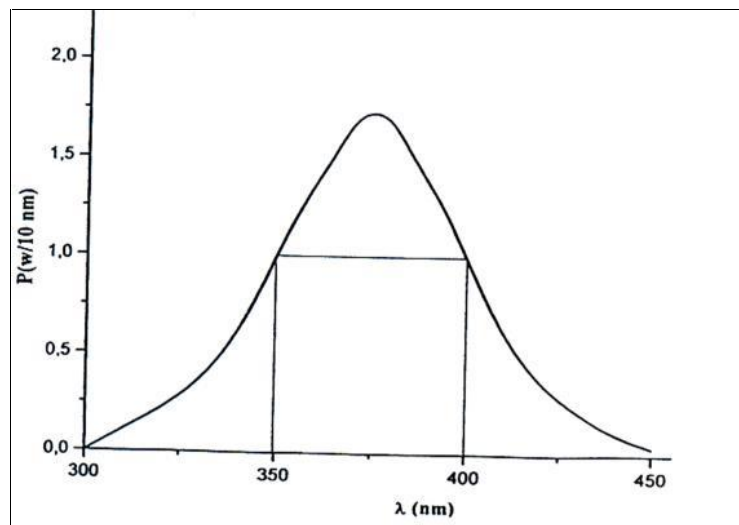


Figure II.4 : Spectre d'émission de la lampe émettant à $300 < \lambda < 450$ nm

II.3.3 Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm

Le dispositif utilisé pour les irradiations à 254 nm (Figure II.5), consiste en une enceinte métallique à base cylindrique équipée de quatre lampes à vapeur de mercure basse pression d'une puissance de 30 W, chacune émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm (Figure II.6). Les lampes, fixées le long de la paroi de l'enceinte, entourent un réacteur en quartz d'une longueur de 40 cm et d'un diamètre intérieur de 2,4 cm.

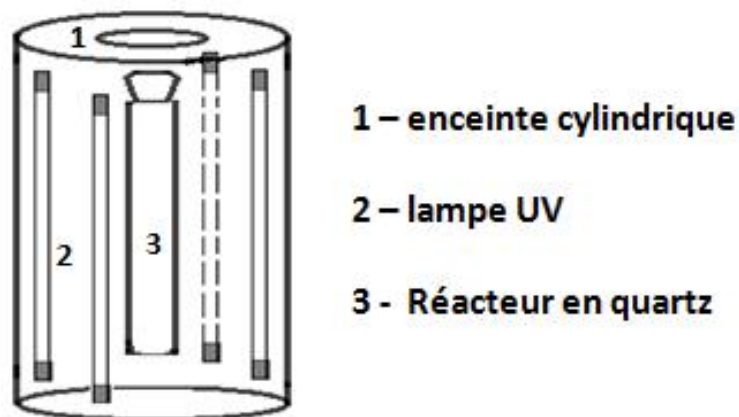


Figure II.5: Montage expérimental du système d'irradiation à 254 nm

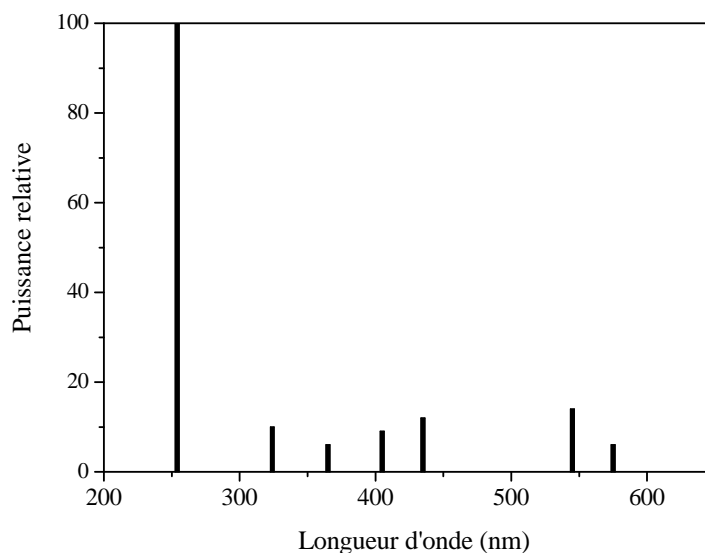


Figure II.6: Spectre d'émission de la lampe émettant à 254 nm

II.3.4 Irradiation en lumière solaire

Le réacteur utilisé est un tube cylindrique en Pyrex posé verticalement comme le montre l'image (Figure II.7). L'intensité lumineuse a été mesurée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254 et 365 nm et positionnées à hauteur de l'échantillon.



Figure II.7: Montage expérimental du système d'irradiation solaire

Le spectre solaire relevé durant la période d'étude est représenté sur la Figure II.8 :

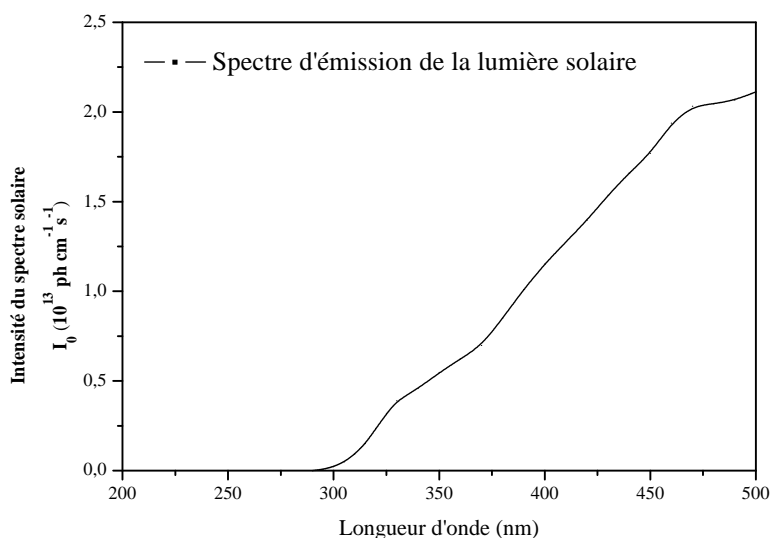


Figure : II.8 : Spectre d'émission de la lumière solaire en été

II.4. Méthodes d'analyses

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour suivre l'évolution des mélanges. La détermination des concentrations des composés organiques et minéraux lors des réactions thermiques et photochimiques permettait d'établir des cinétiques décrivant le phénomène.

II.4.1 Chromatographie liquide à haute performance HPLC

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

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

La concentration de l'AMX a été quantifiée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) système Shimadzu LC-20C fonctionnant en mode isocratique, équipé d'une colonne Supelco HC-C18 ($5\mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$) et d'un détecteur UV-Visible (Figure II.9). Les chromatogrammes obtenus sont traités à l'aide du logiciel Labsolution. Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement filtrés grâce à des filtres milipore® de $0,45 \mu\text{m}$.

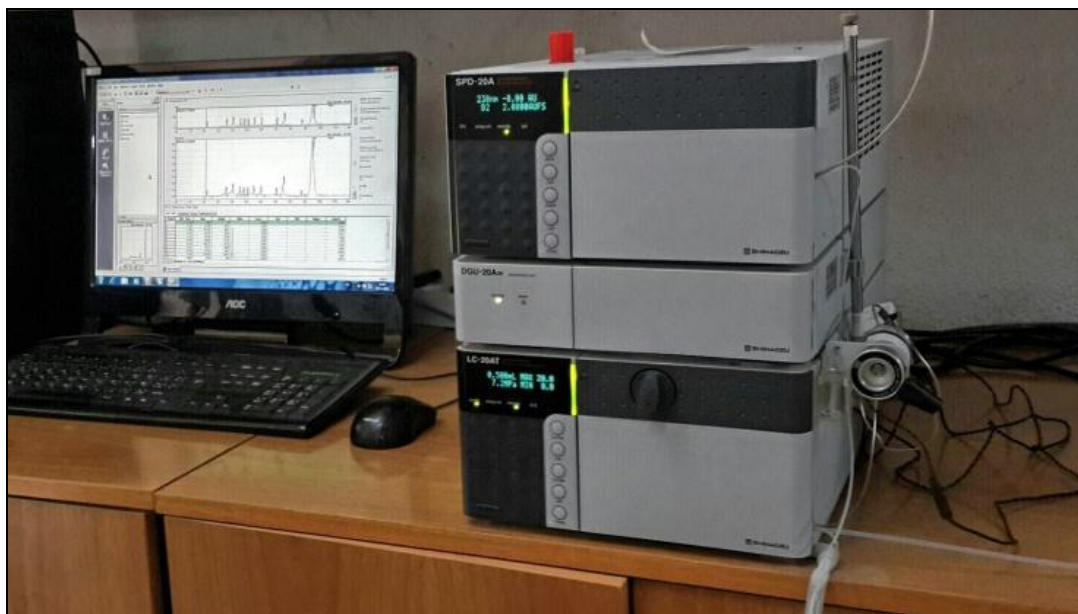


Figure II.9 : système HPLC Shimadzu LC 20

Le Tableau II.1 présente les conditions de l'analyse de l'AMX.

Tableau II.1 : Conditions analytiques mises en œuvre pour l'analyse HPLC de l'AMX

Composés analysés	AMX
Colonne	C18
Phase mobile	Acetonitrile/eau (05% - 95% v/v).
Débit d'élution	0,5 mL min ⁻¹
Longueur d'onde	230 nm

Un étalonnage l'AMX a été réalisé en traçant l'aire du pic en fonction des différentes concentrations connues, comme il est représenté sur la Figure II.10.

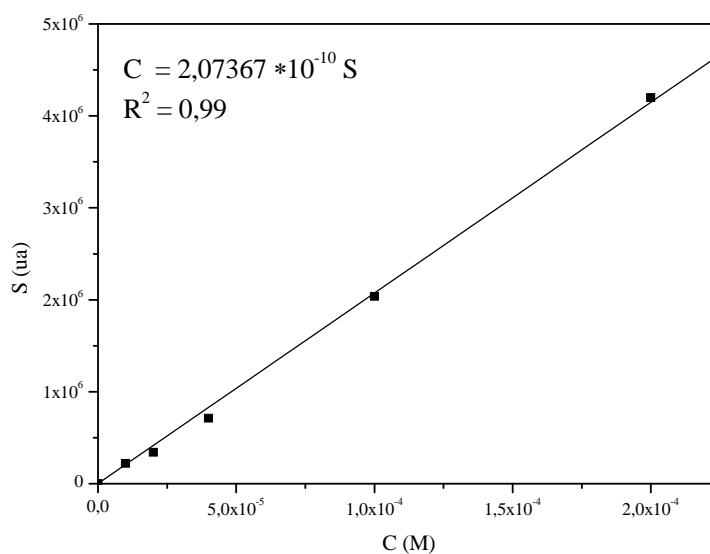


Figure II.10 : courbe d'étalonnage de l'AMX

II.4.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse physico-chimique des solutions des composés organiques et inorganiques. Elle permet de déterminer les coefficients d'extinction molaire pour choisir les longueurs d'onde d'irradiation adéquates. Elle va également permettre de mettre en évidence l'existence ou non des différentes formes ioniques de la molécule.

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Thermo Fisher Evolution 201 à double faisceau parallèle permettant la mémorisation et le retraitement des spectres (Figure II.11). La précision de l'appareil est de $\pm 0,2 \times 10^{-2}$ de densité optique.



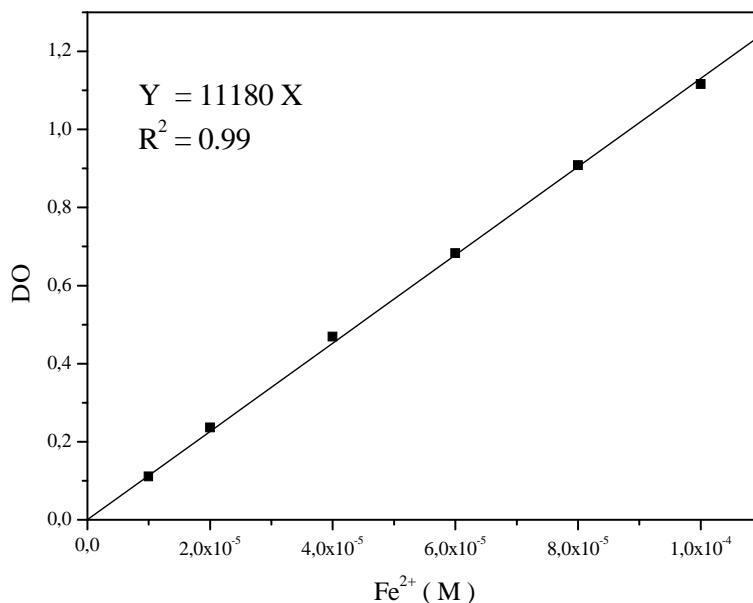
Figure II.11: spectrophotomètre UV/Visible type Thermo Fisher Evolution 201

II.4.3. Méthode de dosage chimique

- Dosage du Fe(II)

Lors de l'irradiation des solutions contenant la GOE à pH acide, il y a une formation de Fe^{2+} , pour doser cette quantité nous avons utilisé la méthode basée sur la formation d'un complexe entre le Fe^{2+} et la 1,10-phénanthroline dont le coefficient d'absorption molaire à 510 nm est égal à $\epsilon = 11180 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ [1].

Le principe de ce dosage est le suivant: nous avons ajouté à un volume de 2 mL de l'échantillon, 2 mL de tampon acétate et 1 mL de 1,10-phénanthroline à 0,1% en masse. La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à 10 mL. Après agitation, ce mélange est alors laissé à l'obscurité pendant une heure avant la lecture de sa densité optique à 510 nm. La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée sur la Figure II.12.

Figure II.12: Droite d'étalonnage des ions Fe²⁺

- Dosage de peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est dosé selon la méthode colorimétrique au chlorure de titane (TiCl₄) (Eisenberg 1943). Cette méthode repose sur la formation d'un complexe jaune résultant de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions Ti⁴⁺ en milieu acide selon la réaction :

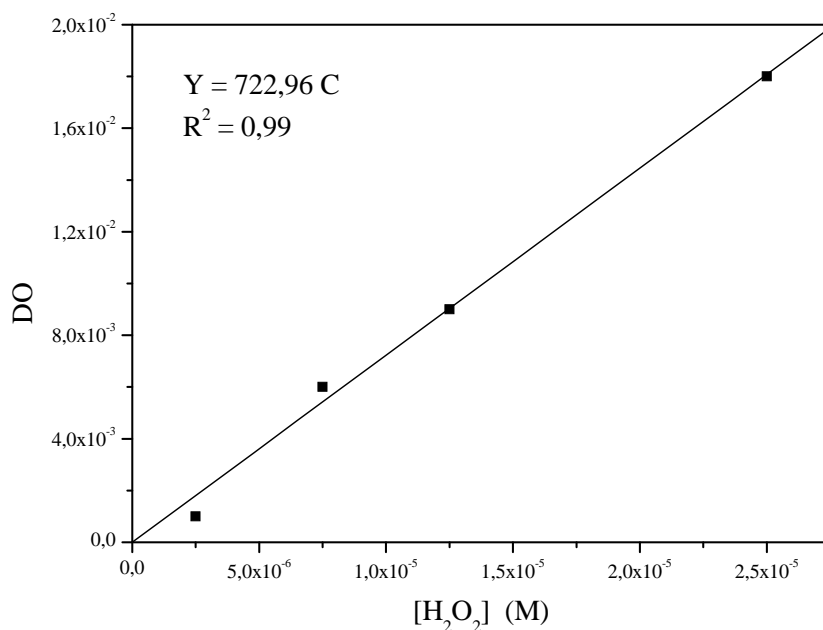


La formation du complexe de couleur jaune est immédiate et ce composé reste stable au moins 6 heures, cette technique s'applique à des concentrations comprises entre 10⁻⁵ - 10⁻² mol/L.

Le protocole expérimental consiste en mettre, dans une fiole jaugée de 10 ml :

- 0.8 ml d'une solution acide de chlorure de titane (10 ml de TiCl₄ dans 1 litre d'une solution 2N d'acide sulfurique).
- 0.8 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N)
- 2,5 ml de l'échantillon à analyser
- compléter la solution jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure

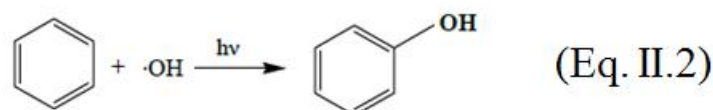
On laisse réagir 10 min et enfin l'intensité de coloration de la solution obtenue est mesurée à 410 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La concentration de l'H₂O₂ a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée sur la figure II.13.

Figure II.13: Droite d'étalonnage de l' H_2O_2

- Dosage des radicaux hydroxyle

Le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par le benzène à une concentration élevée (7 mM) a été utilisé pour déterminer le rendement de la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$. L'addition électrophile sur le cycle aromatique est l'une des réactions typiques des $\cdot\text{OH}$ (Eq. II.2). Elle est utilisée par Arakaki et al, 1999 [2] pour la détection des $\cdot\text{OH}$ dans le cas de la réaction de Fenton et la photolyse des ions NO_3^- , NO_3^- et NO_2^- en solution aqueuse.

Le benzène n'est pas réactif envers l'oxygène singulier $\text{O}_2(^1\text{g})$ (Zepp et al., 1987) [3]. L'hydroxylation du benzène par les $\cdot\text{OH}$ pour produire le phénol est un processus sélectif avec ($k = 8 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) (Kochany et al 1992, Pan et al 1993) [4,5]. Le taux de destruction du phénol par photolyse directe et par les radicaux peroxyde $\text{O}_2(^1\text{g})$ et d'autres oxydants est lent par rapport à la vitesse de formation du phénol (Liu et al, 2004) [6].



L'oxydation du benzène par les radicaux $\cdot\text{OH}$ forme le phénol avec près de 100% de rendement et par conséquent, les concentrations des radicaux $\cdot\text{OH}$ formés photochimiquement sont déterminées selon la relation (II.1), où 'C' est la concentration du phénol à l'instant (t).

$$C_{\cdot\text{OH}} = C_{\text{Phénol}} \quad (\text{Relation II.1})$$

La formation du phénol a été suivie par chromatographie où l'éluant est constitué d'un mélange acetonitrile/eau (30/70, v/v) avec un débit de 1,0 mL/minute et en fixant la longueur d'onde de détection à 270 nm. La concentration de phénol a été déterminée par interpolation de la droite d'étalonnage représentée sur la Figure II.14.

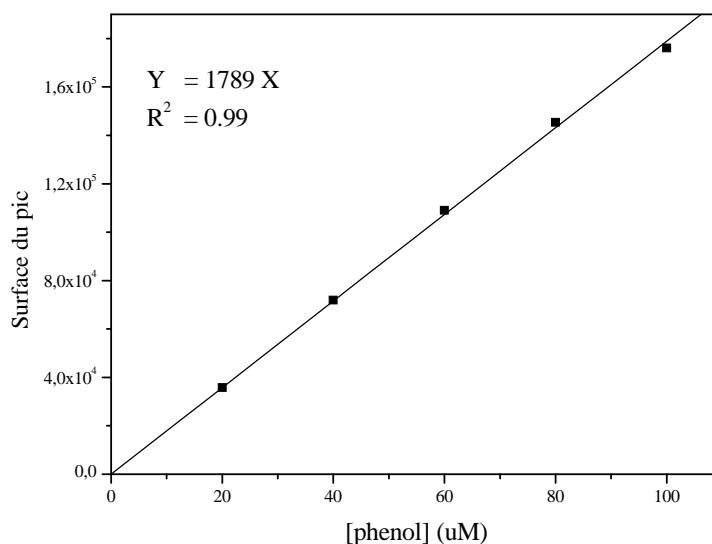


Figure II.14: Courbe d'étalonnage du phénol

- Suivi de la minéralisation

La demande chimique en oxygène est un paramètre permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation des composés organiques. En effet, la valeur de la DCO détermine les composés difficilement ou non biodégradables qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau. Durant ce travail, la minéralisation en termes de DCO a été évaluée par la micro-méthode [7].

Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue (en excès) de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et à reflux pendant 2 heures.

L'excès de bichromate qui n'a pas réagi en fin de réaction est dosé par spectrophotométrie UV-Visible. La DCO est déterminée en faisant la différence entre la quantité initiale de bichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique. On opère en présence d'un catalyseur (Ag_2SO_4) pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et en présence d'un complexant d'ions Cl^- (l'ion Hg^{2+}) empêchant l'oxydation des ions chlorures en Cl_2 gazeux par le bichromate. Le thermo-réacteur utilisé est un bloc chauffant WTW CR 3200 permettant le maintien de la température à 148 °C pendant 2h.

La droite d'étalonnage obtenue en traçant la DCO en fonction de l'absorbance est représentée sur la Figure II.15.

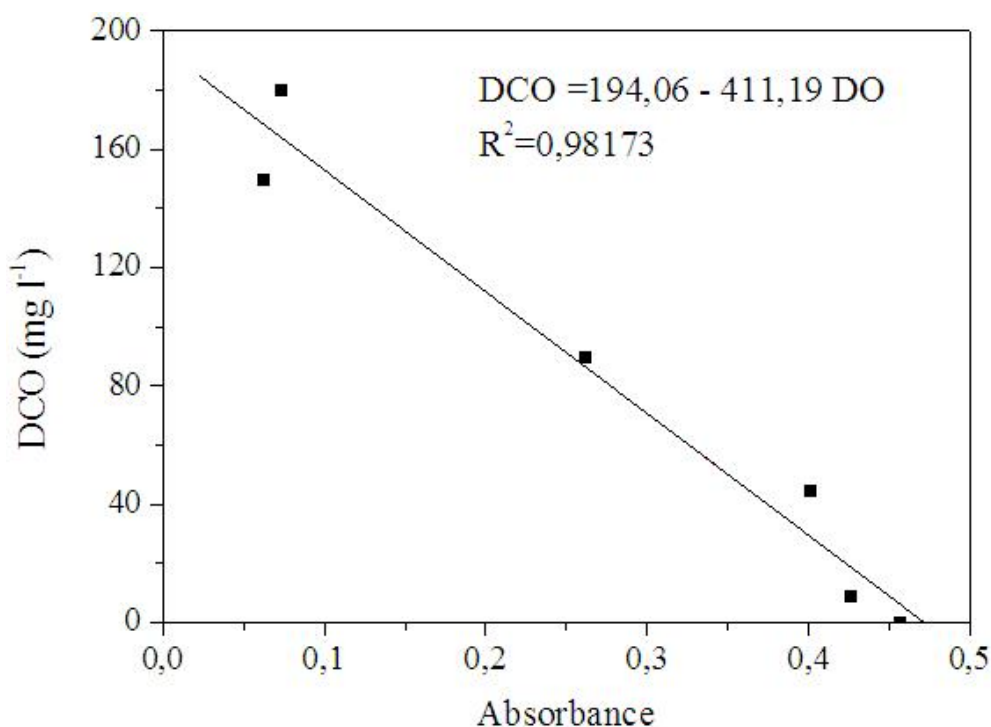


Figure II.15 : Droites étalonnage de la DCO

II.5. Synthèse de la Goethite

La GOE (-FeOOH) est une espèce minérale décrite pour la première fois par le minéralogiste Johann Georg Lenz (1748-1832) en 1806 et dédiée à l'écrivain allemand Johann Wolfgang Von Goethe [8]. Elle est connue depuis la préhistoire et utilisée comme pigment dans les peintures de la grotte de Lascaux. La GOE est l'oxy-hydroxyde de fer le plus abondant dans le sol, elle se présente le plus souvent en masse compacte à la structure radiée ou terreuse, elle prend une couleur noire métallique dans une gangue de limonite jaune ocre [9].

La GOE a une symétrie orthorhombique de groupe spatial Pnma. Ses paramètres de maille sont: $a = 9,95 \text{ \AA}$; $b = 3,01 \text{ \AA}$; $c = 4,62 \text{ \AA}$ [10]. Elle est construite avec des entités comprenant deux octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})$, reliés entre eux par une arête OH-OH . Chaque entité est reliée à quatre autres par quatre atomes d'oxygène. De cette manière, on obtient, par projection selon l'axe b, un arrangement de ces doubles octaèdres dans le plan (a,c), définissant ainsi des lacunes où sont placés les atomes d'hydrogène (Figure II.16). En outre, suivant la direction b, chaque octaèdre est connecté, de part et d'autre, à deux autres octaèdres par une arête O-OH . Cela donne naissance à des tunnels suivant cette direction et à une structure tridimensionnelle [11].

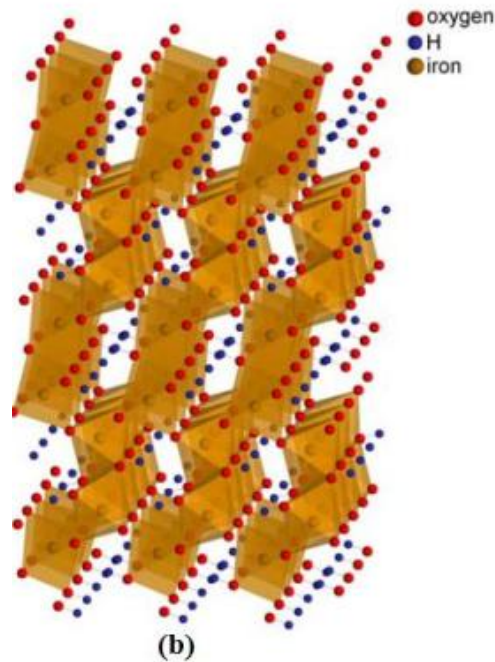


Figure II.16 : Structure cristalline de la GOE

Dans le sol la GOE est caractérisé par des fragments iso-structural avec différentes oxydes métalliques.

Plusieurs méthodes permettant de synthétiser la GOE sont référées dans la littérature, Atkinson suggère une méthode par précipitation à partir d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en présence de KOH , le mélange est porté à 70°C pendant 60 h [12]. Dans ce cas, la GOE précipite directement en solution par un processus de nucléation et de croissance des cristaux. Schwertmann et cornel [13] ont développé une méthode à partir de FeCl_3 et le NaOH . D'autres méthodes de synthèse ont été rapportées, nous citerons seulement les plus importantes :

- La précipitation d'une solution d'oxalate de $\text{Fe}(\text{II})$ en présence de NaOH avec un rapport $[\text{OH}]/[\text{Fe}(\text{II})]=2$ pendant 2 semaines en milieu aéré et à température ambiante [14].
- La conversion de la Lepidocrocite dans une solution de KOH 1M à 70°C pendant 24 h [15].
- L'oxydation du sulfate de $\text{Fe}(\text{II})$ à 50°C en solution contenant du fer métallique et la lepidocrocite en grain [16].

Dans notre travail nous avons choisi la méthode de Atkinson [17] qui consiste en une précipitation en présence de NaOH d'une solution nitrate de $\text{Fe}(\text{III})$. En effet 180 grammes de ce sel sont dissous dans 730 mL d'eau bi distillée. Nous ajoutons 250 ml de NaOH 3 M et le mélange est agité lentement pendant deux jours à température ambiante. Ensuite, nous

ajoutons de la soude en solution aqueuse saturée jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur est comprise entre 12 et 13. La suspension est alors chauffée pendant 4 jours à 60°C sans agitation. Le mélange est centrifugé à une vitesse de 8000 tour/min pendant 10 minutes. Enfin le précipité est lavé plusieurs fois jusqu'à ce que la valeur du pH de l'eau surnageant soit de l'ordre de 7,5. Le précipité est alors récupéré et séché à 45°C.

II.6. Méthodes de caractérisation

- Diffraction des rayons X : spectre de poudre.

La diffraction des rayons X permet la caractérisation des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre. Cette méthode est basée sur le bombardement d'un échantillon solide par un faisceau de rayons X monochromatique qui va être diffracté à certains angles spécifiques. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et l'intensité des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification des composés.

Le spectre de diffraction des rayons X de la GOE a été enregistré sur d'un diffractomètre Siemens en utilisant un rayonnement Cu-K α de 5 à 80° 2 θ avec un pas de 0,02° 2 θ /s.

- Spectroscopie infrarouge :

Le spectre d'absorption infrarouge IR à transformée de Fourier a été effectué avec l'appareil Bruker IFS 66v/S opérant dans la gamme 400-4000 cm⁻¹, avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. L'analyse a été réalisée sur l'échantillon de la GOE et l'AMX en pastille de KBr.

- Microanalyse (EDX)

La spectrométrie EDX est une méthode d'analyse qui détermine la composition élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. Elle est basée sur le bombardement d'un échantillon solide par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV (en pratique, souvent dans un microscope électronique à balayage standard), L'impact provoque l'émission des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents.

Pour l'analyse minérale de la GOE, un microscope électronique à balayage équipé d'un système EDAX PHILIPS XL30 ESEM (Eindhoven, Pays-Bas) a été utilisé.

- Détermination du Point de charge nulle

Le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Pour déterminer le PZC de la GOE nous avons utilisé la méthode décrite par Sontheimer et al. [18]. Cette méthode consiste à ajuster le pH une solution de NaCl (0,01M) de volume 50 ml avec de l'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N). Lorsque le pH de la

solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g de la GOE. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures et le pH final est alors noté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de obtenue sans l'ajout de la GOE correspond au $\text{pH}_{(\text{PZC})}$.

- Caractérisation par Spectroscopie RMN

Le spectre RMN de l'AMX a été enregistré avec un spectromètre Bruker Advance 250 avec une sonde inverse triple accord ^1H - ^{13}C - ^{15}N équipée d'une bobine de gradient sur l'axe Z. L'eau lourde est utilisée comme solvant et pour le réglage de l'homogénéité du champ magnétique.

II.7. Démarche expérimentale

Dans les différentes études décrites dans ce travail, des solutions de 10^{-4} M de l'AMX dans l'eau ultra-pure ont été utilisées. Cette concentration, très supérieure au niveau de pollution usuelle, a été choisie pour des raisons de facilité l'analyse quantitative car nous ne disposons pas de techniques permettant de suivre les produits organiques à l'état de traces.

Que ce soit en présence ou en absence d'irradiation, les réactions ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par analyse chromatographique. Ceci nous a permis de suivre systématiquement la disparition de l'AMX, la formation du fer(II) et l' H_2O_2 . Les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction. Les particules de la GOE sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0.45 μm).

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

- la concentration initiale de la GOE et l'AMX,
- le pH,
- la longueur d'onde d'irradiation,
- la présence de l'oxygène,
- la présence de piègeurs de radicaux (Tertio-butanol utilisé pour les $\cdot\text{OH}$ et le chloroforme pour les radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$).

Dans la première partie, la détermination des caractéristiques physico-chimiques et spectrales de l'AMX et la GOE est primordiale pour la suite de l'étude. La stabilité à l'obscurité et à température ambiante de l'AMX et de la GOE a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. Il convient de mentionner que les solutions de l'AMX sont fraîchement préparées pour éviter une transformation possible par hydrolyse.

-Etude des mélanges

Les différents mélanges étudiés en solution aqueuse que ce soit en phase homogène ou hétérogène ont été réalisés par dissolution du substrat avec (ou sans) des suspensions de la GOE en concentrations appropriées. Ils sont maintenues sous agitation magnétique afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel. Par ailleurs, la température est contrôlée par la circulation d'eau dans la double enveloppe du réacteur et assurée par un bain thermostaté.

- Etude des mélanges en absence de lumière

Les études à l'obscurité et à température ambiante sont réalisées pour les différents mélanges dans un réacteur de 250 mL pour mettre en évidence des interactions entre le substrat et le fer.

- Etude des mélanges en présence de lumière UV

La photodégradation de AMX dans les mélange AMX/GOE, AMX/GOE/H₂O₂ et AMX/GOE/acide carboxylique a été réalisé sous irradiation à 365 nm, cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle et fait partie du spectre d'émission solaire. Les particules de la GOE sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0,45 µm). Un ajustement du pH est fait, si nécessaire, par du HClO₄ ou du NaOH.

- Etude des mélanges en présence de lumière naturelle

La dernière partie est consacrée à l'étude de la photodegradation en présence de lumière naturelle. Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine (latitude 36°20'N, longitude 6°37'E, 600 m au-dessus du niveau de la mer) dans la station solaire du laboratoire LSTE. Les expériences ont été réalisées pendant des journées très ensoleillées durant le mois de juillet 2014. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée à 365 nm, la valeur moyenne avoisine 2,44 mW.cm⁻².

II.8. References

- [1] J. N. Demas, W. D. Bowman, E. F. Zalewski, R. A. Velapoldi, Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers, *J. Phys. Chem.* 85 (19) 2766–2771, 1981.
- [2] T. Arakaki, T. Miyake, T. Hirakawa, H. Sakugawa, pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N(III) (HNO₂ and NO₂⁻). *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2561–2565, 1999.
- [3] R.G. Zepp, J. Hoigné, H. Bader, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ Sci Technol.*, 21 443-450, 1987.
- [4] J. Kochany, J.R Bolton. Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. Measurement of the primary rate constants for reaction of [•]OH radicals with benzene and

some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H₂O₂. Environ Sci Technol, 26, 262–265. 1992.

[5] X.M. Pan, M.N. Schuchmann, C. Sonntag, Oxidation of benzene by the $\cdot\text{OH}$ radical A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution. J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2, 289-297, 1993.

[6] X.L. Liu, F. Wu, N.S. Deng, Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high pressure mercury lamp, Environ. Sci. Technol, 38, 296–299, 2004.

[7] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, Analisis, 14, 300–302, 1986.

[8] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. doi:10.1002/3527602097.

[9] D.G. Schulze, U. Schwertmann, The influence of Aluminium on Iron Oxides: XIII. Properties of Goethite Synthesised In 0-3 M KOH At 25°C. Clay Minerals, 22, 83-92, 1987.

[10] C.F. Sampson, The lattice parameters of natural single crystal and synthetically produced goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Acta Cryst, B25, 1683-1685, 1969.

[11] A.A. Ayachi. Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires : cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha, thèse de doctorat, université de constantine, 2015.

[12] R.J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk, Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface, J. Phys. Chem, 71, 3, 550-558. 1967.

[13] U. Schwertmann, R.M. Cornell, Iron oxides in the laboratory preparation and characterization, edition VCH, 1991.

[14] S.R. Taylor, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1273-1285, 1964.

[15] D. Sherman, Crystal Chemistry, Electronic Structures, and Spectra of Fe Sites in Clay Minerals Applications to Photochemistry and Electron Transport, A.C.S. Symposium Series copyright, 415, 284-309, 1990.

[16] J.L. Junta-Rosso, M.F. Hochella, The chemistry of hematite (001) surfaces, Geochim. Cosmochim. Acta , 60, p 305, 1996.

[17] R.J. Atkinson., A.M. Posner, J.P. Quirk, Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels, J. Inorg. Nucl. Chem, 30, 2371-2381, 1968.

[18] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.

Chapitre III

Caractérisation de la Goethite et l'Amoxicilline

CHAPITRE III : Caractérisation de la Goethite et l'Amoxicilline

Dans cette première partie de notre travail, nous allons en premier lieu déterminer les caractéristiques physico-chimiques et spectrales de l'AMX ainsi que l'étude de sa stabilité thermique sous différentes conditions. Nous décrirons ensuite la caractérisation de la GOE par diverses techniques (Diffraction des rayons X, la spectrophotométrie IR et d'autres techniques analytiques). Il faut noter également que la stabilité de la GOE à différents pH a été suivie par la mesure de l'absorbance (domaine de l'UV-Visible) de la solution vieillissante pendant 6 jours.

III.1 Propriétés physico-chimiques de l'Amoxicilline

AMX est un antibiotique de la famille des Pénicilline mis sur le marché depuis 1972. C'est un composé trifonctionnel (fonctions acide carboxylique, amine primaire et phénol). Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'AMX sont présentées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques de l'AMX

Nom	Amoxicilline	
Classe thérapeutique	Antibiotique	
Famille	b-Lactamine	
Formule brute	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	
Masse molaire (g mol ⁻¹)	365,4	
Solubilité dans l'eau (g L ⁻¹)	3,9	[1]
pKa	2,4 ; 7,4 ; 9,6	[2]
logK _{ow}	0,87	[3]

III.2 Caractérisation de l'Amoxicilline

III.2.1 Caractérisation par Spectroscopie RMN

Comme il est montré dans la Figure III.1, la molécule de AMX présente un cycle tétragonal de l'azétidin-2-one, appelé également bêta-lactame. Ce noyau dont l'intégrité est indispensable à l'activité thérapeutique, est associé à un cycle thiazolidine.

Le spectre RMN de l'AMX enregistré a été exploré et les constantes de couplages obtenus correspondent parfaitement à la structure de la molécule (Figure III.2).

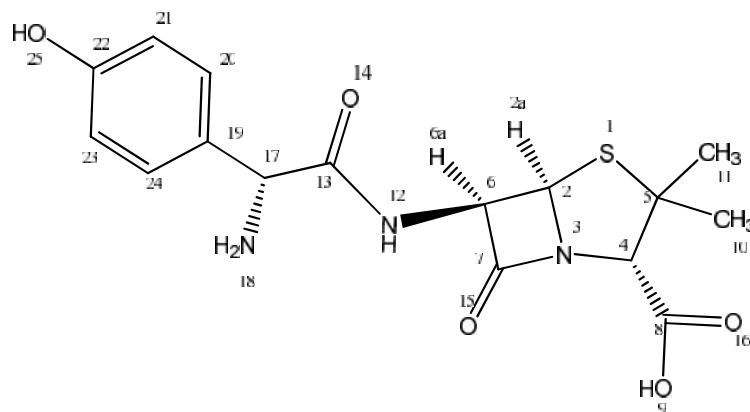


Figure III.1 Structure de l'AMX

^1H RMN (D_2O , 250 MHz) : 7,22 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, $\text{H}_{20,24}$ phenyl), 6,83 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, $\text{H}_{21,23}$ phenyl), 5,36 (m, 2H, $\text{H}_{2,6a}$), 4,99 (m, 1H, H_{17}), 4,01 (s, 1H, H_4), 1,28 (s, 3H, CH_3), 1,27 (s, 3H, CH_3).

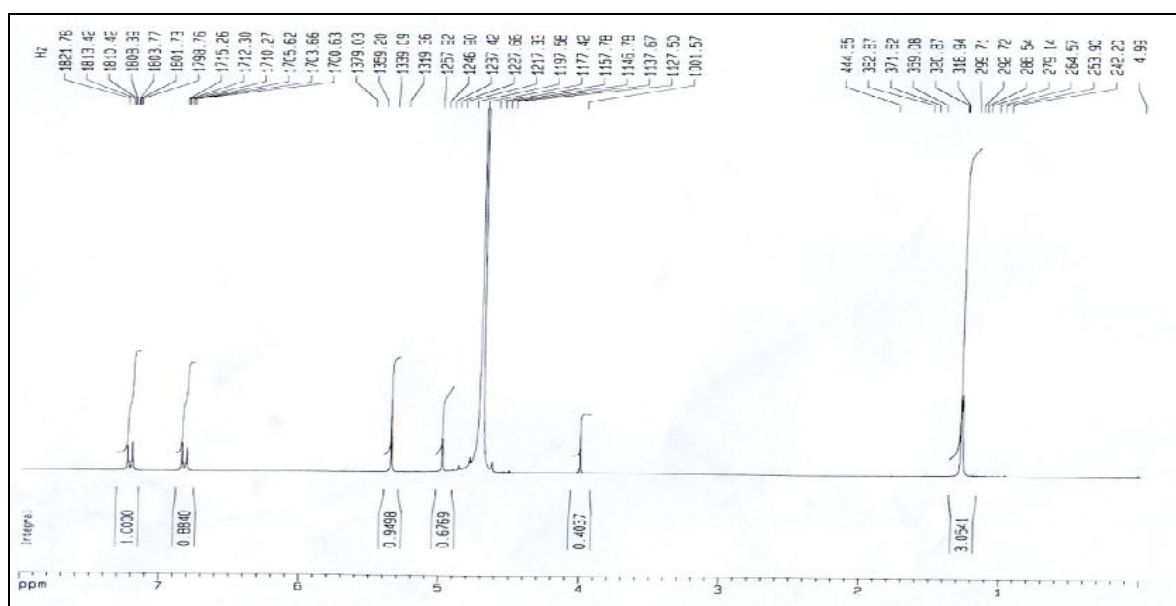


Figure III.2: Spectre RMN proton de l'AMX

III.2.2 Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre infrarouge de l'AMX représenté sur la Figure III.3, présente plusieurs bandes caractéristiques. Le tableau III.2 regroupe les fréquences de vibration des bandes d'absorption infrarouge les plus importants qui confirment la structure de cette molécule.

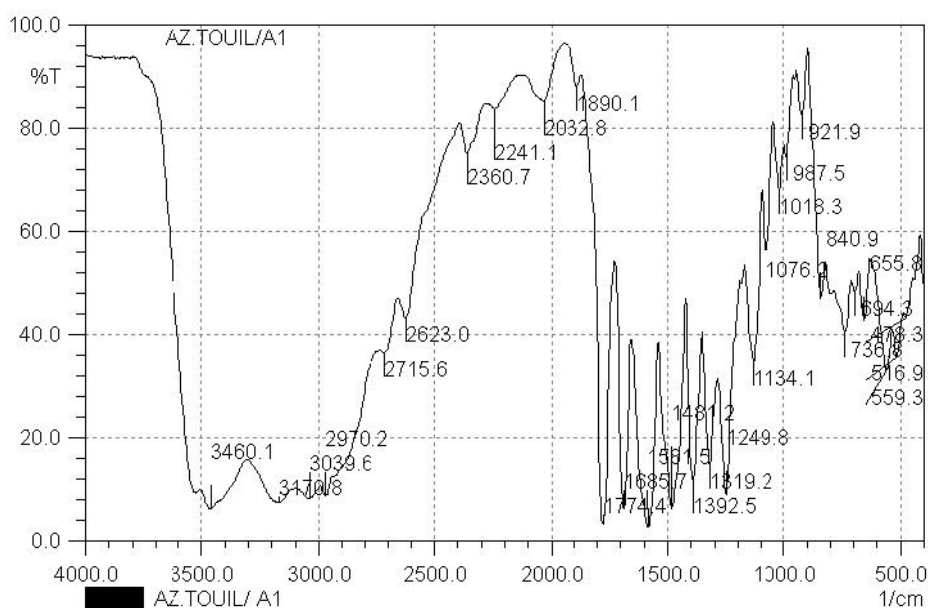


Figure III.3: Spectre IR de l'AMX

Tableau III.2 Attribution des bandes d'absorption majeures de l'AMX

Bande (cm ⁻¹)	Groupement	Type de vibration
3300-3600	O-H bande large caractéristique de la fonction alcool (phénol)	Vibration d'élongation
2400-3400	O-H bande très large caractéristique de la fonction acide.	Vibration d'élongation
1776	C=O correspondant à la vibration du carbonyle du cycle lactame	Vibration d'élongation
1685	C ₍₁₃₎ =O ₍₁₄₎ caractéristique de la fonction amide	Vibration d'élongation
1581	C=C caractéristique du cycle benzénique	Vibration d'élongation
1481	N ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎ caractéristique de la fonction amide	Vibration d'élongation
1392	CH ₃ carbone position (10 et 11)	Vibration de déformation (flexion)
1319	C=C caractéristique du cycle benzénique CH cycle benzénique	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1249	CH	Vibration de déformation
1143	CH cycle Benzénique	Vibration de déformation (flexion)
1076	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ cycle thiazidolinique C _(4,2) -N ₍₃₎ cycle thiazidolinique	Vibration d'élongation Vibration d'élongation
987	NH ₂ position (18)	Vibration d'élongation

(..) Indique la position de l'élément dans la Figure III.1.

III.2.3 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'AMX 10^{-4} M en solution aqueuse présente deux bandes, la plus intense correspond à la transition du cycle benzénique - * située à 229 nm avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 10306 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Une seconde bande moins intense correspondant à la transition n- *, localisée à 272 nm avec $\epsilon = 1228 \pm 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Figure III.4).

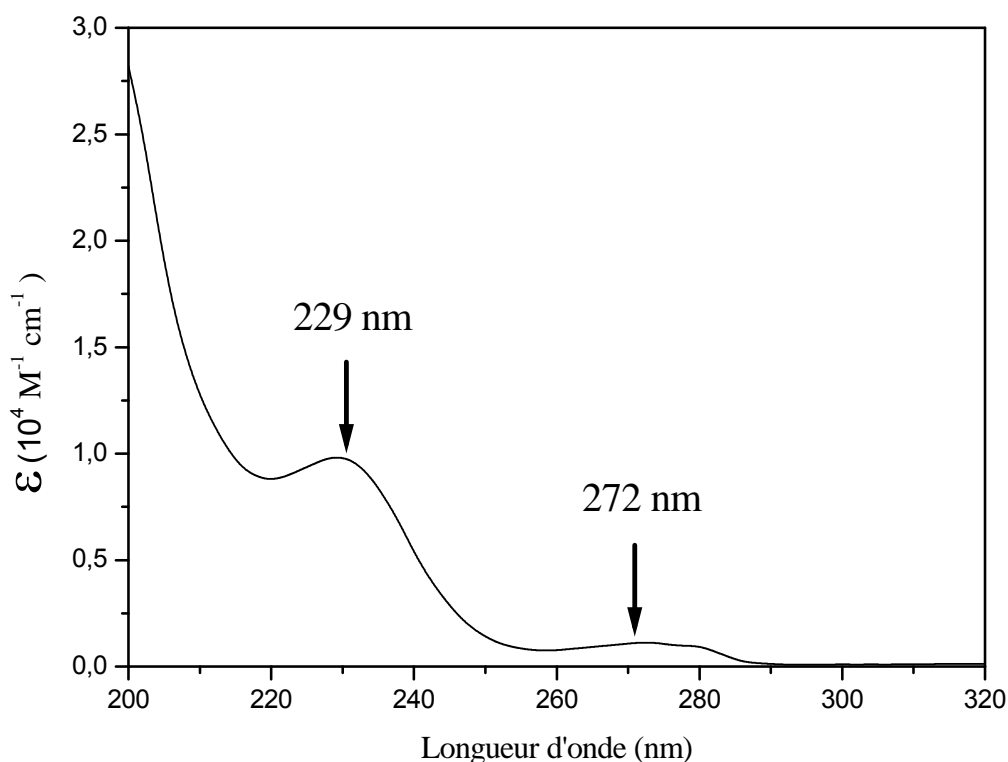


Figure III.4: Spectre UV-Visible de l'AMX (10^{-4} M) à pH libre 5,5

III.2.4 Comportement de l'amoxicilline en fonction du pH

Le pH joue un rôle essentiel sur la forme moléculaire et ionique du composé étudié. Il nous est donc apparu, comme une étape préalable et essentielle pour la suite du travail, de vérifier l'influence de ce paramètre sur le comportement de la molécule et par suite sur le comportement thermique de notre système afin de mieux comprendre son comportement photochimique.

Le pH influe sur le spectre de l'AMX, principalement en milieu basique ($\text{pH} > 7$), où l'on a observé une diminution des deux bandes maximales et la formation de deux autres bandes à

248 nm et 290 nm. La formation de deux points isosbestiques à 220 nm et 234 nm confirme la présence d'une transformation. Elle est probablement due au changement de la forme anionique prédominante, cependant en diminuant le pH de 7 à 1 aucun changement du spectre n'a été observé (Figure III.5).

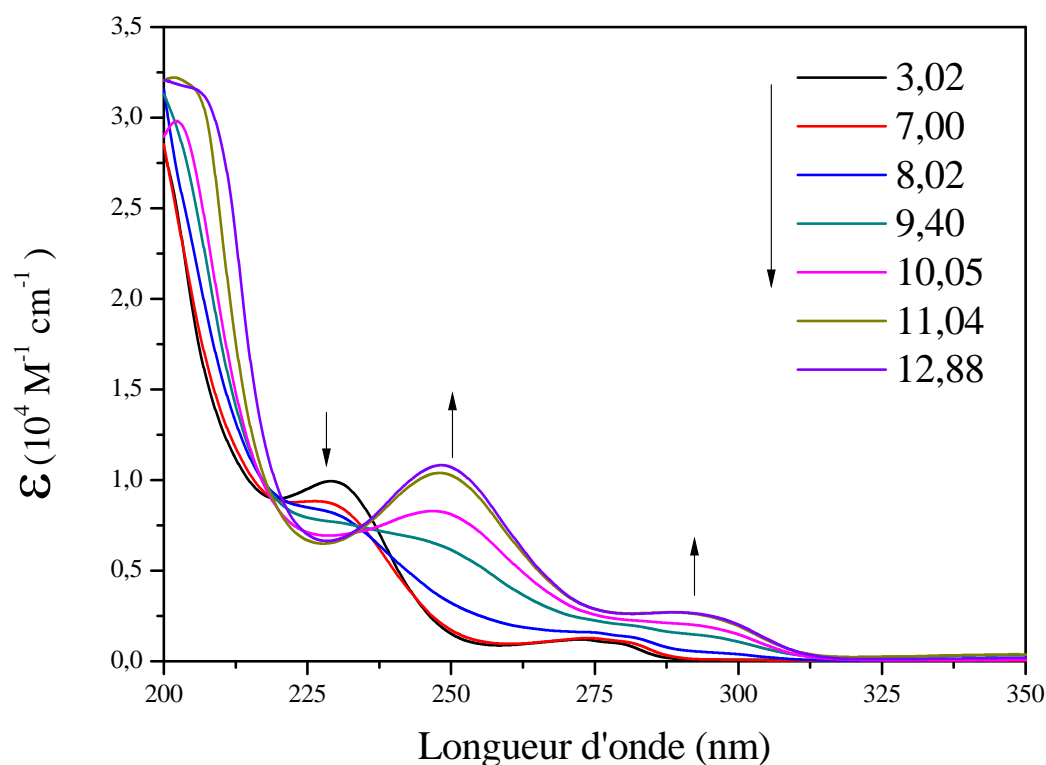


Figure III.5 : Spectre UV-Visible de l'AMX(10^{-4} M) à différents pH

Il convient de mentionner que la molécule de AMX possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique COOH du cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle lactame. Elle peut alors exister sous plusieurs formes cationique, zwitterionique et anionique selon la valeur de pH. La Figure III.6 présente les différentes formes ioniques possibles de l'AMX selon le pH ainsi que les différents pKa. En effet, à des valeurs de pH $<$ pKa₁, la forme cationique de l'AMX (Forme 1) est prédominante alors qu'à des valeurs de pH comprises entre pKa₁ et pKa₂ (pKa₁ $<$ pH $<$ pKa₂) la forme zwitterionique est prédominante. En fin, pour des valeurs de pH supérieures à pKa₂, les formes anioniques (forme 3 et 4) sont prédominantes.

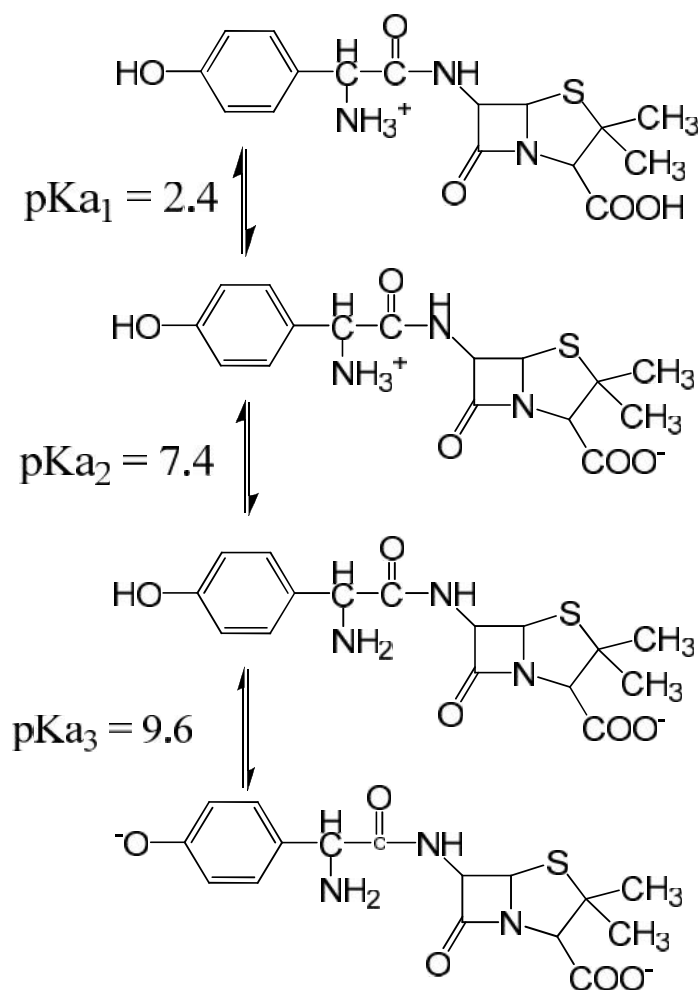


Figure III.6. Formes chimiques d'AMX à différentes valeurs de pH [4]

III.2.5 Caractérisation par HPLC

Durant toute la partie expérimentale, nous avons travaillé dans les mêmes conditions d'éluion afin de pouvoir comparer les différents comportements du substrat lors des différentes analyses. Que ce soit en thermique ou en photochimique, nous avons adapté les conditions (proportion de l'éluant) qui permettent d'optimiser sa quantification. Sur chaque chromatogramme, l'éluant utilisé est un mélange Acétonitrile/eau (05%/95% v/v). Comme il est représenté sur la Figure III.7 le chromatogramme d'une solution d'AMX 10⁻⁴ M montre que l'AMX sort sous forme d'un seul pic caractérisé par un temps de rétention égal à 9,8 minutes.

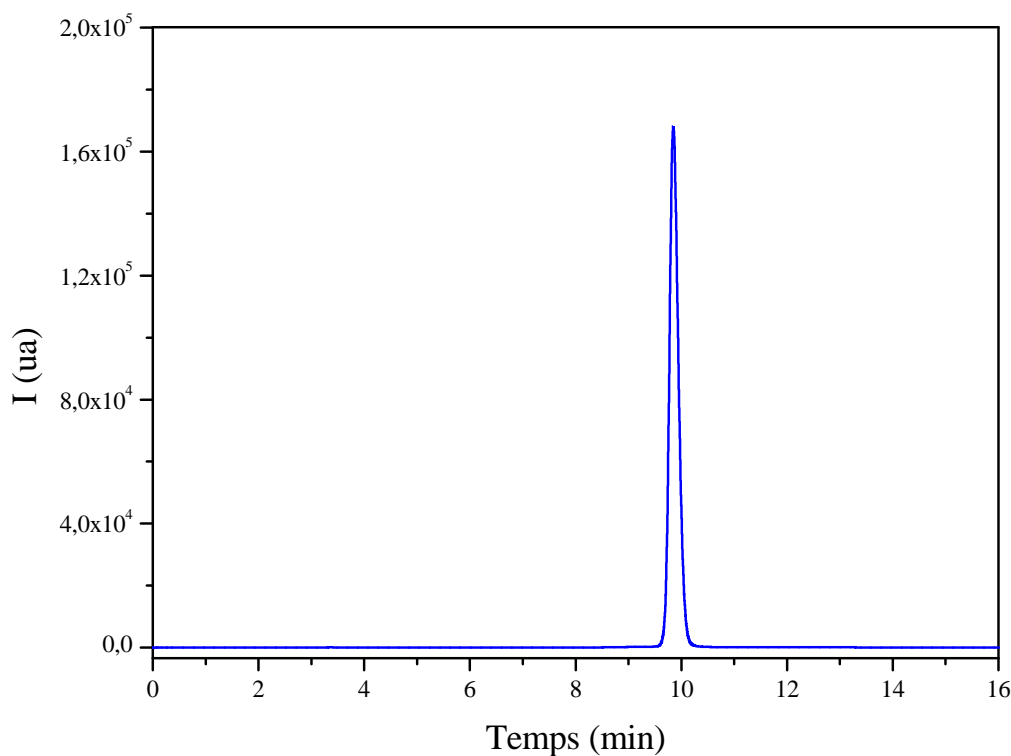


Figure III.7: Chromatogramme d'une solution d'AMX 10^{-4} M, pH = 5,5
Phase mobile acétonitrile/eau (5%/95%), $\lambda = 230$ nm.
Débit : 0,5 ml/min

III.3 Stabilité thermique de l'amoxicilline

La stabilité thermique d'une solution d'AMX 10^{-4} M a été étudiée en fonction du pH, et de la température. Le suivi par spectrophotométrie permet de détecter une éventuelle transformation alors que la quantification de la disparition est évaluée par HPLC. Lors du vieillissement d'une solution de AMX 10^{-4} M à pH 5,5 à l'obscurité et à température ambiante. Les résultats obtenus ne montrent aucun changement du spectre UV-Visible comme il est illustré sur la (Figure III.8). Cependant le suivie de l'évolution des chromatogrammes par HPLC montre l'apparition de trois pics à des temps de rétention de 4,1; 4,3 et 5,0 min dont l'intensité est palpable à partir de trois jours (Figure III.9). La nature de ces substances ressemble probablement à celles formées par hydrolyse de l'AMX.

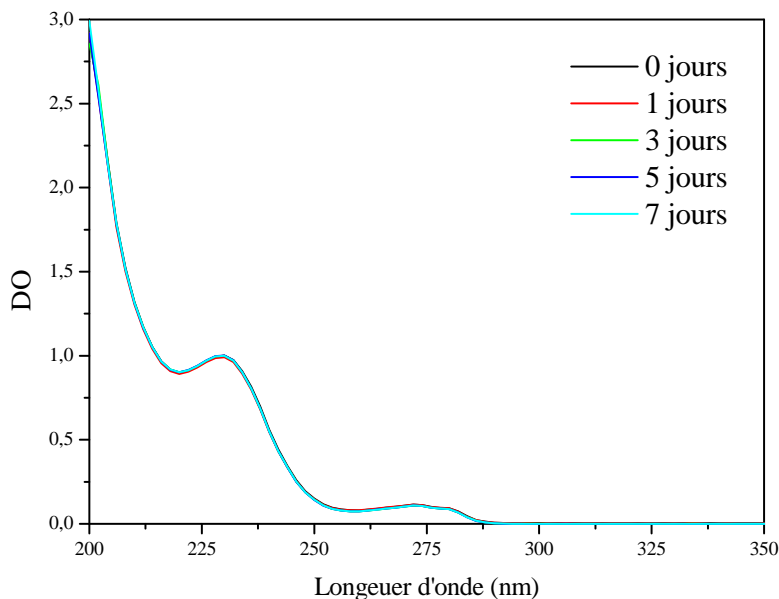


Figure III.8: Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement d'une solution de AMX 10^{-4} M pH 5,5 à l'obscurité et à température ambiante

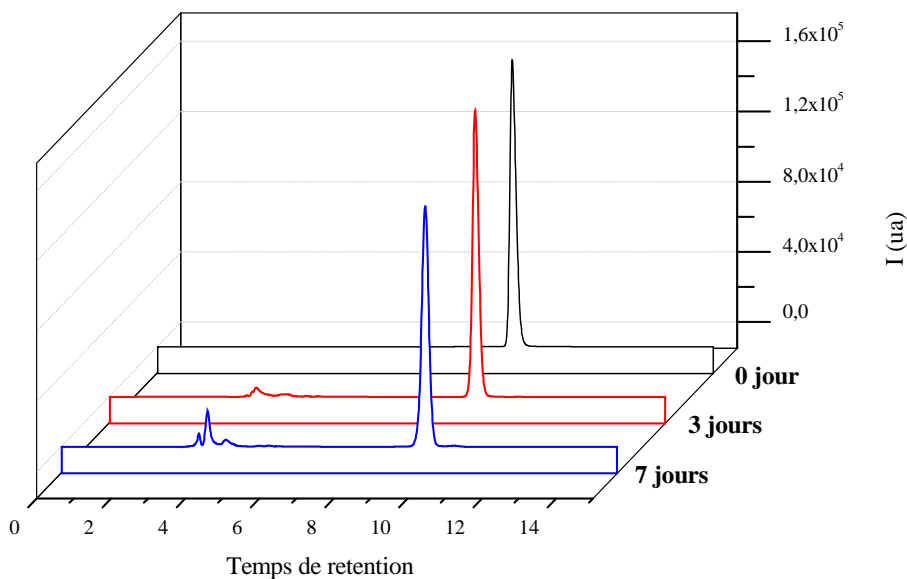


Figure III.9. Evolution du chromatogramme de AMX lors du vieillissement en obscurité et à température ambiante d'une solution de AMX à 10^{-4} M, pH= 5,5

Néanmoins, l'évolution de la solution en fonction du pH, montre que l'AMX reste pratiquement stable pendant 3 jours ceci quel que soit le pH. Cependant pour des temps plus long une faible disparition durant 7 jours a été observée, sa qualification par HPLC montre un abattement de 5% (Figure III.10).

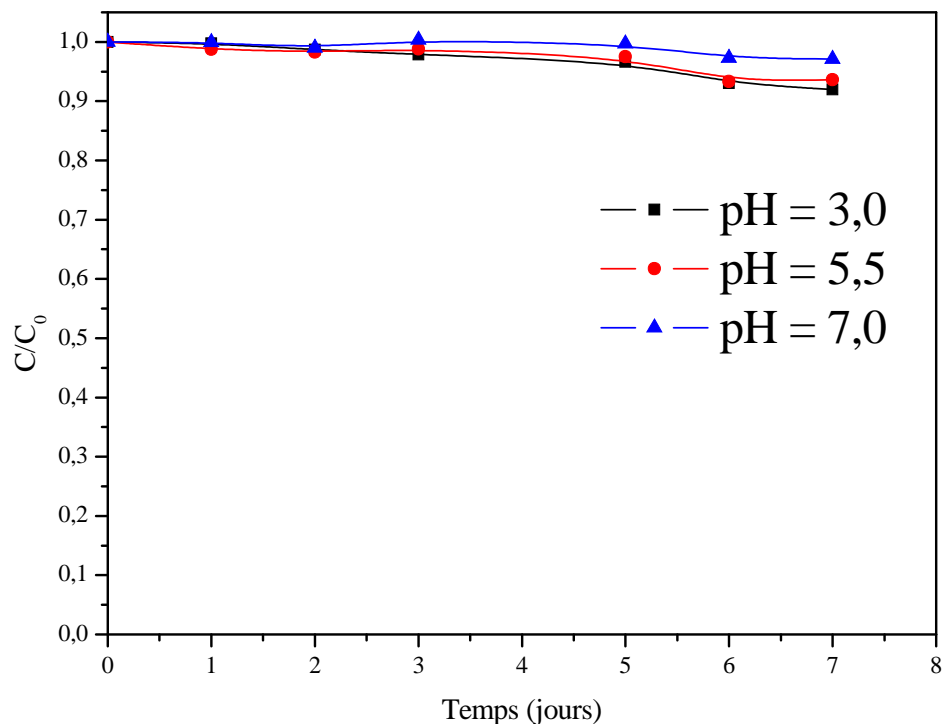


Figure III.10: Stabilité thermique de AMX 10^{-4} M à différents pH à l'obscurité et à $T=20$ C°

Andreozzi et al [5] ont rapporté que l'AMX en solution aqueuse subit une hydrolyse avec $K = 1,46 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ en utilisant $0,5 \cdot 10^{-4}$ M de AMX à pH 5,5. Par ailleurs, aucune décroissance de la concentration de l'AMX n'a été observée par Trovo et al. [6] lors de l'hydrolyse d'une solution à 10 mg/L d'AMX après 5,5 h à un pH de 6,2. De plus, aucune minéralisation n'a eu lieu après le même temps.

L'autre voie de la transformation de l'AMX en solution aqueuse est la dimerisation résultante de l'attaque nucléophile de la fonction carbonyle du cycle beta-lactame avec une vitesse initiale de $1,9 \times 10^{-9} \text{ M h}^{-1}$ [7].

Effet de la concentration de l'AMX

L'effet de la concentration initiale de l'AMX a été également étudié et montre un effet quasi nul pour des concentrations plus faibles (5×10^{-5} M, 10^{-5} M).

Effet de la température sur la stabilité de l'AMX

Sachant que la température est un facteur important lors du vieillissement des solutions à l'abri de la lumière. L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible d'une solution d'AMX

10^{-4} M maintenue pendant 8 heures à différentes températures (10°C , 20°C , 30°C) ne montre aucun changement de spectre UV-visible de ces solutions (Figure III.11).

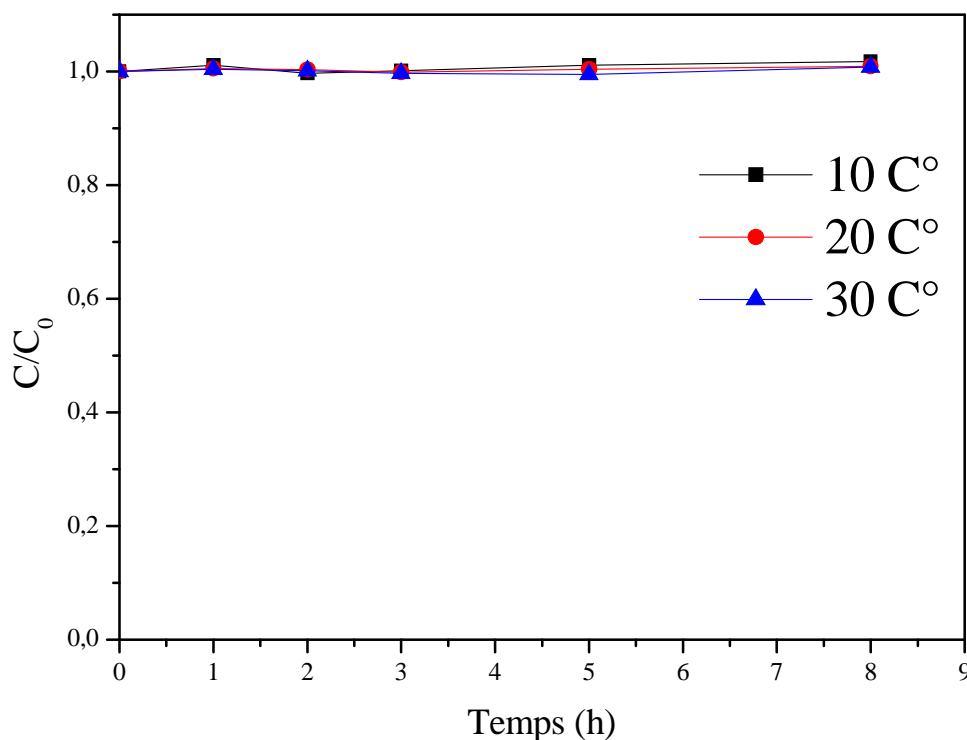


Figure III.11: Disparition de l'AMX dans une solution 10^{-4} M pH 5,4 à l'obscurité et à différentes températures

III.4 Caractérisation de la Goethite

Nous avons utilisé un oxyhydroxyde de Fe(III) connu sous le nom de Goethite pour photo induire la dégradation de l'AMX. La GOE est l'oxyhydroxyde de Fer(III) le plus abondant dans le sol. Elle se trouve généralement sous forme de poudre de couleur jaune, de formule chimique -FeOOH .

La GOE utilisée dans cette étude a été synthétisée selon la méthode d'Atkinson décrite dans la partie expérimentale (section II.5). La seconde étape a été consacrée à sa caractérisation par plusieurs techniques spectroscopiques permettant de confirmer sa structure.

III.4.1 Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre de diffraction des rayons X relevé d'un échantillon de GOE synthétisée montre que cet hydroxyde a une structure cristalline (Figure III.12).

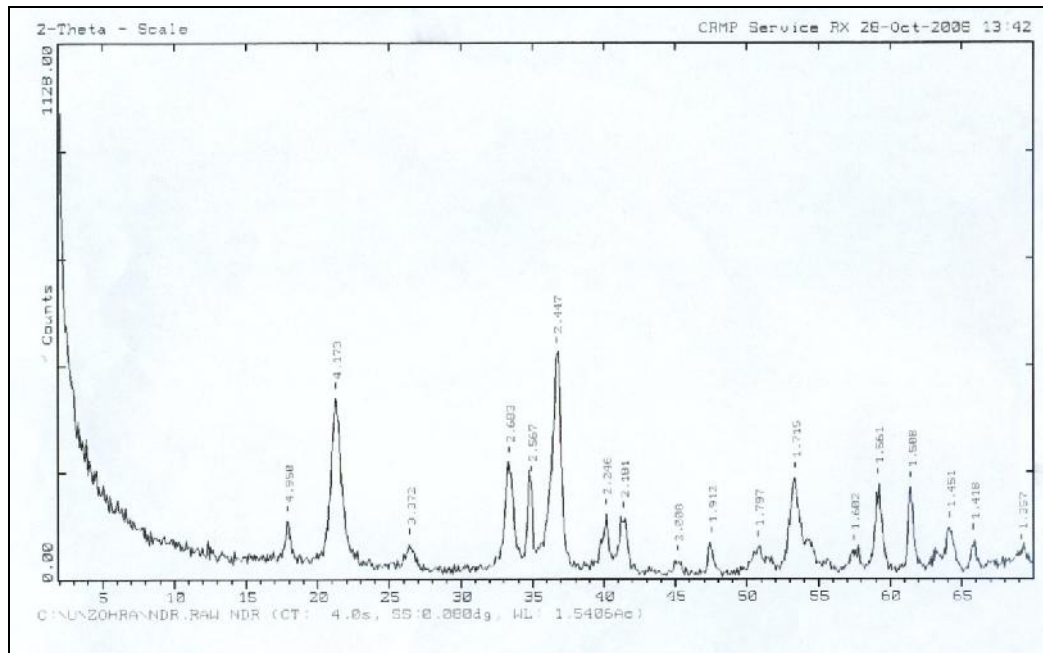


Figure III.12: Spectre de diffraction des rayons X de la GOE ($I=f(2\theta)$).

Outre cela, la comparaison avec les fiches ASTM des produits de référence montrent que ce solide est bien la GOE sans autre impureté cristalline (Figure III.13). Le spectre de diffraction des rayons X obtenu est parfaitement similaire au spectre de GOE pur annoncé dans la littérature [8].

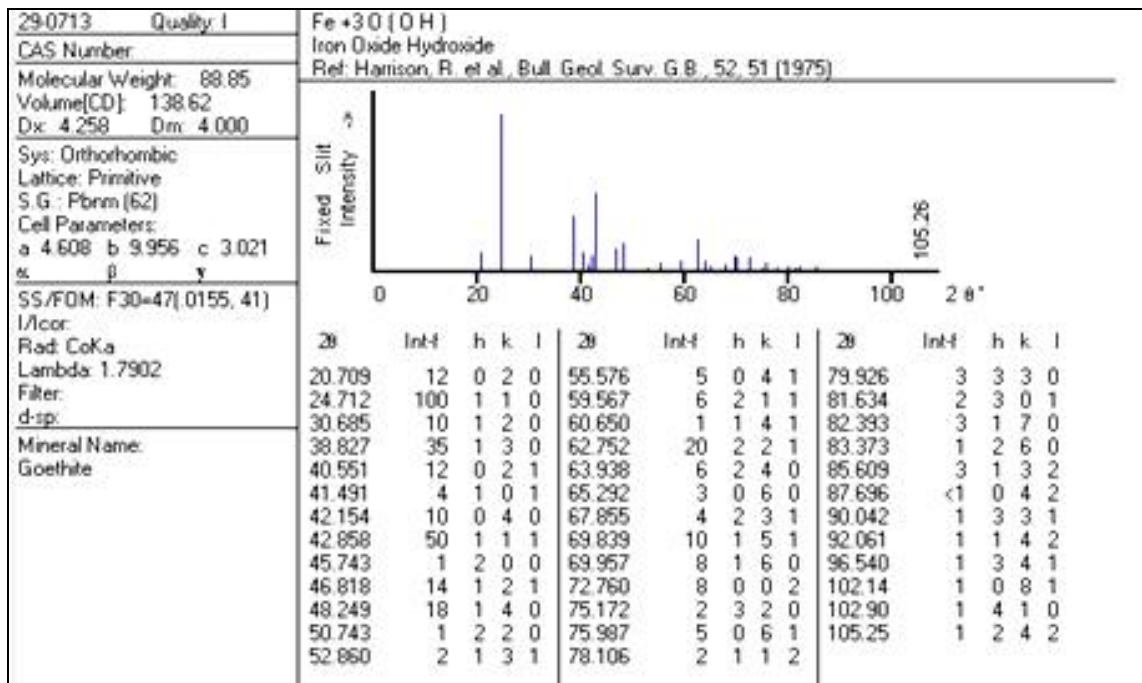


Figure III.13: Fiche ASTM de la GOE

III.4.2 Spectroscopie EDX

La Figure III.14 reporte les résultats de l'analyse EDX de la GOE. Les pics retrouvés reflètent exactement les éléments constitutifs de l'oxyhydroxyde étudié avec une intensité en étroite relation avec la composition centésimale de la GOE.

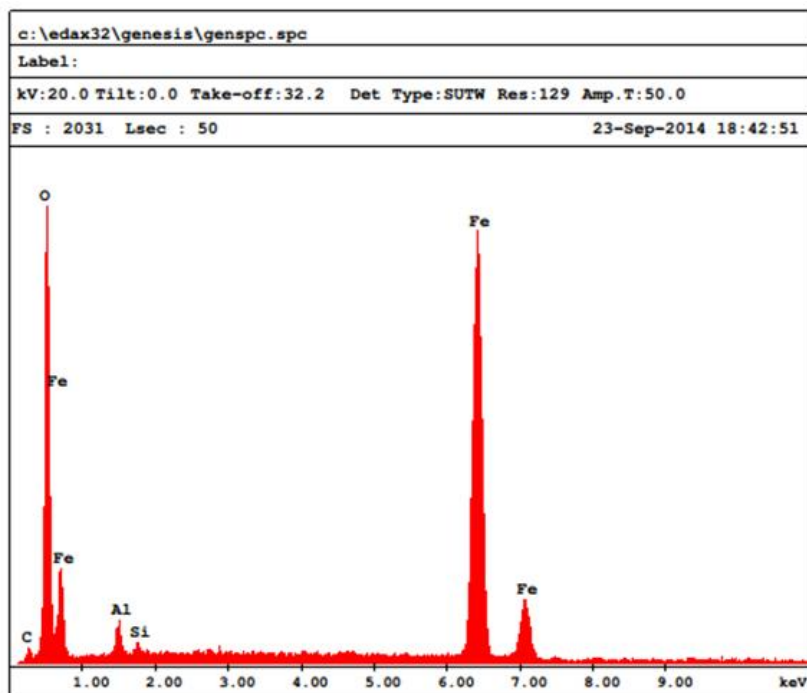


Figure III.14: Spectres EDX de la GOE

La composition élémentaire de la GOE indiquée dans le Tableau III.3 révèle que les éléments Fe et O sont les éléments majeurs dont la teneur est estimée à 48 et 39 % en masse respectivement. Ceci qui est en accord avec les principaux éléments formant la GOE. Par ailleurs, on remarque quelques éléments en traces comme le Silicium et l'Aluminium présentes due à une contamination de l'échantillon.

Tableau III.3. Composition élémentaire de la GOE par EDX

Element	Pourcentage en masse
Fe	48 ± 7
O	39 ± 3
C	10 ± 3
Al	2,0±0,3
Si	0,47 ± 0,04

III.4.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des molécules organiques et inorganique. Elle est basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. La Figure III.15 représente le spectre FT-IR de la GOE synthétisée.

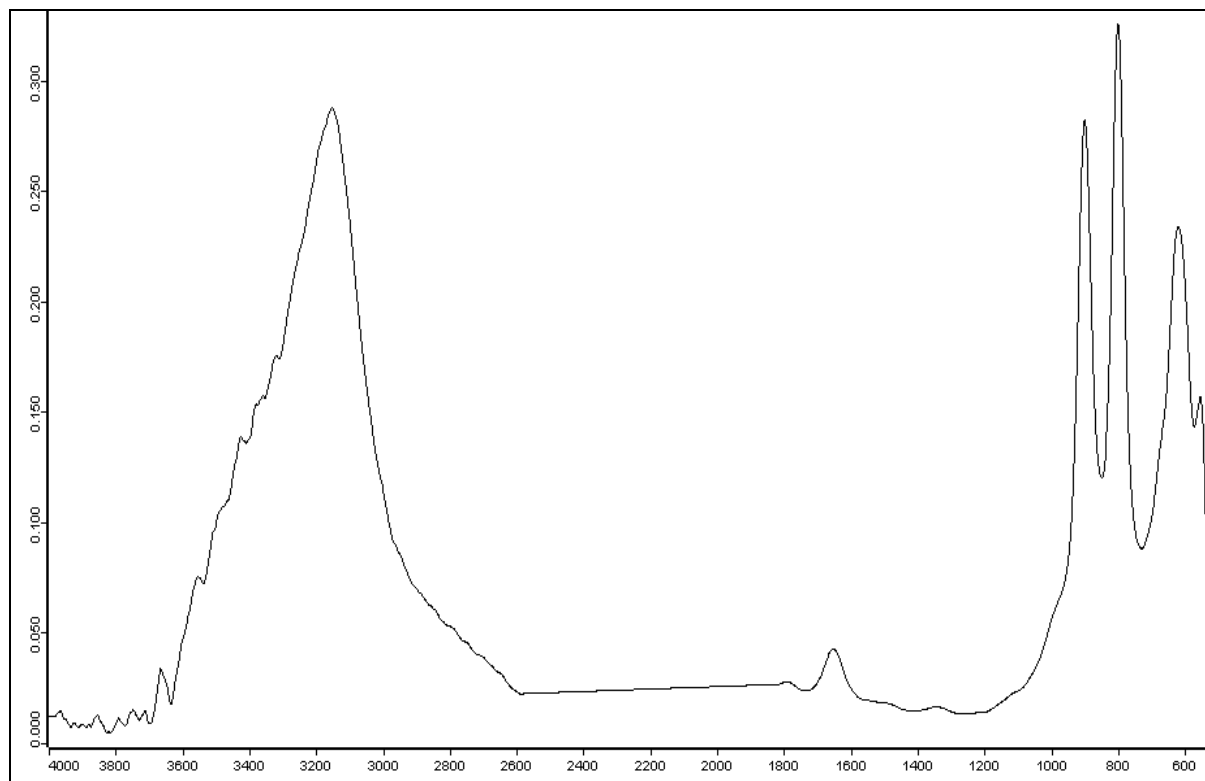


Figure III.15: Spectre IR de la GOE

Dans le Tableau III.4 les bandes d'absorptions observées ont pu être attribuées aux vibrations des groupements fonctionnels propres à la GOE.

Tableau III.4. Caractérisation de la Goethite par IR

Nombre d'onde cm^{-1}	Type de vibration	Groupement
3150 cm^{-1}	vibration de valence	O-H
1630 cm^{-1}	vibration de déformation	O-H
$810 \text{ et } 890 \text{ cm}^{-1}$	vibration de déformation	OH du réseau
$590 \text{ et } 630 \text{ cm}^{-1}$	vibration de valence	Fe-O

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Kustova et al [9] qui ont étudié plusieurs oxy-hydroxyde de fer tels que de l'hématite, la lepidocrocite et la GOE. Les résultats obtenus en spectroscopie infra-rouge complètent ceux obtenus par Spectroscopie de diffraction (RX) et confirment une fois de plus que la poudre jaune analysée est la GOE.

III.4.4 Détermination du Point de charge nulle

Sur la Figure III.16, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de la GOE) en fonction du pH initial ajusté comme il est décrit dans la section II.6.4. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de réalisée sans ajout de la GOE correspond au pH de notre matériau. La valeur de $pH_{(PZC)}$ obtenue expérimentalement est de 8,2, ce résultat est en accord avec des valeurs trouvées dans la bibliographie qui donne un intervalle entre 7,2 et 9,5 [10].

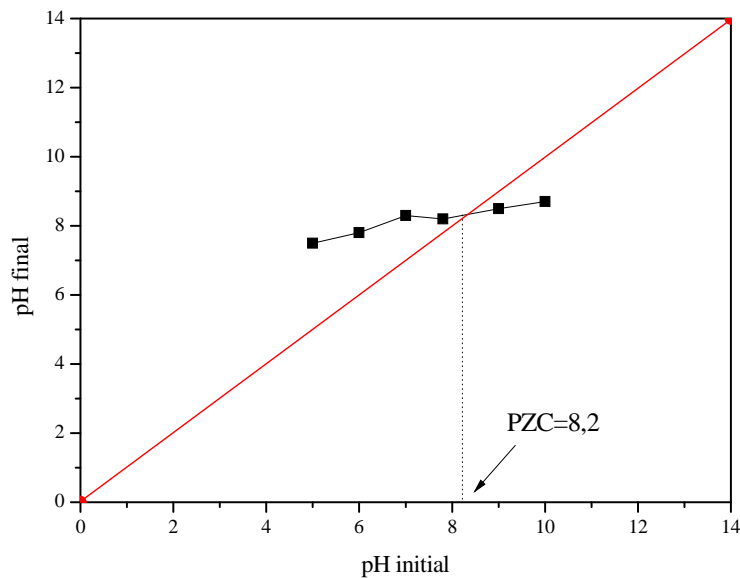


Figure III.16: Détermination du point de charge nulle de la GOE
Selon la méthode de Sontheimer et al. [11]

A travers ce résultat on peut donc dire que la surface de la GOE est chargée négativement pour des pH supérieurs à 8,2. Cependant, pour des pH inférieurs elle est chargée positivement.

III.5 Comportement de la Goethite en solution aqueuse

La GOE est la phase la plus stable thermodynamiquement des oxyhydroxides de Fer(III) (Junta-Rosso et al [12]). Dans l'eau pure, à pH proche de la neutralité, la solubilité de la GOE est de l'ordre de 10^{-12} mol.L⁻¹. Dans les sols où la valeur du pH est comprise entre 6 et 9 elle est très faible étant donné qu'elle varie entre 10^{-12} et 10^{-11} mol.L⁻¹ [13].

La stabilité de la GOE en solution aqueuse (1g/L) a été suivie par l'évolution du spectre UV-visible (Figure III.17 A, B). L'effet du pH a été également pris en compte dans cette étude étant donné qu'il a une influence sur la dissolution de la GOE.

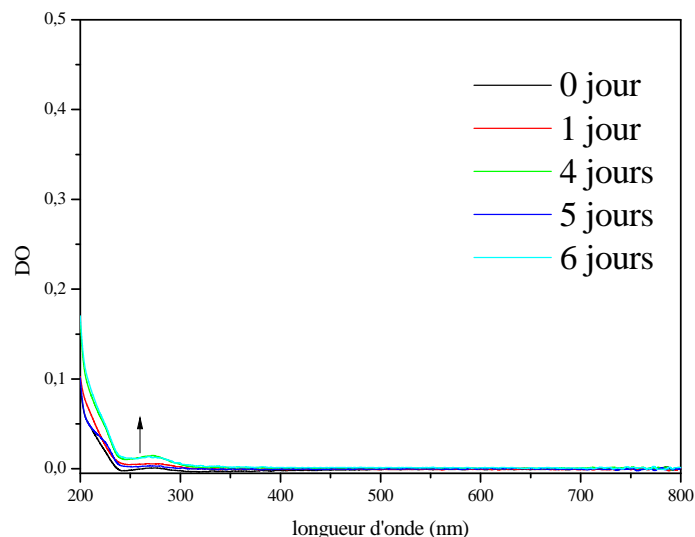


Figure III.17 A: Evolution spectrale d'une eau contenant de la GOE (1g.L^{-1}) en suspension à $\text{pH} = 6,8$, maintenue à l'obscurité et à température ambiante

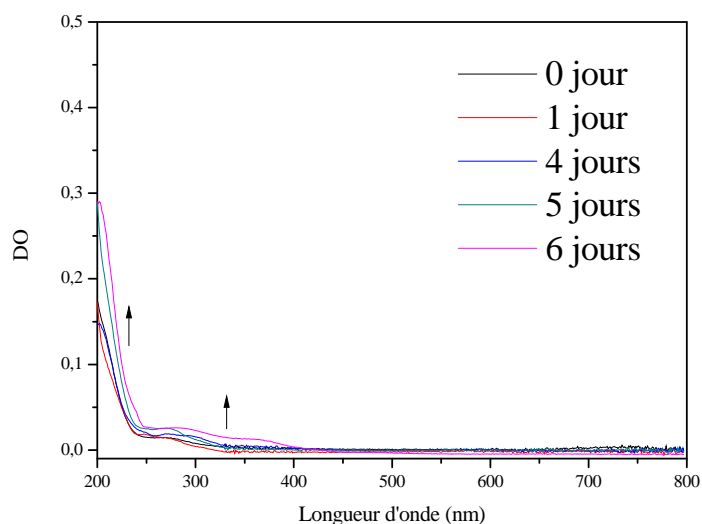


Figure III.17 B: Evolution spectrale d'une eau contenant de la GOE (1g/L) en suspension à $\text{pH} = 3$ maintenue à l'obscurité et à température ambiante

Au cours du vieillissement de la solution, les résultats montrent des différences liées à l'acidité du milieu (à pH naturelle 6,8 et à $\text{pH} = 3$). Cependant cette différence reste faible. L'évolution du spectre UV-visible à pH 6,8 montre une très faible variation de l'absorbance au bout de 6 jours (Figure III.17 A). Tandis qu'à pH acide la densité optique augmente à courtes longueurs d'onde (Figure III.17 B). Ceci pourrait être attribué à une dissolution de la GOE en milieu acide. La faible augmentation observée sur le spectre est attribuée aux espèces de Fe(III) dissous qui absorbent dans ce domaine.

- Dosage de Fer(II)

Les ions ferreux produits lors du vieillissement d'une solution de la GOE 1g/L à pH=3 ont été dosé par complexométrie à l'orthophénanthroline. Les résultats obtenus et illustrés sur la Figure III.18 montrent que la dissolution de la GOE est lente avec des valeurs faibles de concentrations de Fe^{2+} de l'ordre de 10^{-5} M. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Mameri et al. [14].

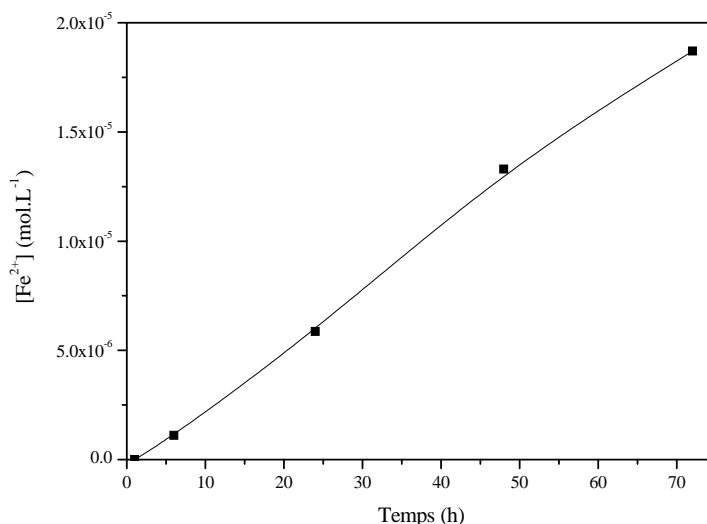


Figure III.18: Formation du Fe(II) lors du vieillissement d'une solution de la GOE 1 g/L à l'obscurité et à température ambiante pH = 3.

III.6 Conclusion

L'AMX et la GOE ont été caractérisées par différentes méthodes analytiques (RMN, spectrophotométrie UV-Visible, IR, DRX et EDS). Les résultats obtenus ont bien confirmé la structure de ces deux produits. L'étude de la stabilité a montré que l'AMX en solution aqueuse subit une hydrolyse, mais cette réaction est très lente et négligeable dans nos conditions. Par ailleurs la GOE a montré une stabilité à pH 6,8. Cependant une très faible dissolution a été notée à pH = 3.

III.7 References

- [1] J. Wang, T. Hou, X. Xu, Aqueous solubility prediction based on weighted atom type counts and solvent accessible surface areas, *J of Chem Info & Mod*, 49, 571-581, 2009.
- [2] A.T. Florence, D. Attwood, *Physicochemical principles of pharmacy*, 4th edition, (ISBN: 0 85369 608X), pharmaceutical press, Chapter 3: Physicochemical properties of drugs in solution, p 78. 2006.

- [3] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Wat Res*, 36, 5013-5022, 2002.
- [4] E. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Photocatalysis, *Desalination* 252, 46–52, 2010.
- [5] R. Andreozzi, V. Caprio, C. Ciniglia, M. De Champdore, R. L. Giudice, R. Marotta, E. Zuccato, Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin, *Environ. Sci. Technol*, 38, 6832–6838, 2004.
- [6] A.G. Trovo, R.F.P. Nogueira, A. Aguera, A.R.F. Alba, S. Malato, Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process -Chemical and toxicological assessment water research 45, 1394-1402, 2011.
- [7] H. Bundgaard, Polymerization of penicillins II. Kinetics and mechanism of dimerization and self-catalyzed hydrolysis of amoxycillin in aqueous solution, *Acta Pharm Suec.* 14,47-66, 1977.
- [8] C. Cabos, P. Delord, Etude de micelles ioniques de p. octyl benzènesulfonate de sodium par diffusion centrale des neutrons, *physics abstracts* 61.12, p432, 1978.
- [9] G.N. Kustova, E.B. Burgina, V.A. Sadykov, S.G. Poryvaev, Vibrational Spectroscopic Investigation of the Goethite Thermal Decomposition Products, *Phys Chem Minerals*, 18:379-382. 1992.
- [10] R.J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk, Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface, *J. Phys. Chem.*, 71, 3, 550-558, 1967.
- [11] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.
- [12] J.L. Junta-Rosso, M.F. Hochella. The chemistry of hematite (001) surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, p 305, 1996.
- [13] D. Neff, , Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols». Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [14] Y. Mameri, Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer(III) (goéthite) en solution aqueuse, thèse de magister, Université de Constantine, 2010.

Chapitre IV

**ETUDE DES MELANGES EN
L'ABSENCE DE LUMIERE**

CHAPITRE IV: ETUDE DES MÉLANGES EN ABSENCE DE LUMIERE

Dans cette partie nous nous proposons de suivre l'évolution des différents mélanges (AMX-GOE, AMX-GOE-H₂O₂ et AMX-GOE-acides carboxylique) à température ambiante et en absence d'irradiation. Les mélanges (AMX-H₂O₂ et AMX-acides carboxylique) en phase homogène ont été également étudiés à titre comparatifs.

Les résultats obtenus vont servir de mettre en évidence la présence d'une éventuelle interaction entre les constituants des différents mélanges. Dans le cas où une réaction a lieu, le suivi de sa contribution sur les phénomènes photochimique a été également examiné.

Deux techniques analytiques ont été utilisées pour suivre cette évolution: l'HPLC a servi pour la quantification du substrat et la Spectrophotométrie UV-Visible quant à elle a permis de voir l'évolution des mélanges.

IV.1.1 Etude du comportement thermique du système AMX-GOE

Nous avons suivi l'évolution de mélange AMX-GOE maintenu sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant 4 jours, pour mettre en évidence l'existence d'une éventuelle interaction thermique entre la GOE et l'AMX. Le pH a été également pris en compte lors du vieillissement de ces mélanges.

- Etude par spectrophotométrie UV-Visible

L'évolution du spectre UV-Visible au cours du temps d'une solution aqueuse contenant le mélange AMX-GOE (10⁻⁴ M, 1g/L, pH = 6,2) en absence de lumière montre une diminution de la bande principale à 229 nm quand le mélange vieillit (Figure VI.1). Par ailleurs la présence d'un point isobestique mal définie vers 253 nous a amené à examiner les différents chromatogrammes quand la réaction évolue au cours de temps qui sera détaillé ci-dessous.

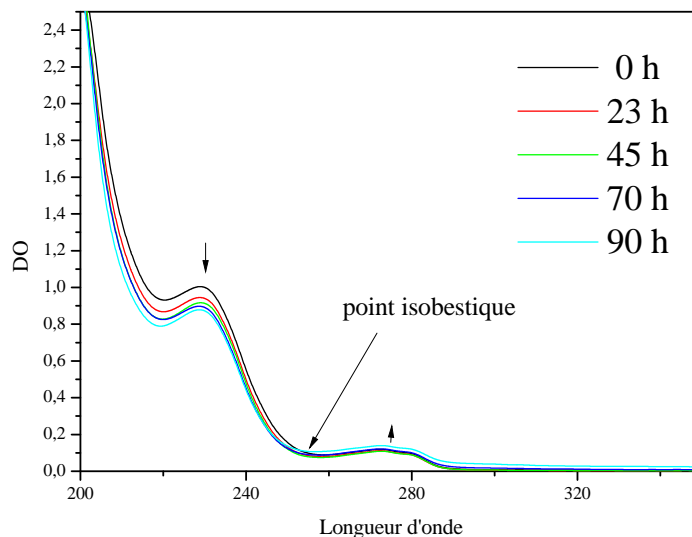


Figure VI.1: Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1g/L) à pH libre = 6,2

Suivi de la disparition de l'AMX par HPLC

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, l'évolution des chromatogrammes lors du mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1g/L) à pH = 6,2 a été suivie à l'obscurité et à température ambiante. Les résultats présentés dans la Figure VI.2 montrent une diminution progressive du pic d'AMX caractérisé par un temps de rétention $T_r = 9,8$ min. Cette diminution est attribuée à un phénomène adsorption de l'AMX à la surface de la GOE. Par ailleurs, le suivi de la cinétique montre que la réaction est lente avec un temps de demi-vie égal à 62,3 heures.

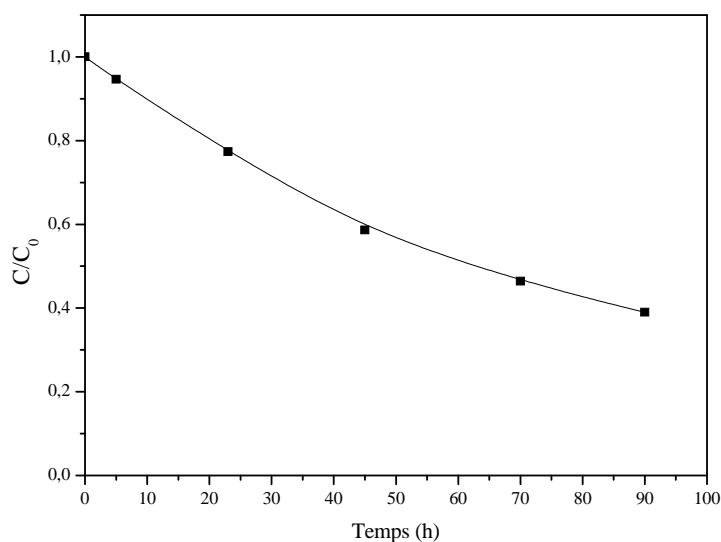


Figure VI.2: Cinétique de disparition de l'AMX dans le mélange AMX-GOE (10^{-1} M, 1g/L) lors de la réaction en absence de lumière (pH=6,2, T=20°C)

L'examen du chromatogramme représenté sur la figure IV.1.3 révèle l'apparition de 3 nouveaux pics caractérisés par $T_r = 4,1; 4,5$ et $5,2$ min. La présence de ces sous-produits a été attribuée à l'hydrolyse de l'AMX comme il a été signalé dans la section III.4. Cependant il convient de mentionner que cette contribution reste faible par rapport à la réaction photochimique qui se passe à des échelles de temps plus courts.

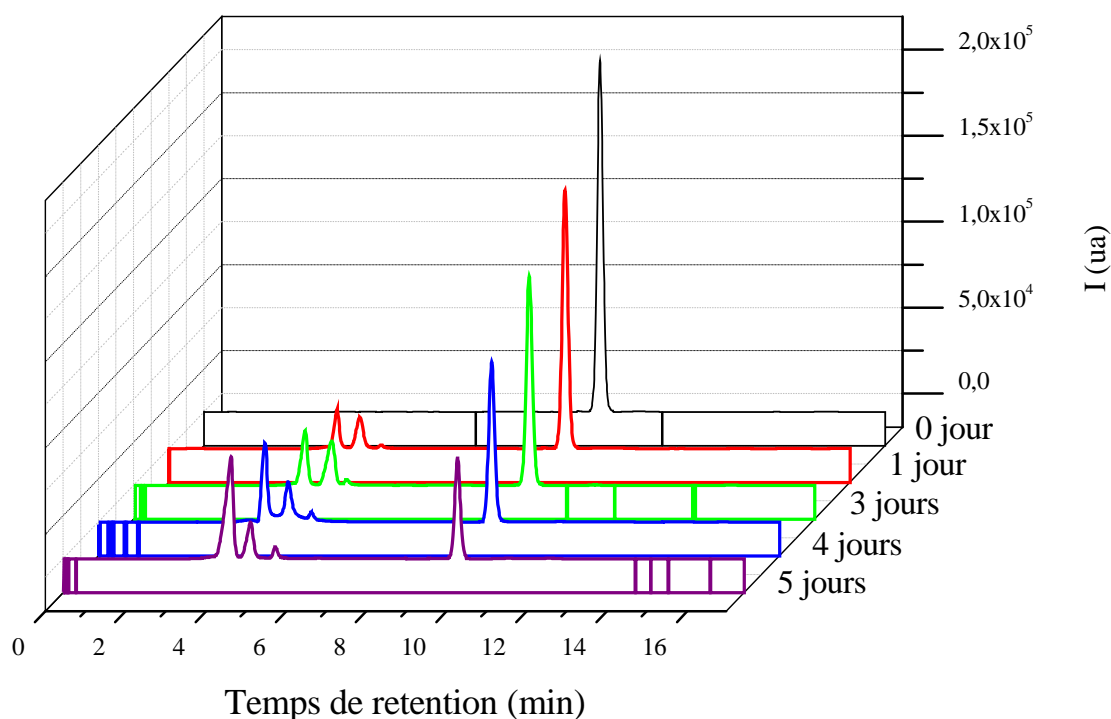


Figure VI.3: Evolution du chromatogramme HPLC lors du vieillissement du mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L, pH 6,2) à obscurité et à température ambiante

IV.1.2 Influence du pH sur la réaction thermique

Le pH est un paramètre important, parce qu'il influe d'une part sur la charge du catalyseur (la GOE) et d'autre part sur la forme ionique du substrat. En effet, pour mettre en évidence l'effet du pH, les mélanges AMX-GOE (10^{-4} M, 1g/L) à pH = 6,2 et pH = 3 ont été suivis à différents temps de vieillissement. Il convient de mentionner qu'à ces deux valeurs de pH, la surface de la GOE est chargée positivement vu que son PZC est de 8,2. Les résultats obtenus montrent que la meilleure disparition est obtenue à pH libre = 6,2 avec un pourcentage de 61 % en 90 h et elle diminue lorsqu'on diminue le pH à 3 pour atteindre 42,2% durant le même temps (Figure VI.4).

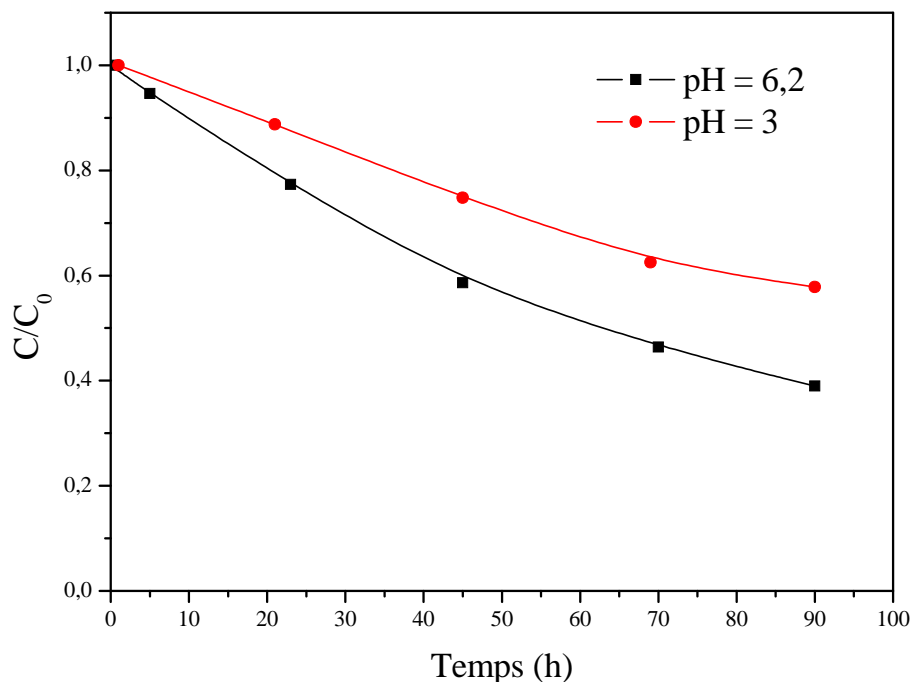
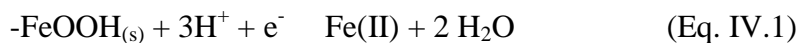


Figure IV.4: disparition de l'AMX dans le mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L) lors de la réaction thermique à pH=3 et 6,2 à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$)

Pour expliquer ce résultat la nature du substrat a été impliquée étant donné que la charge à la surface de la GOE est inchangée. En effet, pour le pH=6,2 deux espèces prédominantes de l'AMX sont engagées dans l'interaction où la première prend une charge négative à l'atome d'oxygène de la fonction acide carboxylique, par conséquent, un grand nombre de molécules de AMX vont être attirées (ou adsorbées) sur la surface de la GOE positivement chargée. À un pH plus faible (pH=3), la protonation de la fonction amine provoque une répulsion entre l'AMX et la GOE.

IV.1.3 Dosage du Fe (II)

A pH acide des ions ferreux sont produits par dissolution réductrice de la GOE comme il est illustré par la réaction suivante.



Pour mettre en évidence la formation de Fe^{2+} dans la solution, nous l'avons dosé par complexométrie à l'orthophénanthroline à différents temps de vieillissement de la solution. Il ressort qu'à pH 6,2. Une absence totale de cet élément en solution, tandis que à pH 3 la quantité du Fe^{2+} augmente lentement lors du vieillissement du mélange (Figure IV.5).

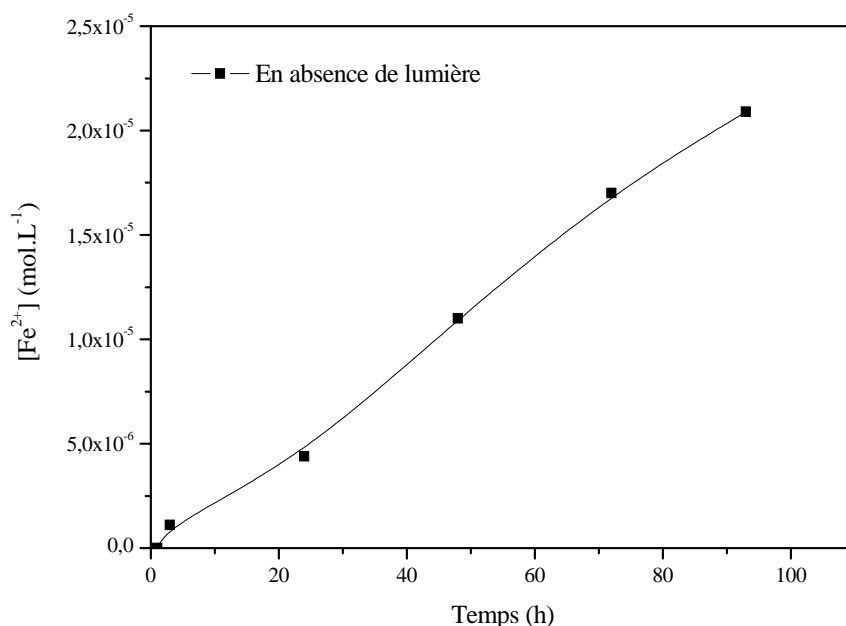
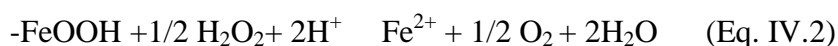


Figure IV.5: Formation du Fe(II) dans le mélange AMX-GOE à l'obscurité et à température ambiante pH = 3

IV.2 Etude du système AMX-GOE-H₂O₂

La présence de la GOE et le peroxyde hydrogène donne lieu au procédé Fenton hétérogène ou la réaction entre le fer ferreux ou ferrique et le peroxyde d'hydrogène se passe à la surface du catalyseur solide [1]. A pH acide, les ions ferreux sont générés par la dissolution réductrice de la GOE présentée comme ci-dessous:



Les ions ferreux dissous dans la solution réagissent avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyle comme il est illustré dans l'équation (Eq. IV.3)[2].



Nous avons suivi les mélanges AMX-GOE-H₂O₂ en solution aqueuse où la concentration du H₂O₂ et l'acidité du milieu ont été optimisées pour l'élimination du substrat.

IV.2.1 Spectre UV-Visible de l'H₂O₂

Le peroxyde d'hydrogène absorbe dans un domaine de longueur d'onde comprise entre 200 et 300 nm. L'augmentation de sa concentration a pour effet une amplification de l'absorbance jusqu'à une valeur de 5×10^{-2} M où nous apercevons la saturation (Figure IV-6).

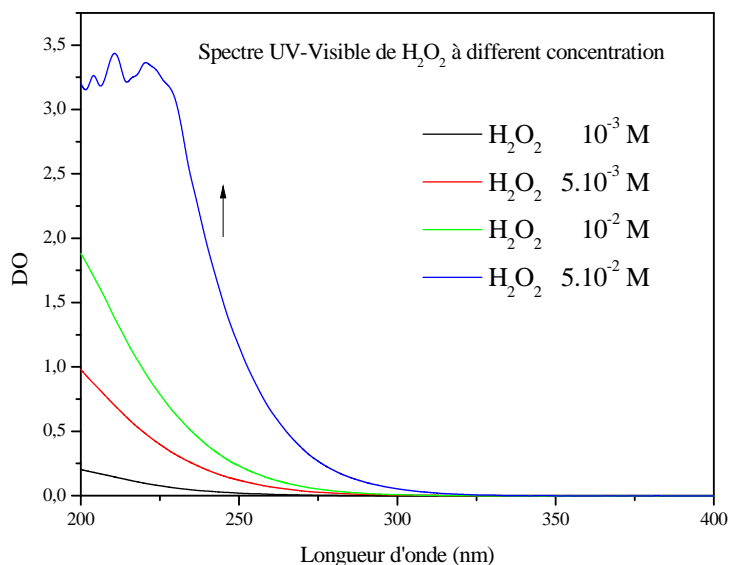


Figure IV.6: Spectre du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations et à pH libre (5,4)

IV.2.2 Etude thermique du système AMX - H_2O_2

Avant de commencer l'étude de la dégradation de l'AMX par la GOE en présence de peroxyde d'hydrogène, nous avons donc vérifié l'existence d'une éventuelle réaction entre l' H_2O_2 et l'AMX en absence de la lumière.

Pour ce faire, une solution contenant le mélange AMX- H_2O_2 (10^{-4} M, 5×10^{-3} M) à pH libre (5,5) et à pH=3,2 a été suivie. Au cours du vieillissement le substrat n'a subi aucune variation comme il est montré sur les cinétiques de la Figure IV.7.

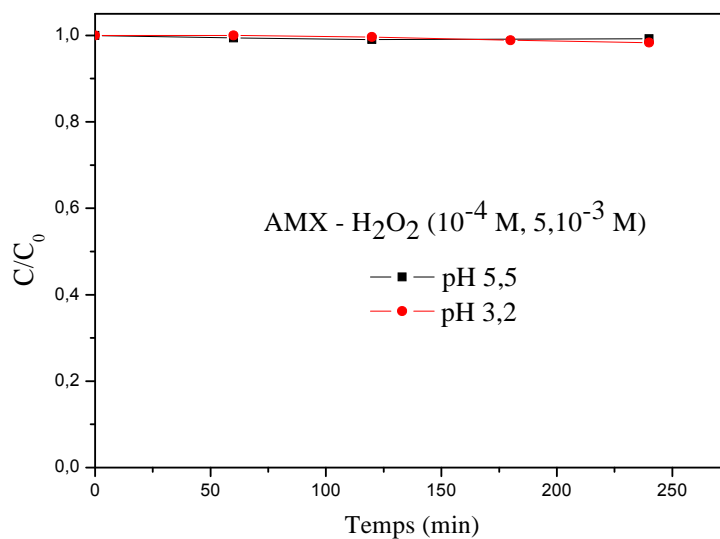


Figure IV.7 Cinétique de disparition de AMX dans le mélange AMX- H_2O_2 (10^{-4} M; 5×10^{-3} M) à pH libre 5,5 et pH = 3,2 à l'obscurité et à Température ambiante.

IV.2.3 Etude thermique du système AMX-GOE-H₂O₂

Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Le suivi du mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M, pH 6) à l'obscurité et à température ambiante révèle la présence d'une interaction entre ses constituants (Figure IV.8). En effet l'évolution des spectres UV-Visible montre une diminution du maximum d'absorption situé à 229 nm et la formation d'une nouvelle bande vers 350 nm. Outre cela la formation d'un point isobestique à 256 nm, mieux défini que dans le cas du système précédent, indique une transformation du substrat. Nous nous sommes alors intéressés à sa quantification par HPLC.

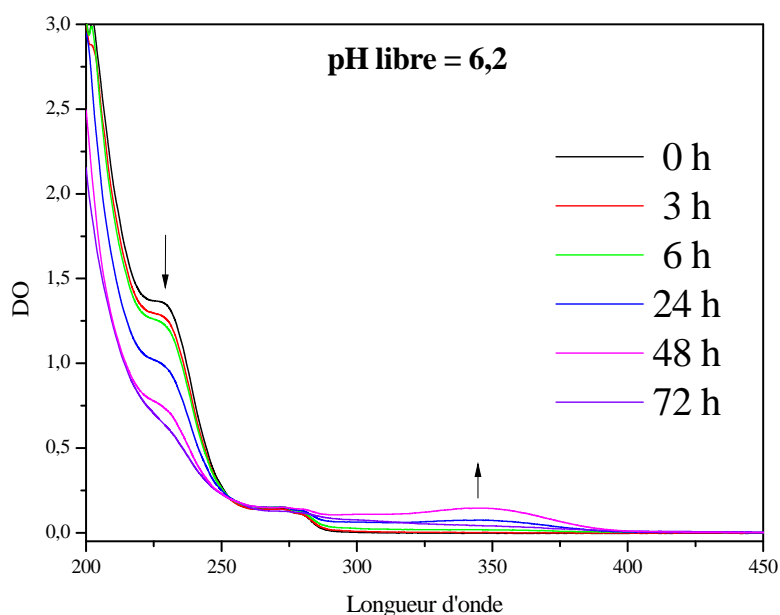


Figure IV.8 Evolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L, $5 \cdot 10^{-3}$ M) pH= 6,2, à l'obscurité et à température ambiante.

Suivi par HPLC

La disparition de AMX lors du vieillissement du mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M) en solution a été aussi suivie par HPLC (Figure IV.9). Les résultats obtenus montrent que l'addition de H₂O₂ accélère largement la réaction thermique avec 78 % de dégradation en 72 h. Cela est expliqué par la génération des radicaux \cdot OH par la réaction de Fenton. Comme le pH optimal de la réaction de Fenton et Like-Fenton en solution homogène était optimisé à 3 dans ce processus en absence de lumière, nous avons également étalé une étude sur l'effet de ce paramètre en phase hétérogène.

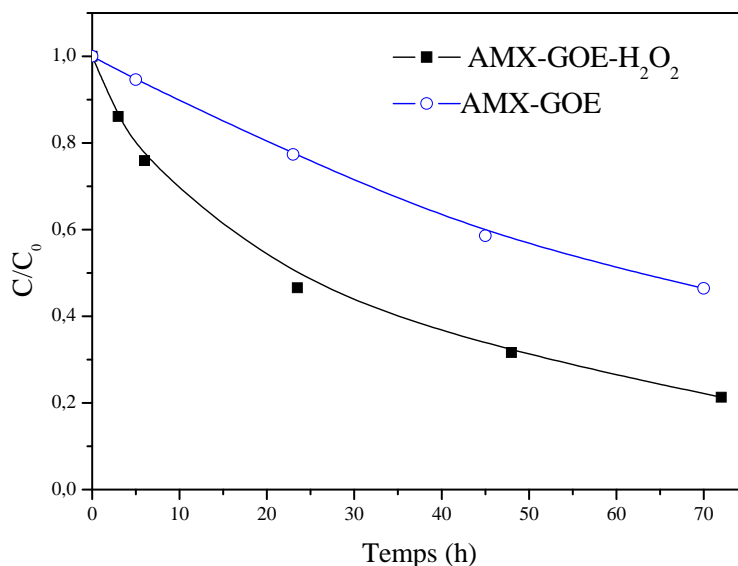


Figure IV.9 : Cinétique de disparition de AMX dans le mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L $5 \cdot 10^{-3}$ M) à pH 6,2 à l'obscurité et température ambiante

IV.2.3.1 Effet du pH

Le mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M) à pH 3 a été aussi étudié dans les mêmes conditions et montre que le phénomène est accéléré par rapport au cas précédent. En effet, l'évolution des spectres UV-Visible dévoile une disparition totale des bandes caractéristiques de l'AMX après 72 h. Notons également la formation d'une bande de très faible intensité vers 350 nm qui tend à disparaître à la fin de la réaction. (Figure IV.10).

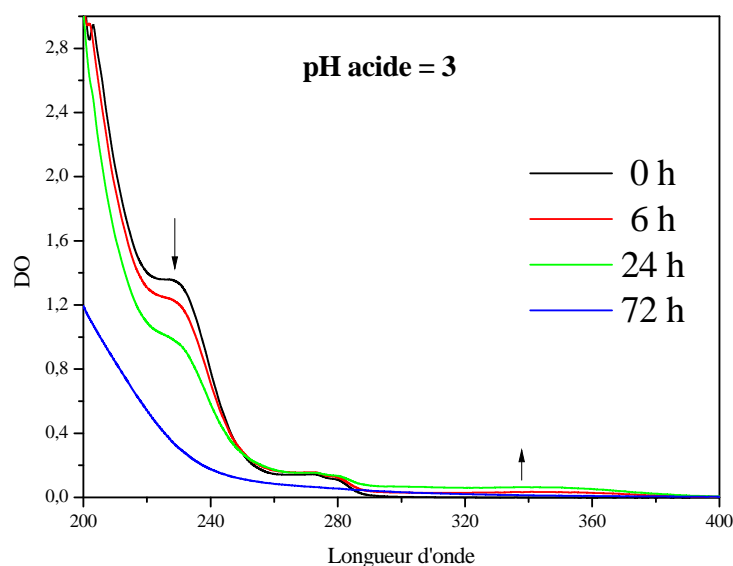


Figure IV.10. Evolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M) pH = 3 à l'obscurité et à température ambiante.

La quantification de la disparition de l'AMX à pH=3 et pH=6,2 montre que la dégradation est plus efficace à pH 3 avec une disparition totale en 72 h (Figure IV.11). Ce résultat s'explique par la concomitance de la réaction de Fenton en phase hétérogène et homogène. Cette dernière opère à des pH acide ($2,8 < \text{pH} < 4$). Notons que la contribution de la réaction Fenton homogène résulte de la dissolution de la GOE en milieu acide.

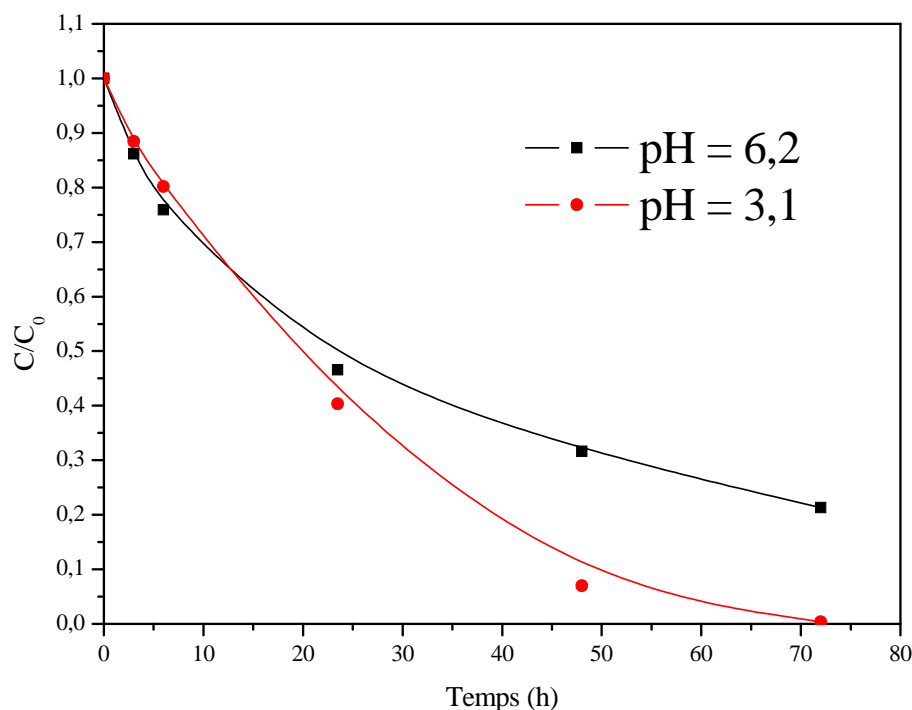


Figure IV.11: Cinétique de disparition de AMX dans le mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1 g/L, 5×10^{-3} M) lors de la réaction thermique à pH=3 et 6,2, à température ambiante (T=20°C)

Zhi-Rong Lin et al [3] ont trouvé que l'efficacité de la dégradation du 2,4,4'trichlorobiphényl dans le system GOE/H₂O₂ a significativement diminué de 99% à 52% lorsque le pH a augmenté de 3 à 7.

IV.2.3.2 Evolution de H₂O₂ dans le mélange

Afin de mieux comprendre l'effet du pH sur les cinétiques de dégradation de l'AMX dans le mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M), le suivi de la consommation du peroxyde d'hydrogène qui est un paramètre clé durant la réaction a été réalisé (Figure IV.12).

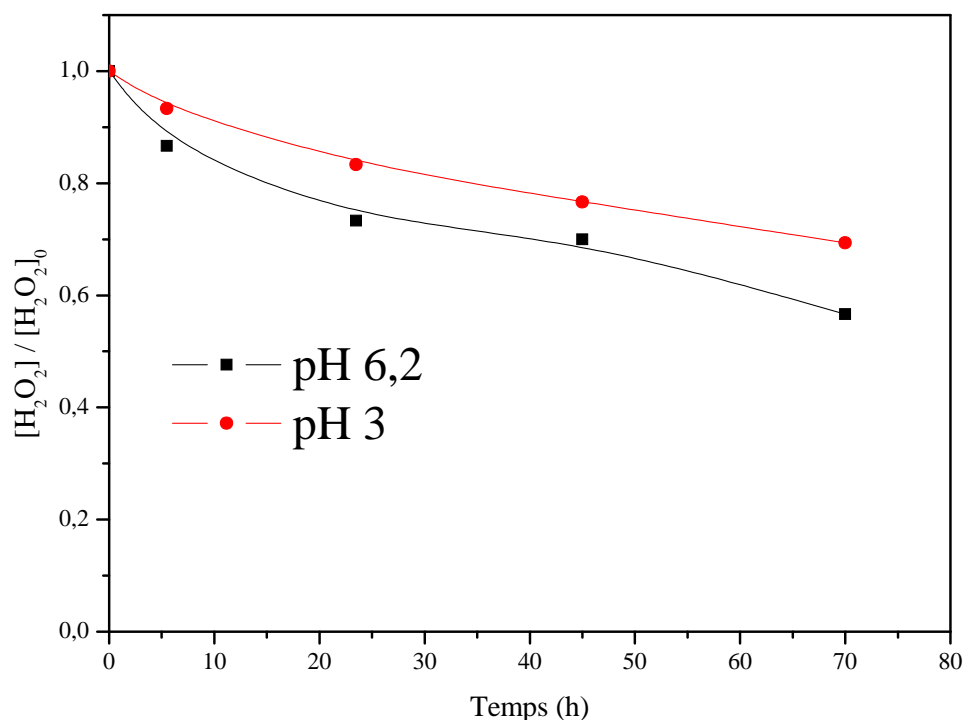
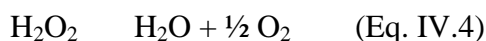


Figure IV.12: Evolution du $[\text{H}_2\text{O}_2]$ lors du vieillissement mélange AMX-GOE- H_2O_2

(10^{-4}M , 1 g/L , $5 \times 10^{-3}\text{ M}$) à $\text{pH}=3$ et $6,2$

Les résultats obtenus indiquent que la décomposition du peroxyde d'hydrogène a augmenté lorsque le pH augmente. Ces résultats concordent avec ceux décrits par Schumb et al [4] qui précisent que le peroxyde d'hydrogène est plus stable à un pH faible. Zhi-Rong Lin et al [3] ont trouvé que la constante de vitesse de consommation de H_2O_2 augmente de $0,05$ à $0,11\text{ h}^{-1}$ lorsque le pH est passé de 3 à 7 . Cette différence a été expliquée par la présence d'une réaction de décomposition de H_2O_2 non productive des $\cdot\text{OH}$ et cette réaction est favorisée à pH neutre ou basique.



IV.2.3.3 Formation du Fer(II)

Des études ont montré que la réaction de Fenton en phase hétérogène se produit principalement à la fois sur la surface du solide et dans la phase liquide. Cette dernière met en œuvre la dissolution de fer dans la solution [5-6]. Les résultats obtenus montrent qu'aucune formation des ions Fe^{2+} n'a été observée au cours du temps car l'oxydation rapide par l' H_2O_2 est à l'origine de ce fait.

IV.2.3.4 Effet de la concentration de H₂O₂

L'influence de la concentration de H₂O₂ sur la cinétique de la dégradation de AMX dans le système AMX-GOE-H₂O₂ a été étudiée à pH 6,2. La concentration initiale du substrat égale à 10⁻⁴ M est maintenue constante et des concentrations de H₂O₂ varient de 10⁻³ M à 10⁻² M. La Figure IV.13 reporte les cinétiques de disparition de AMX en fonction du temps.

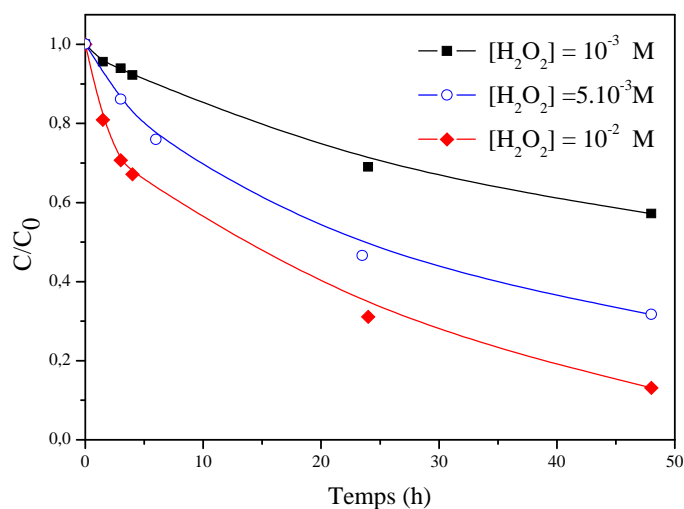


Figure IV.13: Disparition de AMX dans le mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g/L) lors de la réaction thermique à pH 6,2 et différent concentration de H₂O₂

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration de H₂O₂ entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation, les pourcentages de dégradation en 48 h et les constantes de vitesse sont représentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Constantes de vitesses calculées pour les différents [H₂O₂]

[H ₂ O ₂] (M)	% 48 h	K (h ⁻¹)	R ²
10 ⁻³	43%	0,11×10 ⁻¹	0,97
5.10 ⁻³	68%	0,23×10 ⁻¹	0,98
10 ⁻²	87%	0,39×10 ⁻¹	0,95

IV.3 Etude du comportement de système AMX-GOE-Acide Carboxylique

Les acides carboxyliques tels que l'acide oxalique, citrique, ascorbique, acétique, fumarique et l'acide tartrique sont des constituants courants de précipitations, de brouillard, des eaux de surface et des solutions du sol. Ils sont produits dans les sols et les sédiments en grandes quantités par action microbienne [7]. Les acides carboxyliques sont connus d'avoir la capacité de solubiliser le fer et d'autres oxydes métalliques et de former des complexes avec le Fe³⁺ [8].

L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace pour la dissolution de la plupart des oxydes de Fer. Il présente un faible risque de contamination des matériaux, il a également de bonnes caractéristiques de complexation et une force de réduction élevée par rapport à d'autres acides organiques [9].

Plusieurs études ont établi le mécanisme par lequel l'acide oxalique dissout les oxydes de fer en absence de la lumière [10-11]. Il a été montré que l'acide oxalique est particulièrement efficace dans la dissolution d'oxydes de fer tant par complexation que par la réduction [12]. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris ce système pour permettre d'évaluer sa contribution dans le processus photochimique.

IV.3.1 Spectre des acides carboxyliques

La Figure IV-14 représente les spectres de plusieurs acides carboxyliques (10^{-3} M) à pH libre. Elle montre clairement que ces acides absorbent faiblement la lumière dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 230 nm à l'exception de l'acide oxalique qui possède le plus grand coefficient d'absorption molaire.

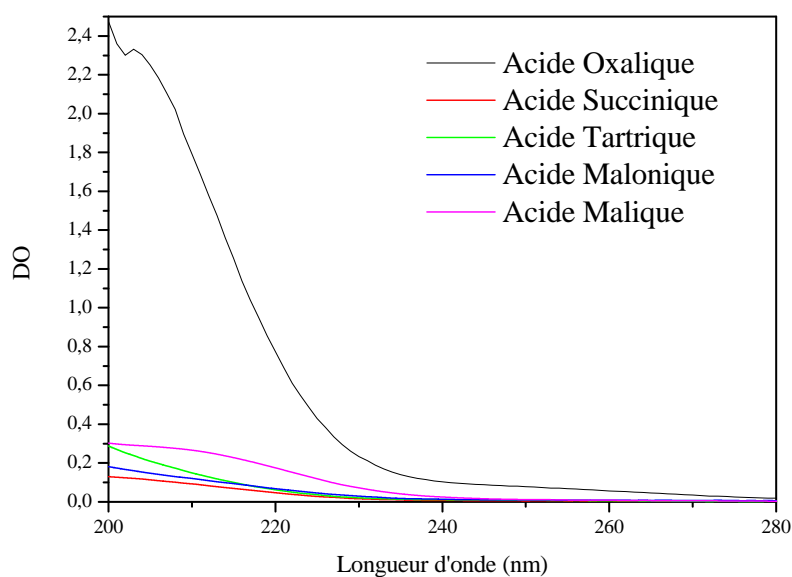


Figure IV.14: Spectres UV-Visible des acides carboxyliques 10^{-3} M en solution aqueuse

IV.3.2 Etude du système AMX-GOE-acide carboxylique

Nous avons suivi la disparition de AMX dans les mélanges AMX-GOE-Acide carboxylique (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M) en absence d'irradiation à pH libre $2,8 < \text{pH} < 3,3$. Les résultats obtenus montrent que dans ces conditions aucune dégradation d'AMX n'est observée (Figure IV.15).

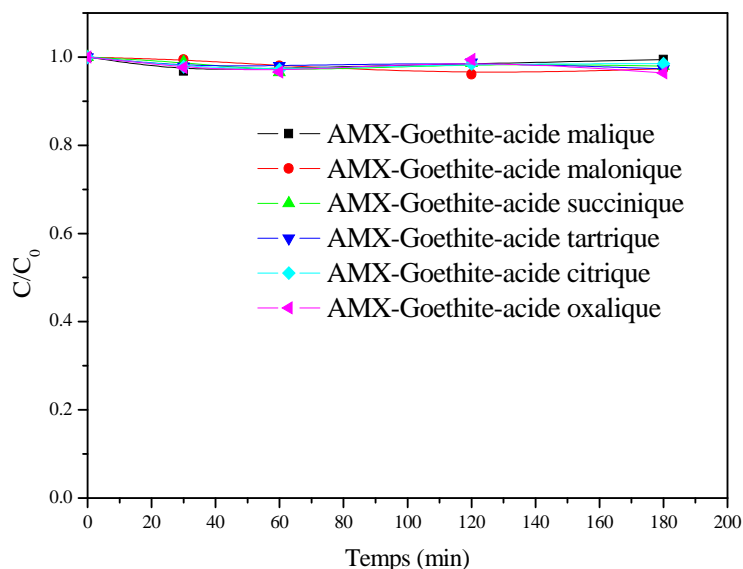


Figure IV.15: Cinétique de disparition de AMX dans le mélange AMX-GOE-acide carboxylique (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M)

IV.3.3 Etude du système AMX-OXA

Nous avons étudié l'évolution de spectre UV-Visible d'une solution fraîche contenant un mélange AMX-OXA (10^{-4} M, 5×10^{-4} M) à pH = 3,1 maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement. En examinant les spectres obtenus, il ressort qu'aucun changement n'a été obtenu quand le mélange vieillit (Figure IV.16).

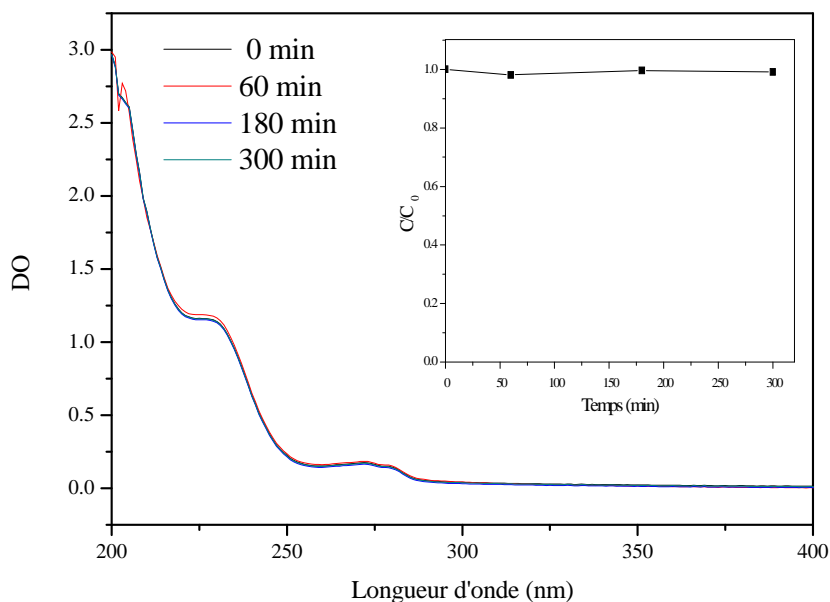


Figure IV.16: Evolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-OXA (10^{-4} M, 5×10^{-4} M) pH = 3,1 à l'obscurité et à température ambiante.

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, la disparition de l'AMX lors du vieillissement de cette solution, dans les mêmes conditions, a été suivie par HPLC. Les résultats obtenus par HPLC confirment ceux obtenus par spectrophotométrie, où aucune diminution de la concentration de l'AMX n'est observée.

IV.3.4 Etude du système AMX-GOE-OXA

Pour vérifier la présence d'éventuelle réaction entre les constituants du mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M) nous avons suivie l'évolution de ce mélange par spectroscopie UV-Visible et par HPLC (Figure IV.17).

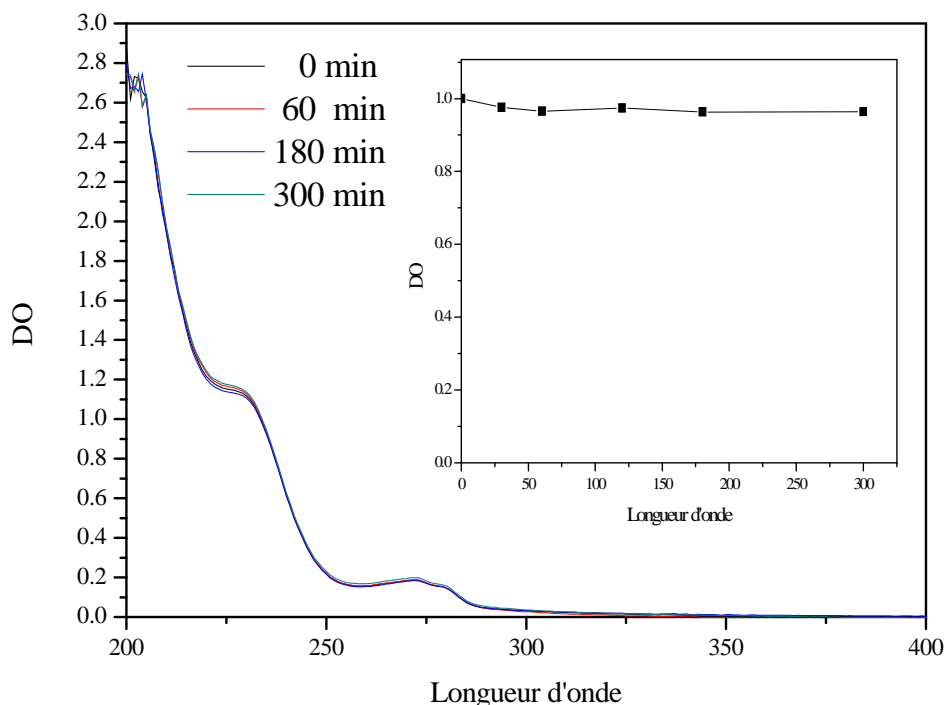


Figure IV.17: Evolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M) pH = 3 à l'obscurité et à température ambiante.

Les résultats obtenus montrent qu'aucune dégradation n'a été observée. En effet, il n'y a pas de changement au niveau de spectre UV-Visible et la concentration de AMX dans la solution reste constante.

IV.4 Conclusion

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

Lors de la mise en mélange de l'AMX avec la GOE en absence de lumière, nous avons montré la présence d'une interaction entre ces constituants. Cette interaction, mise en évidence par spectrophotométrie et par HPLC, est attribuée à un phénomène d'adsorption de l'AMX à la surface de la GOE.

L'étude de l'influence de pH montre que la disparition de AMX est favorisée à pH libre 6,2. Ce résultat est expliqué par une attraction électrostatique entre les espèces ioniques prédominantes de l'AMX et la surface de la GOE.

L'ajout de l' H_2O_2 au système précédent accélère le processus thermique où une élimination totale de AMX a été obtenue après 70 h en milieu acide. L'influence de certains paramètres sur le cours de la réaction a été étudiée et montre une meilleure élimination quand le milieu devient acide. De plus la concentration croissante de l' H_2O_2 entraîne une élimination croissante de l'AMX.

Les acides carboxyliques additionnés au système AMX-GOE n'ont montré aucune amélioration de l'élimination de l'AMX.

Il s'avère à travers cette partie que ce produit pharmaceutique peut être éliminé naturellement par ce type d'oxydes de fer cependant des travaux plus approfondis doivent être entrepris pour mieux cerner ces phénomènes.

IV.5 References

- [1] M. Sorensen, F.H. Frimmel, Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1 naphthalensulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4,4-diaminostilbene-2,2-disulfonate, *Water Res.* 31, 2885–2891, 1997.
- [2] M.C. Lu, J.N. Chen, C.P. Chang, Oxidation of Dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *J. Hazard.Mater.* 65, 277–288, 1999.
- [3] Z.R. Lin, X. Ma, L. Zhao, Y.H. Dong. Kinetics and products of PCB28 degradation through a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. *Chemosphere* 101, 15-20, 2014.
- [4] W.C. Schumb, C.N. Stratterfield, R.L. Wentworth, *Hydrogen Peroxide*, American Chemical Society, Rienholt Publishing, New York, 1955.
- [5] G.B. Ortiz de la Plata, O.M. Alfano, A.E. Cassano Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions *Applied Catalysis B: Environmental* 95, 1–13, 2010.
- [6] M. Minella, G. Marchetti, E. De Laurentiis, M. Malandrino, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, K.Hanna. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source *Applied Catalysis B: Environmental* 154–155, 102–109, 2014.
- [7] K. Kawamura, S. Steinberg, I.R. Kaplan, Capillary GC Determination of Short-Chain Dicarboxylic Acids in Rain, Fog, and Mist, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 19, 3, 175-188, 1985.
- [8] A.T. Stone, Reductive dissolution of manganese (III,IV) oxides: The effect of oxalate and pyruvate, *Geochim. Cosmochim. Acta* (in press), 1987.
- [9] E. Baumgartner, M.A. Blesa, H. Marinovich, A.J.G. Maroto, Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions, *Inorg. Chem.* 22, 16, 2224-2226, 1983.
- [10] B. Zinder, G. Furrer, W. Stumm, A coordination chemical approach to the kinetics of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1816-1829, 1986.
- [11] W.P. Miller, L.W. Zelazny, D.C. Martens, Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids: *Geoderma*, 37, 1-13, 1986.
- [12] R.M. Sellars, W.J. Williams, High temperature dissolution of nickle chromium ferrite by oxalic acid and nitriloacetic acid: *Farad. Disc. Chem. Soc.* 7, 265-274. 1984.

Chapitre V

PHOTODEGRADATION DE L'AMOXICILLINE

CHAPITRE V : PHOTODEGRADATION DE L'AMOXICILLINE

Dans ce chapitre, nous nous proposons de mettre en exergue la photodégradation de l'AMX par différents systèmes: (AMX-GOE, AMX-GOE-H₂O₂, et AMX-GOE-acides carboxyliques). Nous avons suivi tout d'abord la disparition du substrat sous irradiation directe à 365 nm monochromatique et polychromatique, cette longueur d'onde qui est représentative du spectre solaire ($\lambda > 290$ nm) est assez énergétique pour provoquer des réactions conduisant à la dégradation du polluant. Nous avons aussi suivi la disparition du substrat sous irradiation à 254 nm dans le but de mieux comprendre ce phénomène. Nous présenterons ensuite les résultats concernant la dégradation de l'AMX photo-induite par la GOE en solution aqueuse. L'influence de paramètres importants sur le cours de la réaction photochimique tels que, le pH, la concentration de la GOE et la concentration en substrat ont été pris en compte. Une étude mécanistique a été réalisée pour mettre en évidence les radicaux responsables du processus photochimique tels que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{O}_2\cdot^-$. L'étude des systèmes combinés figure également dans la suite du travail où l'optimisation des paramètres limitant a été envisagée. Le mécanisme réactionnel est bien établi dans la bibliographie c'est pour cette raison que nous nous sommes limités à l'étude de la minéralisation.

V.1 Phototransformation directe de l'amoxicilline

V.1.1 Photolyse à 365 nm

Bien que l'AMX n'absorbe pas à 365 nm, nous avons jugé intéressant de l'irradier à cette longueur d'onde afin de vérifier s'il y a une contribution de la photolyse directe de l'AMX due à la présence d'autres raies dans le spectre d'émission de la lampe qui se situent à 334 nm et à 313 nm. Des solutions aqueuses d'AMX (10^{-4} M et 10^{-5} M) à pH libre (pH = 5,5) ont été soumises à une irradiation monochromatique à 365 nm. L'étude cinétique de la photolyse de l'AMX a été suivie par HPLC. La Figure V.1 montre qu'aucune disparition de l'AMX n'a été décelée.

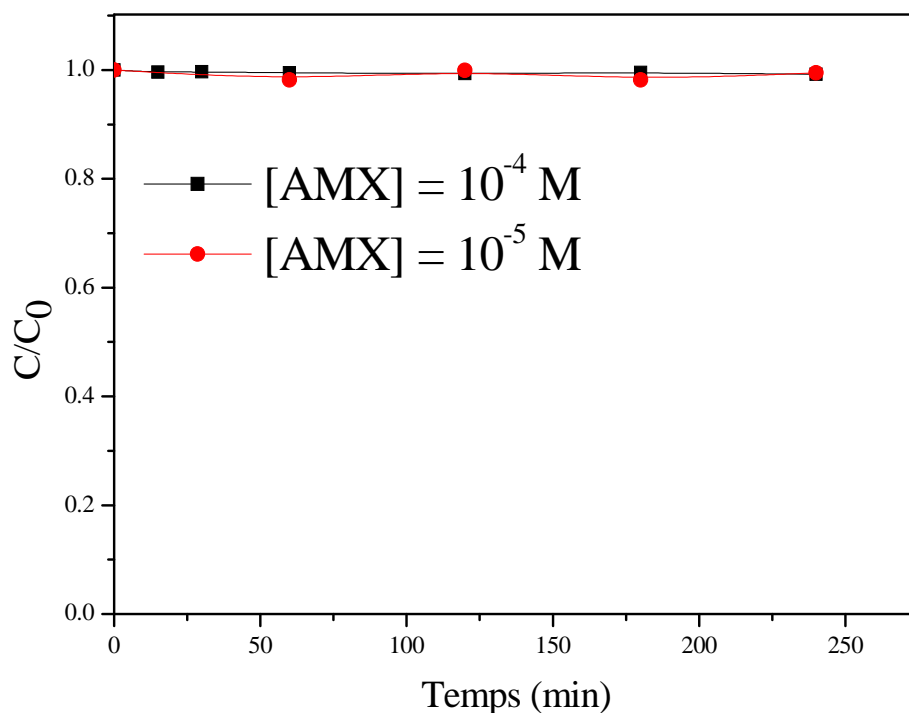


Figure V.1: Disparition de AMX 10^{-4} M et 10^{-5} M sous irradiation à 365 nm, pH= 5,5

L'effet du pH sur les cinétiques de dégradation de AMX 10^{-4} M lors de l'irradiation à 365 nm a été étudié à pH 3; 5,5 et 7. Les résultats obtenus ont montré qu'aucun changement n'a été observé avec les trois pH étudiés. On peut conclure que le pH n'a pas d'influence considérable sur la photolyse à 365 nm.

V.1.2 Photolyse à 365 nm polychromatique

Une solution contenant de l'AMX (10^{-4} M, pH=5,5) a été irradiée en lumière polychromatique, dans l'intervalle (300-450 nm). L'évolution du spectre UV-Visible est présentée sur la Figure. V.3. Les résultats obtenus ne montrent aucune transformation de substrat par photolyse directe, cela est expliqué par l'absorption quasi nulle de l'AMX à ces longueurs d'ondes.

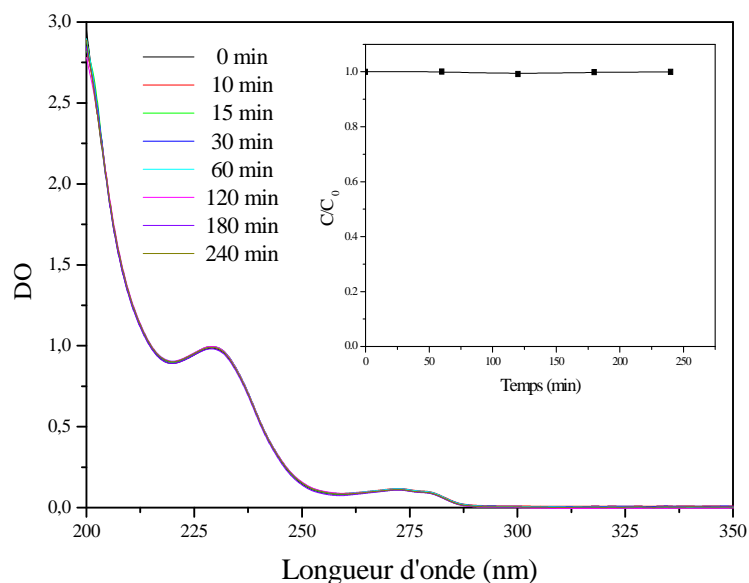


Figure V.3: Disparition de AMX 10^{-4} M sous irradiation polychromatique à 365 nm, pH= 5,5

V.1.3 Photolyse à 254 nm

Étude par spectrophotométrie UV- Visible

L'évolution du spectre UV-Visible lors de irradiation à 254 nm d'une solution de AMX (10^{-4} M, pH=5,5) en fonction du temps montre une transformation du spectre initial qui se traduit par l'absorption qui s'élargie jusqu' à 400 nm. En effet, une augmentation de l'absorbance de la bande située à 272 nm et la formation d'une bande 370 nm signifient une formation de nouveaux produits qui absorbent à des longueurs d'onde autres que celles de l'AMX.

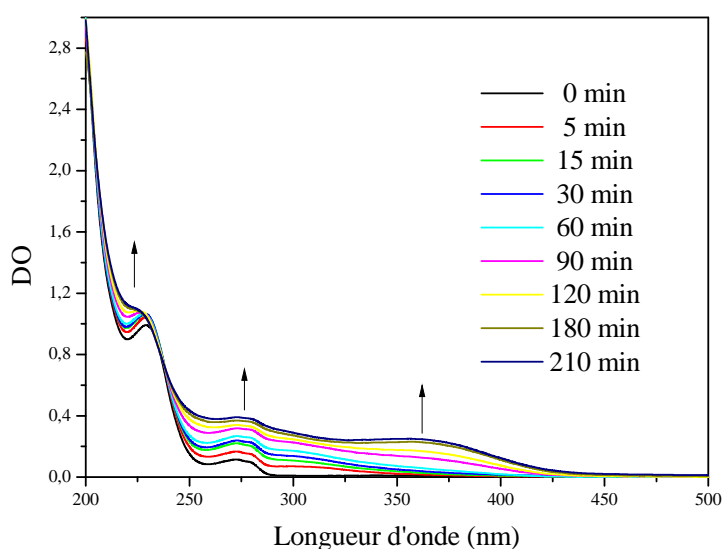


Figure V.4: Evolution du spectre UV-Visible de l'AMX lors de la photolyse à 254 nm ($[AMX]=10^{-4}$ M, pH=5,5)

Etude cinétique

Nous avons étudié la photolyse à 254 nm de l'AMX (10^{-4} M, pH 5,5). La quantification de la disparition a été réalisée par HPLC où la longueur d'onde de détection a été fixée à 230 nm. L'étude cinétique de disparition pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure V.5) avec une valeur de K qui correspond à la pente de la droite représentant les variations de $\ln(C_0/C)$ en fonction de temps $K = 0,13 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$).

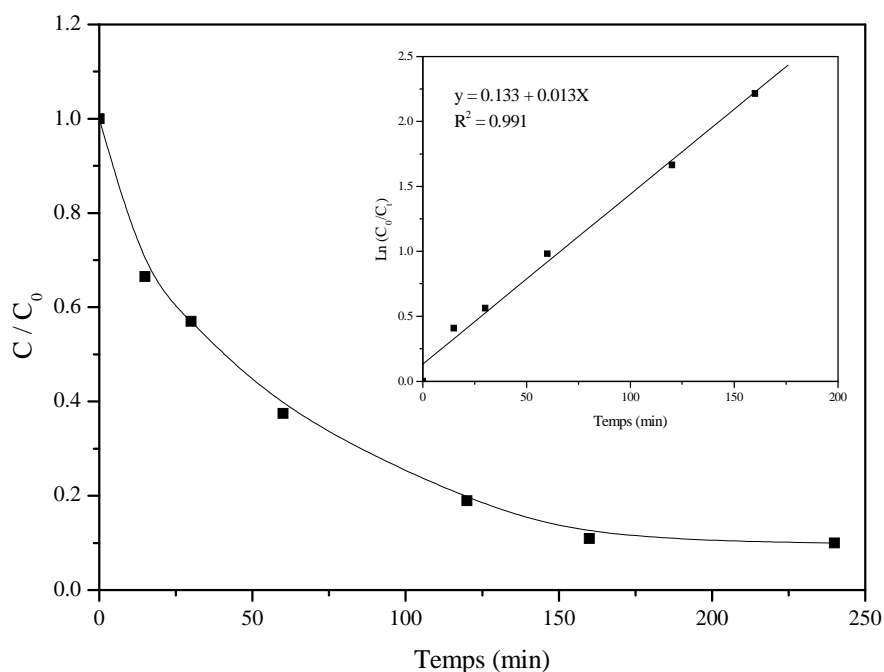


Figure V.5: cinétique de disparition de AMX (10^{-4} M) lors de la photolyse à 254 nm à pH 5,5

Y.J. Jung et al 2012 [1] ont trouvé que l'AMX est photolysable à 254 nm avec une légère diminution du COT (<10%) après 80 min d'irradiation dans les conditions suivantes (AMX = 10^{-4} M, pH = 7, flux photonique 8×10^7 Einstein $L^{-1}s^{-1}$).

Influence de la concentration initiale sur la photolyse directe

Pour étudier l'influence de la concentration initiale de l'AMX sur l'efficacité de la photolyse directe à 254 nm, nous avons fait varier sa concentration de 10^{-5} M à 10^{-4} M (Figure V.6). Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation de l'AMX augmente avec la diminution de la concentration initiale de ce dernier.

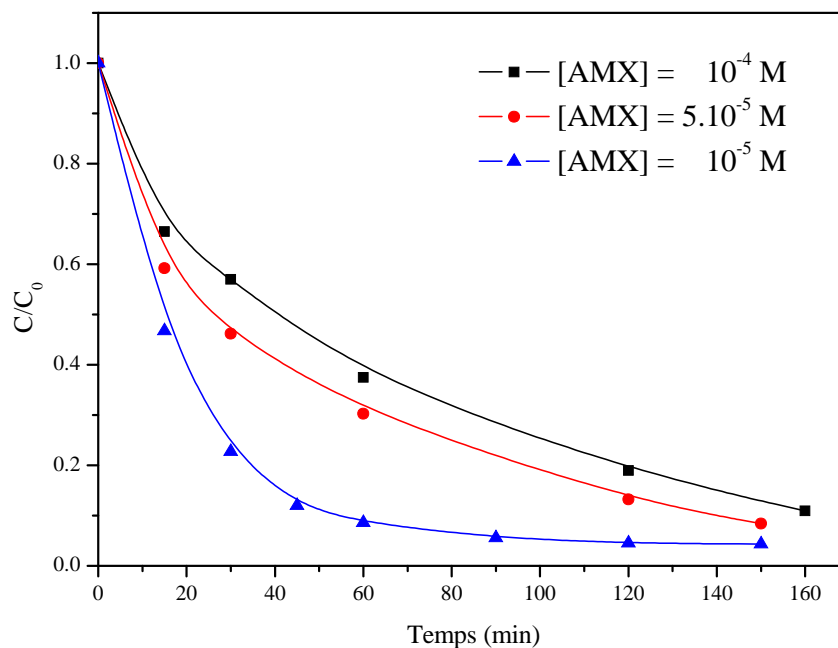
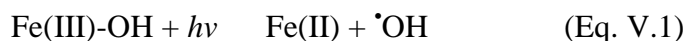


Figure V.6: disparition de AMX par photolyse directe à 254 nm à différentes concentrations initiales

V.2 Photodégradation de AMX induite par la Goethite ($\lambda = 365\text{nm}$)

Comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique, la GOE se comporte comme photocatalyseur en présence d'une lumière UV avec une énergie supérieure à sa bande interdite. Les réactions d'oxydo-reduction qui se déroulent à la surface de la GOE sont montrées ci-dessous.



À la bande de valence



À la bande de conduction



Un mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1g.L^{-1}) a été soumis directement à une irradiation à 365 nm où la contribution du thermique est la plus faible possible. Ceci est réalisé par l'exposition du mélange à la lumière immédiatement après mélange.

Etude par spectrophotométrie UV- Visible

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1g/L , $\text{pH}=6,2$) lors de l'irradiation à 365 nm, présentée dans la Figure V.7 est marquée par la diminution du maximum d'absorption situé à 229 nm, montrant une dégradation du substrat. Outre cela, la présence d'un point isobestique à 247 nm reflète une transformation des constituants du mélange.

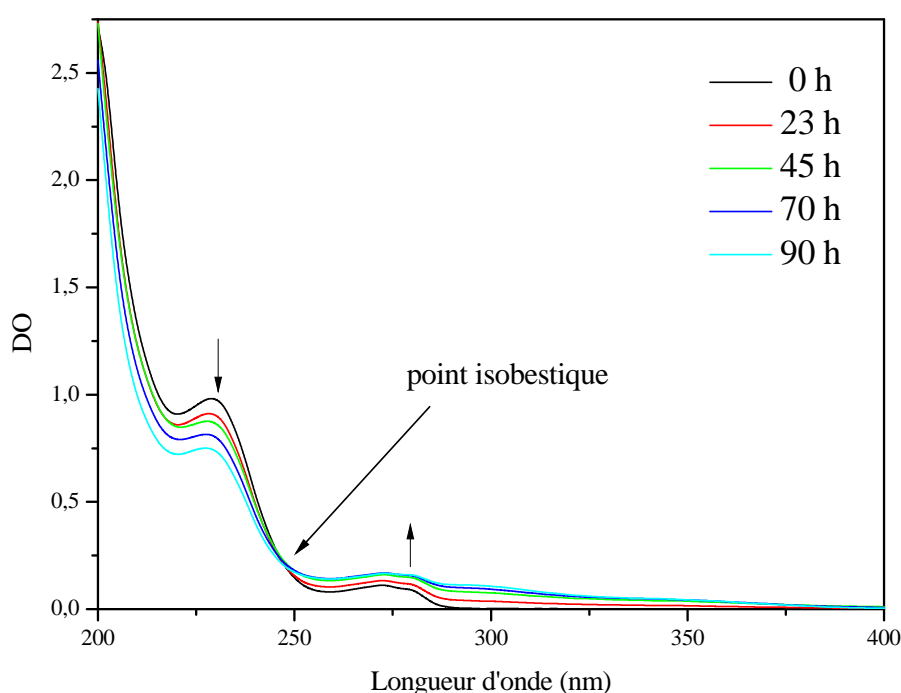


Figure V.7: Evolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE (10^{-4} M; 1g/L pH libre : $6,2$) lors d'irradiation à 365 nm

Quantification de la disparition du substrat par HPLC

La dégradation de l'AMX en présence de la GOE a été étudiée à pH naturel ($\text{pH} = 6,2$) sous irradiation monochromatique à 365 nm avec une suspension de 1g/L de la GOE. La Figure V.8 présente la cinétique de disparition de AMX en fonction du temps. Il apparaît que l'AMX se dégrade à 76 % au bout de 90 heures d'irradiation. Comme cette cinétique est lente, nous l'avons comparé avec le processus thermique en absence de lumière. Ces deux phénomènes concomitants opérant dans ces conditions contribuent à l'élimination de l'AMX.

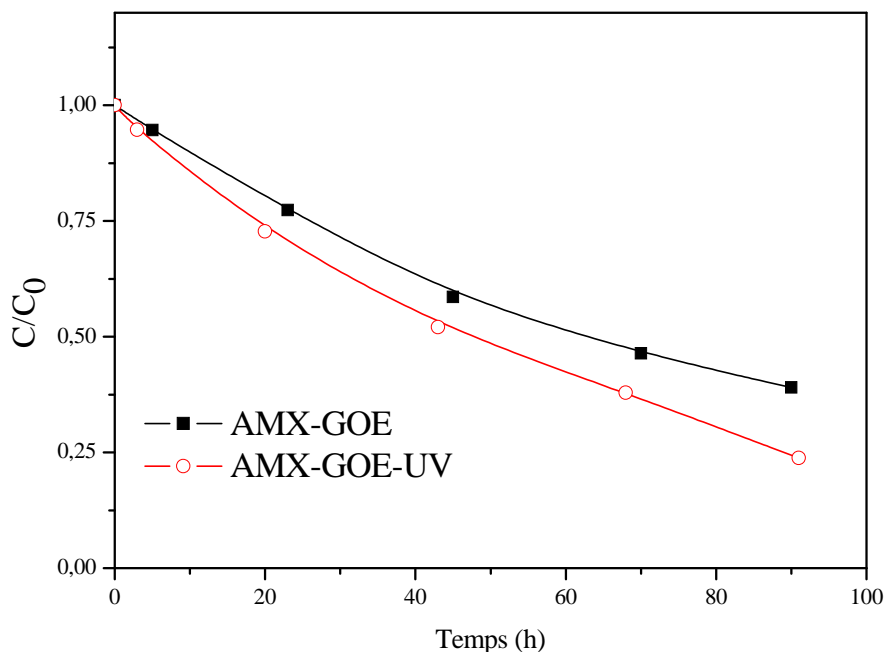


Figure V.8: Disparition de AMX dans le système AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L) lors de l'irradiation à 365 nm, à température ambiante et à pH libre =6,2

L'étude cinétique montre que l'évolution de la concentration de la solution de l'AMX, pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure V.8) avec une constante de vitesse $K = 1,52 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

V.2.1 Dosage de Fe (II)

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les oxydes de fer subissent un processus de photo oxydoréduction sous irradiation lumineuse, conduisant à la dissolution réductrice du fer et la formation des radicaux hydroxyle.



Le fer ferreux qui se forme à partir de cette réaction peut être suivi par dosage à l'orthophénanthroline. Comme nous pouvons le voir sur la Figure V.9, la formation de Fe(II) est caractérisée par deux étapes: une étape de formation progressive de Fe(II) jusqu'à atteindre un maximum où la concentration égale à $7,2 \cdot 10^{-5}$ M. une seconde étape dans laquelle la concentration en Fe(II) diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la ré-oxydation du Fe(II) en Fe(III).

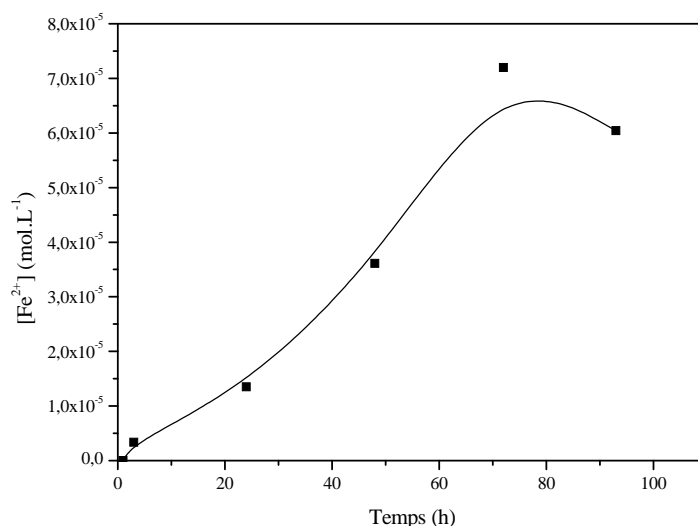


Figure V.9: Formation de Fe (II) lors de l'irradiation du mélange AMX–GOE

(10⁻⁴ M, 1g/L) pH = 3,2

V.2.2 Contribution du processus thermique au cours de la réaction photochimique

Pour vérifier la contribution du processus thermique au cours de l'élimination de l'AMX par voie photochimique, nous avons entrepris une expérience dans les mêmes conditions opératoires en irradiant le mélange pendant 3 heures puis le mélange a été maintenu à l'obscurité et à température ambiante. Le suivi de l'AMX dans du mélange par HPLC montre que la réaction évolue à l'obscurité avec une cinétique plus rapide que la thermique on peut donc conclure que les deux phénomènes sont concomitants et contribuent ensemble à l'élimination du substrat.

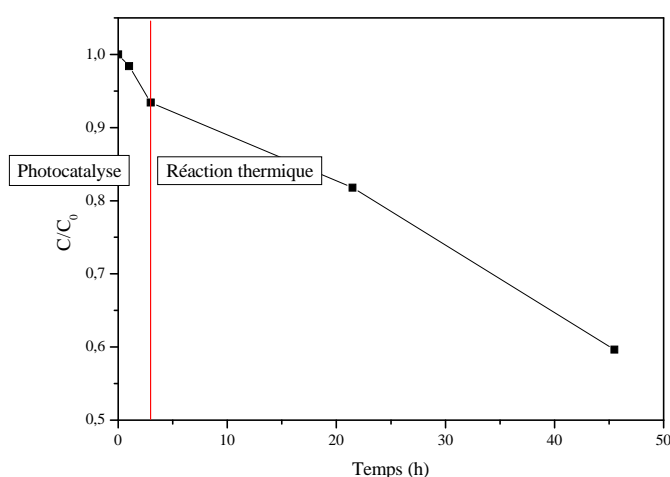


Figure V.10: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE (10⁻⁴ M ; 1 g/L, pH = 6,2), pendant 3 h puis à l'obscurité

V.2.3 Étude paramétrique

Différents paramètres interviennent sur la réaction de dégradation, notamment, la température, le pH de la solution aqueuse et la concentration en réactifs. Dans cette étude le premier paramètre (Température) a été maintenu constant à 20 °C. Cependant l'influence de pH et les concentrations relatives aux réactifs ont été variées.

V.2.3.1 Influence du pH

Les résultats obtenus lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L) à pH= 6,2 et 3 montrent que l'efficacité diminue quand la solution devient plus acide (Figure V.10). Cette tendance a été également observée en absence d'irradiation du même mélange.

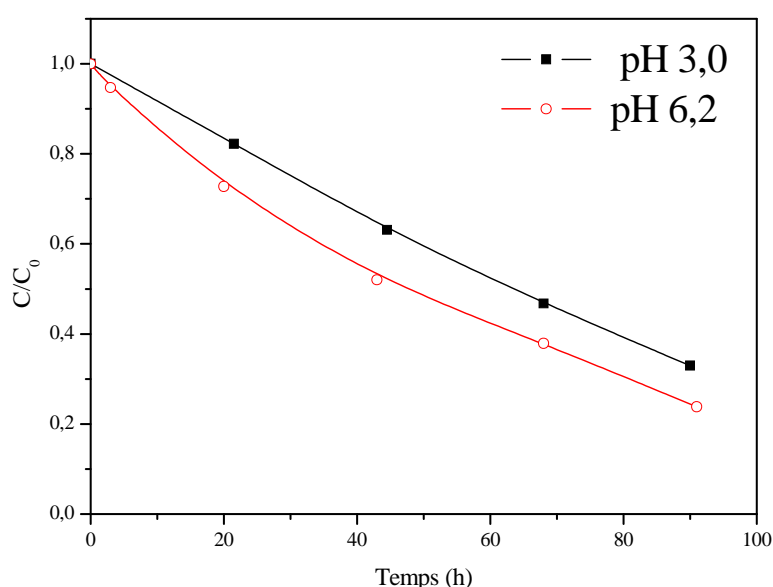


Figure V.10: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE à pH = 6,2 et 3

Les réactions photochimiques en présence des oxydes de fer sont des réactions en rapport avec la surface ou la réaction est influencée par l'adsorption du substrat. En effet, certains auteurs rapportent que les molécules qui s'adsorbent à la surface de la GOE se comportent différemment de ceux qui ne s'adsorbent pas. Ceci est attribué à la présence des voies de dégradations privilégiées par la GOE. Les constantes de vitesse k et les taux d'élimination obtenus montrent dans le cas de l'AMX que le pH 6,2 est l'optimal (Tableau V.1.).

Tableau V.1 : Constantes de vitesse et pourcentage d'élimination pour différentes pH.

pH	K (h^{-1})	R ²	dégradation à 90 h
6,2	$1,52 \times 10^{-2}$	0,995	76 %
3	$1,16 \times 10^{-2}$	0,996	67 %

V.2.3.2 Influence de la concentration de la Goethite

La concentration de la GOE est aussi un paramètre à optimiser en phase hétérogène. La cinétique de la photodégradation de l'AMX (10^{-4} M, pH = 6,2) a été étudiée en variant la concentration de la GOE de 0,5 à 2 g/L. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la Figure V.11.

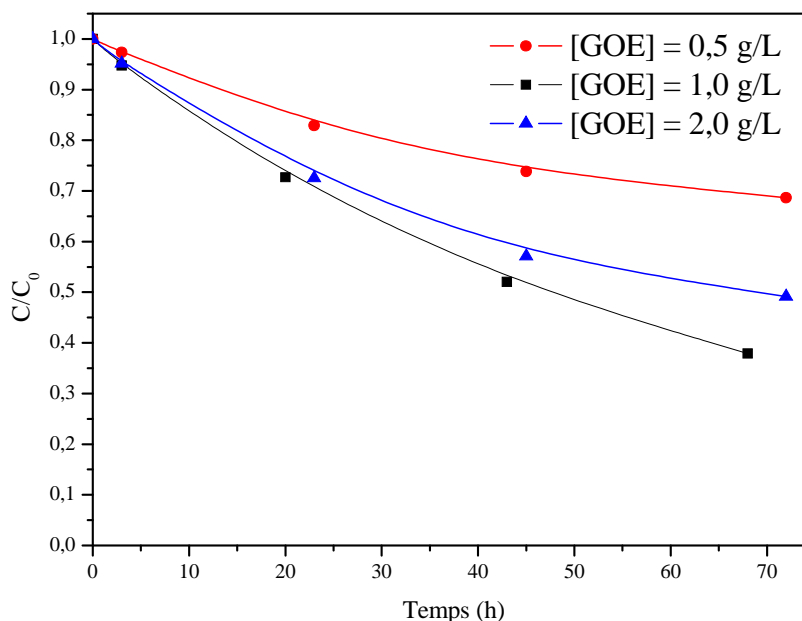


Figure V.11: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE pour différentes concentration de la GOE à pH = 6,2

Il s'avère que l'augmentation de la concentration de la GOE de 0,5 à 1 g/L entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation. Toutefois une dose de 2 g/L a régressé la vitesse de dégradation. Cette observation, peut s'expliquer par le fait qu'à forte concentration, la masse du catalyseur peut favoriser l'agrégation des particules, ce qui diminue la surface spécifique. De plus les particules de la GOE gênent la diffusion de la lumière. Ces différents résultats nous ont amené à utiliser une suspension de 1 g/L de GOE pour l'étude de la transformation photocatalytique de l'AMX.

V.2.3.3 Influence de la concentration de AMX

L'influence de la concentration de l'AMX sur la cinétique de la photodegradation a été étudiée à pH 6,2, Pour une concentration initiale de la GOE de 1g/L en utilisant différentes concentrations de l'AMX allant de $5 \cdot 10^{-5}$ M à $2 \cdot 10^{-4}$ M (Figure V.12).

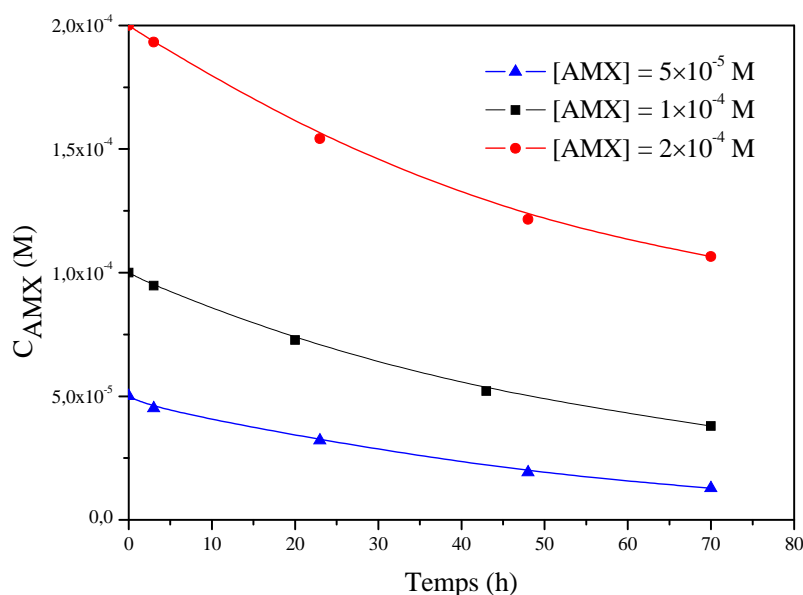


Figure V.12: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE pour différentes concentration de AMX à pH = 6,2

L'étude cinétique révèle que la disparition de l'AMX est plus rapide pour la concentration la plus faible en substrat. Ces résultats s'expliquent simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour la dégradation est naturellement plus faible. Il est intéressant de noter que quel que soit la concentration de l'AMX appliquée, la cinétique de dégradation est de pseudo-ordre 1. Les caractéristiques principales de ces cinétiques sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau V.2: caractéristiques cinétiques de la disparition de AMX dans le système AMX-GOE

[AMX] (M)	% 70 h	K (h ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (h)
5 × 10 ⁻⁵	74	1,95 × 10 ⁻²	0,998	35,54
1 × 10 ⁻⁴	62	1,52 × 10 ⁻²	0,995	45,60
2 × 10 ⁻⁴	46	9,57 × 10 ⁻³	0,987	72,42

V.2.3.4 Influence de la nature de la lumière

La nature de la lumière a également un rôle à jouer dans le processus photocatalytique étant donné qu'elle est liée à l'énergie absorbée. Pour cela une lampe polychromatique dont les caractéristiques ont été reportés dans la partie expérimentale a été utilisée lors de l'irradiation du mélange AMX-GOE (10⁻⁴ M, 1 g/L). Les résultats représentés sur la Figure V.13 montrent que la dégradation de AMX est plus rapide sous irradiation monochromatique que sous irradiation polychromatique.

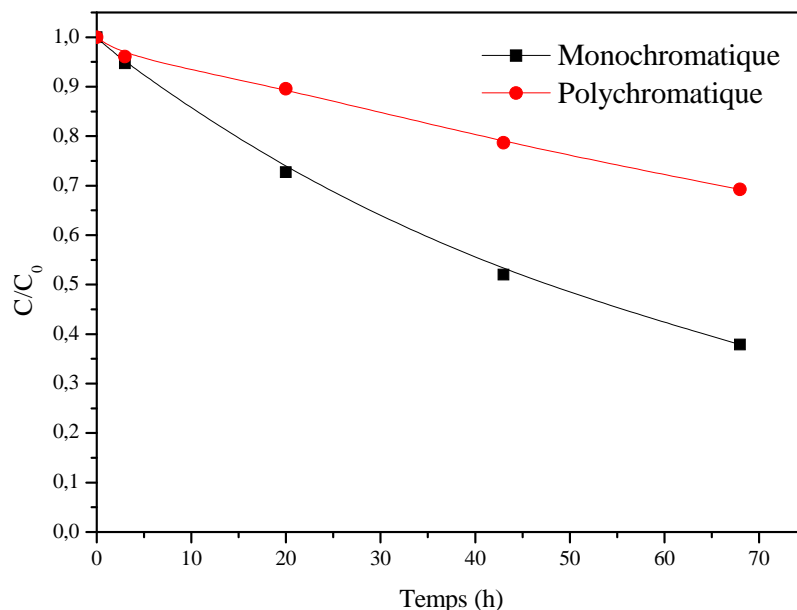


Figure V.13: Disparition de AMX lors de l'irradiation de mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L) par une lampe 365 nm monochromatique et une Lampe 365nm polychromatique.

Cette différence de réactivité de l'AMX vis-à-vis de ces deux sources de lumière s'explique essentiellement par la différence d'intensité du flux photonique émis par ces lampes. Les valeurs des constantes de vitesses ainsi que les pourcentages d'éliminations sont représentées dans le Tableau V.3.

Tableau V.3: Élimination de AMX pour les deux lampes

La lampe utilisée	Monochromatique	Polychromatique
Flux photonique ($\text{mW} \times \text{cm}^{-2}$)	1,81	0,43
K (h^{-1})	$1,52 \times 10^{-2}$	$0,527 \times 10^{-2}$
pourcentage d'élimination à t = 68 h (%)	62,1	30,7

V.2.4 Etude mécanistique

Pour élucider les mécanismes photocatalytiques qui gouvernent la réaction dans les systèmes hétérogènes, nous avons procédé en premier lieu à la mise en évidence des radicaux oxydants tel que $\cdot\text{OH}$ et les $\text{O}_2\cdot^-$ en mettant des inhibiteurs qui permettent de bloquer la réaction à savoir le tertio-butanol pour les radicaux $\cdot\text{OH}$ et le chloroforme pour les radicaux $\text{O}_2\cdot^-$.

V.2.4.1 Mise en évidence de la contribution des radicaux Hydroxyle $\cdot\text{OH}$

Dans la plupart des cas de la photocatalyse hétérogène, les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ sont considérés comme le principal oxydant actif. Cependant, Y. Mameri et al (2016) [2] et S.

Belattar et al (2012) [3], ont observé que la dégradation du Paracétamol et de 3,5-diméthylphénol en présence de la GOE à pH neutre est produite par un mécanisme non radicalaire. Donc en premier lieu, pour tirer une conclusion concernant le cas de l'AMX, ce genre de test devient nécessaire pour mettre en évidence l'implication des radicaux $\cdot\text{OH}$. L'addition de tertio-butanol 1% (v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365 nm de mélange AMX-GOE (10^{-4}M ; 1g/L, pH libre 6,2) inhibe complètement la réaction photochimique. (Figure V.14). En effet la cinétique obtenue se confond avec celle observée en absence de lumière. Ce résultat montre l'intervention de ces espèces dans le processus de la photodégradation de l'AMX. Cette expérience confirme également que les radicaux ne sont pas impliqués dans le processus opérant dans le noir.

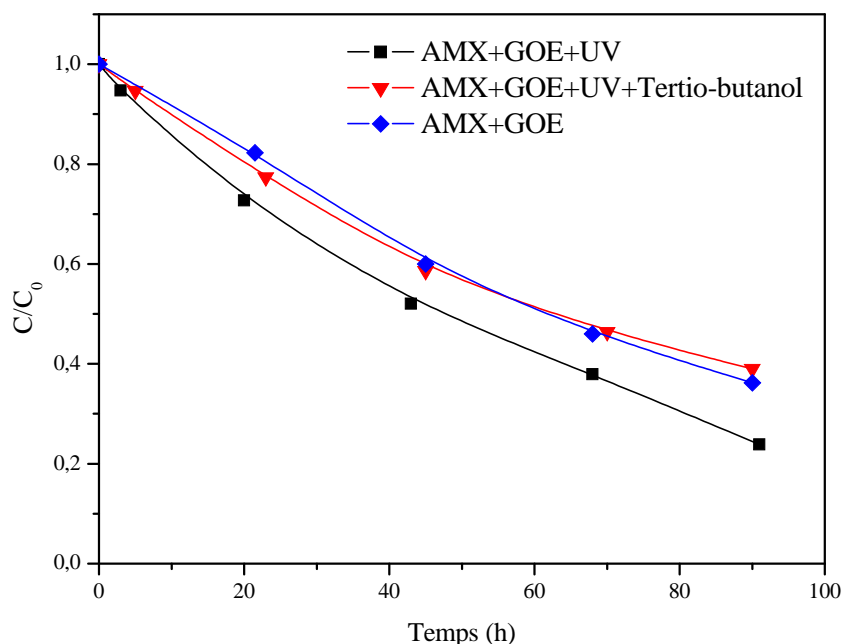


Figure V.14: Cinétique de disparition de AMX lors de l'irradiation de mélange AMX-GOE (10^{-4}M , 1 g/L) à 365 nm en présence et en absence de tertio-butanol

V.2.4.2 Mise en évidence du radical $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$

Comme on l'a vu dans la partie bibliographique, les radicaux super-oxyde $\text{O}_2\cdot^-$ formés au niveau de bande de valence lors de l'irradiation de la GOE (Eq. V.4) peuvent réagir avec la matière organique en solution. Ils peuvent aussi participer à la génération de l' H_2O_2 selon la réaction (Eq. V.6).



Pour mettre en évidence l'implication des radicaux $O_2^{\bullet-}$, nous avons utilisé le Chloroforme 0,5% (v/v) comme piège à radicaux lors de l'irradiation à 365 nm de mélange AMX-GOE (10^{-4} M ; 1g/L à pH libre 6,2). Les résultats obtenus ne montrent aucun changement de la cinétique de dégradation de l'AMX (Figure V.15). On peut déduire que les radicaux $O_2^{\bullet-}$ ne contribuent pas dans l'élimination de l'AMX.

Par ailleurs Ruales-Lonfat et al (2015) [4], ont confirmé par résonance électronique de spin que les radicaux $O_2^{\bullet-}$ contribuent au processus photo-catalytique sous l'action de plusieurs type d'oxyde de fer pour la désinfection bactérienne. Cette observation reste valable puisque les $O_2^{\bullet-}$ sont impliqués dans plusieurs chaines de réaction qui dans notre cas n'affecte pas l'élimination de l'AMX.

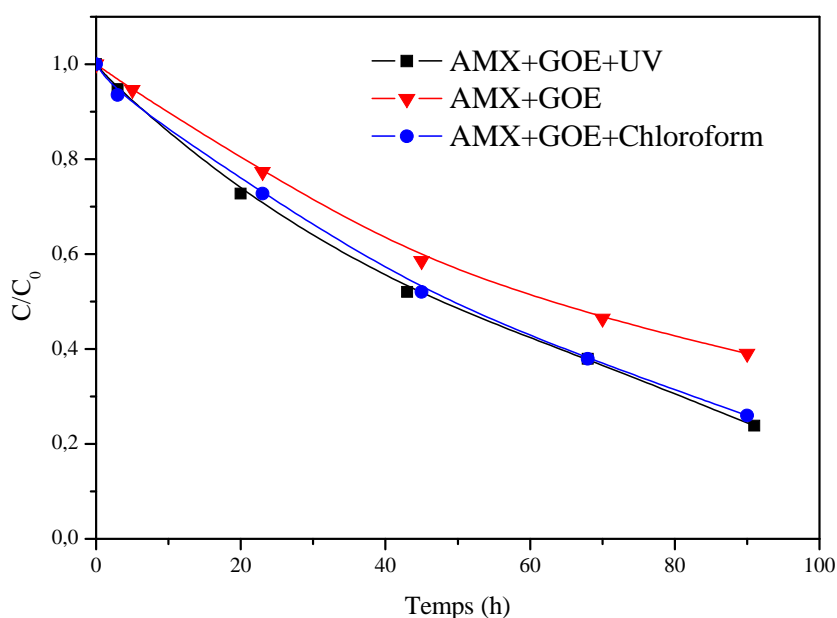


Figure V.15. : Cinétique de disparition de AMX lors de l'irradiation de suspensions AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L) à 365 nm en présence et en absence de chloroforme 0,5%

V.2.4.3 Influence de l'oxygène

Une des limitations du processus photocatalytique en utilisant des semi-conducteurs est la recombinaison de l'électron/trou (e^-/h^+). L'oxygène agit comme accepteur d'électrons [5], et en conséquence restreindre ce phénomène (Réactions 4-5). Selon quelques auteurs la présence d'accepteur d'électron est un facteur critique dans le processus photocatalytique [6,7].

Pour étudier l'influence de l'oxygène sur la photodégradation de l'AMX, le mélange AMX-GOE à pH 6,2 a été irradié à 365 nm en milieu désoxygéné par barbotage d'azote. Les résultats obtenus montrent une légère diminution de la dégradation de l'AMX par rapport au milieu aéré (Figure V.16).

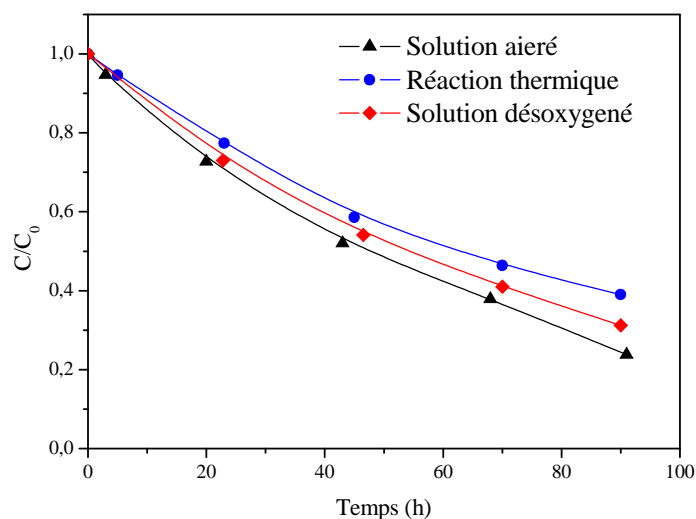


Figure V.16: Cinétique de disparition de AMX lors de l'irradiation de suspensions AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L) à 365 nm

Cette inhibition partielle de la dégradation montre que l'oxygène joue donc un rôle partiel dans le processus photochimique.

V.2.4.4 Mécanisme réactionnel et discussion

Il a été démontré dans la littérature que dans les procédés photocatalytiques en présence d'oxyde de fer, les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent être produits par trois sources:

- La réaction de photo-oxydoréduction entre les groupements OH de la surface et les atomes du fer, comme illustré dans la réaction Eq.V.1 [8].
- L'oxydation de H_2O par les trous positifs (h^+) formés dans la bande de valence (BV) (Eqs. V.2, V.3) [9].
- La réduction de O_2 par les électrons photo-généré sur la surface des catalyseurs via la bande de conduction (BC) qui conduit à la formation des radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$ et qui aboutissent à leur tour à la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ comme il est rapporté dans la séquences des réactions (Eq. V.4-V.7) [10].

Les différents résultats obtenus dans cette partie montrent que la photodégradation de AMX se fait complètement par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Les radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$ n'interviennent pas dans ce processus ce qu'élimine la possibilité de participation de la bande de valence à la formation des $\cdot\text{OH}$. La présence d'azote a inhibé la propriété semi-conductrice de la GOE en éliminant l'oxygène ce que a provoqué l'inhibition partielle de la réaction.

V.2.5 Etude de la minéralisation

La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre important pour estimer le taux de minéralisation de la matière organique en solution puisque le suivi du carbone organique total (COT) n'est pas disponible au niveau de notre laboratoire. L'évolution de la DCO au cours de la réaction a été réalisée sur une solution d'AMX 10^{-4} M, sous irradiation à 365 nm en présence de la GOE 1 g/L (Figure V.17). Les résultats obtenus montrent que le pourcentage de la diminution du DCO est de 37% en 90 heures.

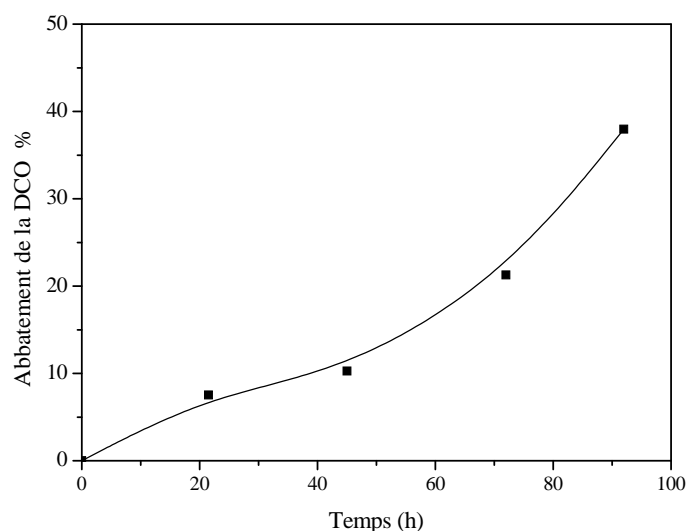


Figure V.17 : Suivi de la minéralisation de AMX lors de l'irradiation du mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1g/L) à 365 nm

La différence entre le pourcentage d'abatement de la DCO et celui de la concentration de l'AMX, vient du fait que la disparition du substrat implique qu'il n'est pas minéralisé totalement. La DCO restante dans le milieu réactionnel correspond surtout à des intermédiaires réfractaires à l'oxydation dans les conditions opératoires utilisées.

V.3 Activation du système AMX–GOE par le peroxyde d'hydrogène

Comme il est montré dans l'étude précédente, la GOE est capable de dégrader l'AMX en présence des rayonnements UV. Cependant, la vitesse de dégradation de l'AMX dans ce système est faible pour les besoins de dépollution des eaux. Plusieurs études se sont intéressées à l'activation de la GOE par le peroxyde d'hydrogène par la mise en œuvre de la réaction de Fenton en phase hétérogène.

En présence de lumière l'élimination du substrat est améliorée par l'intervention de plusieurs processus en phase hétérogène comme en phase homogène mettant en jeu le cycle Fe^{2+}/Fe^{3+} .

En effet, l'irradiation peut améliorer le processus en présence des particules contenant du fer, en promouvant la photo-réduction de Fe(III) en Fe(II) (Eq. V.10) qui réagit ensuite avec H_2O_2 pour générer des radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface des particules (Eq. V.11).



V.3.1 Etude photochimique du système AMX-GOE- H_2O_2

Etude par spectrophotométrie UV- Visible

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M; 1g/L ; 5×10^{-3} M) à pH=6,2 lors de l'irradiation à 365 nm est présentée dans la Figure V.18. Cette évolution est marquée par la diminution du maximum d'absorption situé à 229 nm montrant une dégradation du substrat. Outre cela, la présence d'un point isobestique à 285 nm reflète une transformation des constituants du mélange différente de celle observée dans le système AMX-GOE-UV.

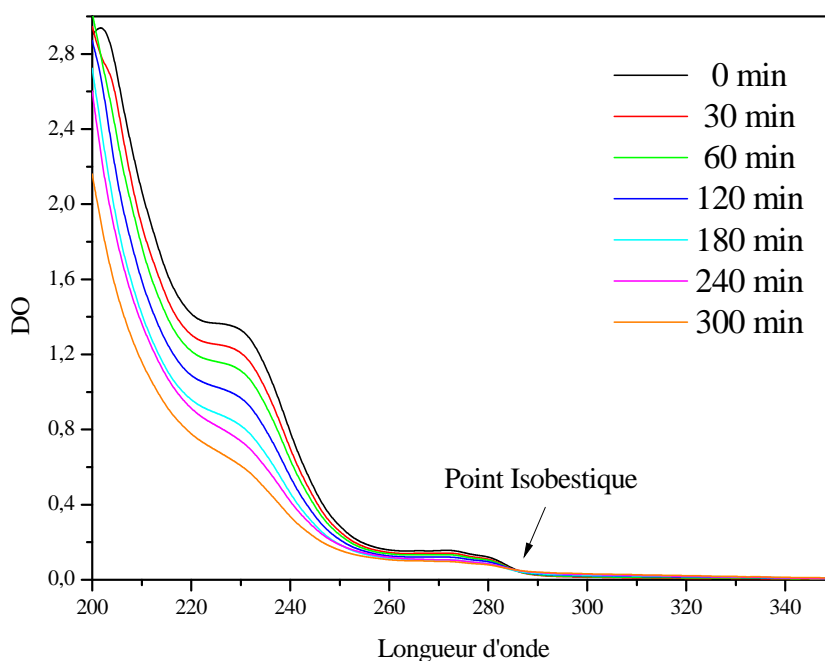


Figure V.18: Evolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M; 1 g/L; 5×10^{-3} M) lors d'irradiation à 365 nm à pH libre (6,2)

Etude cinétique

Le suivi de la disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm de mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1g/L) à pH=6,2 en présence et en absence de 5×10^{-3} M de H_2O_2 montre que les cinétiques des deux réactions sont caractérisées par des échelles de temps différentes (Figure V.19). En effet, l'ajout du peroxyde d'hydrogène en présence de la lumière améliore nettement la cinétique de la réaction photochimique, une disparition de 80,8% de AMX est atteinte au bout de 5 heures alors qu'en son absence elle ne dépasse pas 7,1%.

L'étude cinétique montre que l'évolution de la concentration de la solution de AMX, pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure V.20) avec une valeur de $K = 5,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

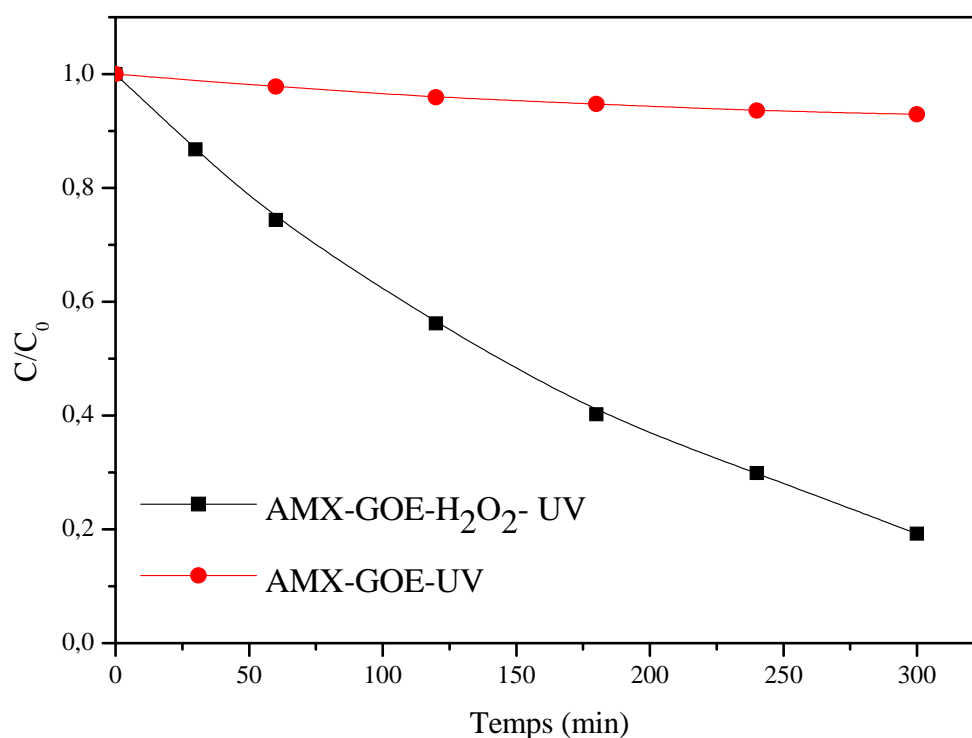


Figure V.19: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M) à pH = 6,2

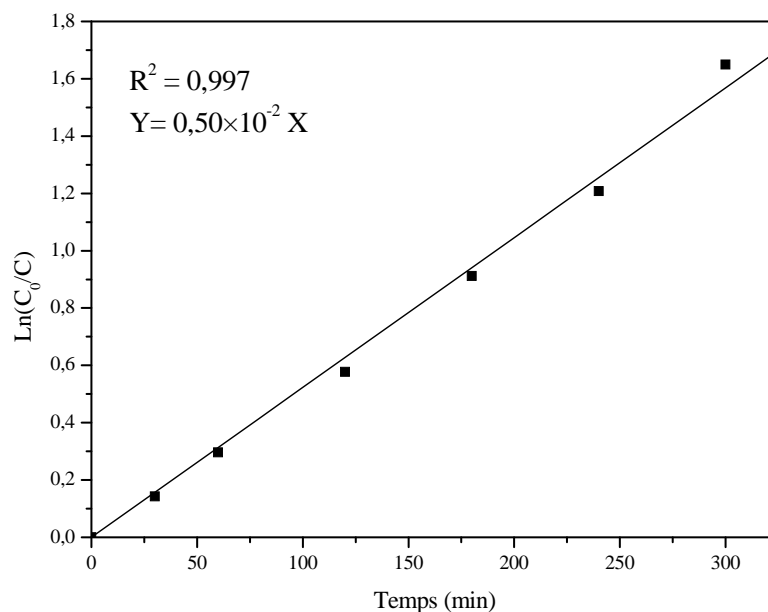


Figure V.20: Étude cinétique du processus de dégradation de AMX par le système AMX-GOE-H₂O₂ à pH = 6,2

V.3.2 Étude paramétrique

V.3.2.1 Influence du pH

Les mélanges AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M; 1 g/L; 5×10^{-3} M) ont été irradiés à 365 nm à différents pH (6,2; 4 et 3) en ajustant la solution par l'ajout de NaOH ou HClO₄. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure V.21.

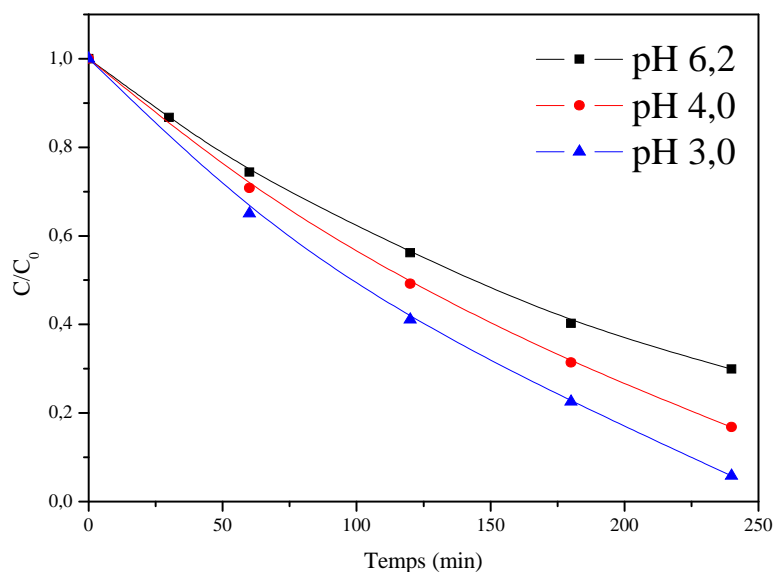


Figure V.21: Effet de pH sur la Disparition de AMX lors de l'irradiation du système AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M) à 365 nm

On constate alors que contrairement au système AMX-GOE-UV la diminution du pH de 6,2 à 3 accélère de manière notable la disparition de AMX. Le Tableau V.4 présente les constantes de vitesse et les temps de demi-vie pour les différents pH.

Tableau V.4: Constantes de vitesses calculées pour différents pH

pH	K (min ⁻¹)	R ²	T _{1/2} (min)
3	0,796×10 ⁻²	0,996	87
4	0,687×10 ⁻²	0,991	100
6,2	0,503×10 ⁻²	0,997	137

Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'étude de la transformation photocatalytique du l'Octylbenzène sulfonate par la GOE en présence de H₂O₂ [11]. Ce résultat est en accord avec la théorie qui stipule que la réaction de photo-Fenton est optimale à pH acide voisin de 3. Parallèlement, nous avons également suivi la formation du Fe(II) en fonction du temps d'irradiation dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats ont montré qu'aucune formation de Fe(II) n'a été observée dans ce système.

Etude de la consommation de l'H₂O₂

Le suivi de la consommation du peroxyde d'hydrogène permet de contrôler cet élément dans le système AMX-GOE-H₂O₂ en présence d'irradiation étant donné qu'il contribue dans son efficacité. Pour cela, il a été réalisé pour les mélanges à différents pH, cette consommation et l'ensemble des résultats sont représentés sur la Figure V.22.

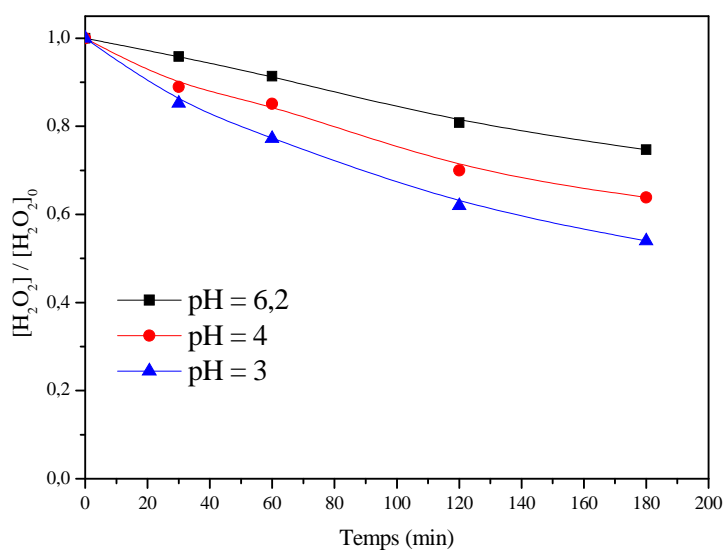


Figure V.22: Evolution du [H₂O₂] lors de l'irradiation du mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g/L ; 5×10⁻³ M) pour différent pH

Les résultats obtenus montrent que la consommation de H_2O_2 dans ce système ne suit pas les mêmes tendances que dans les essais à l'obscurité. En effet, en présence d'irradiation la décomposition du peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH diminue. Et comme vu précédemment pour la dégradation en absence de lumière la décomposition de H_2O_2 n'est pas complète.

V.3.2.2 Influence de la concentration initiale de H_2O_2

Comme en absence de lumière, l'influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur l'efficacité de la photodégradation de AMX dans le système AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M; 1 g/L; 5×10^{-3} M) a été étudiée et montre qu'en augmentant la concentration de H_2O_2 , la vitesse de disparition s'amplifie largement (Figure V.23).

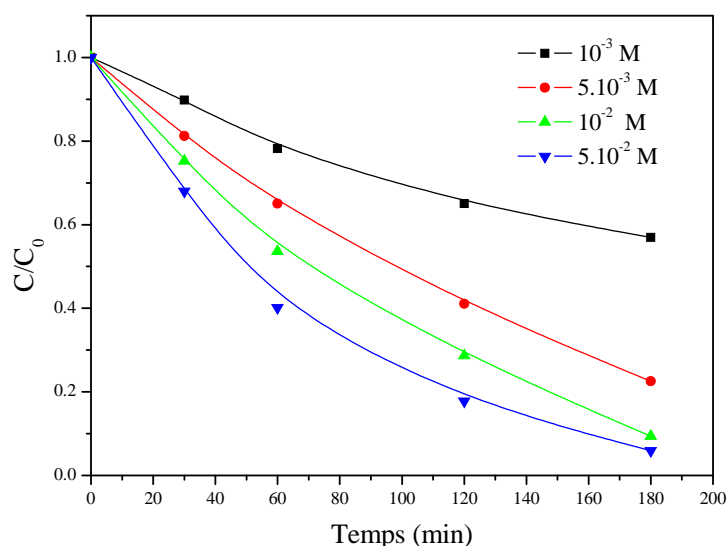


Figure V.23 : Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE- H_2O_2 pour différentes concentrations de H_2O_2 à pH = 3

Il est intéressant de noter également que dans toutes les concentrations étudiées de peroxyde d'hydrogène, les cinétiques sont du premier ordre. Le Tableau V.5 présente les constantes de vitesse et les temps de demi-vie.

Tableau V.5: Constantes de vitesses calculées pour les différentes concentrations de H_2O_2 dans le mélange AMX-GOE- H_2O_2 à pH = 3

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	K (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
10^{-3}	$0,33 \times 10^{-2}$	0,990	208
5×10^{-3}	$0,79 \times 10^{-2}$	0,996	87
10^{-2}	$0,12 \times 10^{-1}$	0,988	57
5×10^{-2}	$0,15 \times 10^{-1}$	0,998	45

V.3.2.3 Influence de la concentration de AMX

La concentration initiale du substrat affecte l'efficacité de la réaction photocatalytique, pour étudier son influence sur le système AMX-GOE-H₂O₂, nous avons travaillé dans une gamme allant de 5×10^{-5} M à 2×10^{-4} M en gardant la concentration de la GOE constante et égale à 1 g/L. Les cinétiques regroupées dans la figure V.24 ont été tracés en termes de concentration résiduelle en substrat au lieu de pourcentage de dégradation pour mieux quantifier cette disparition (Figure V.24).

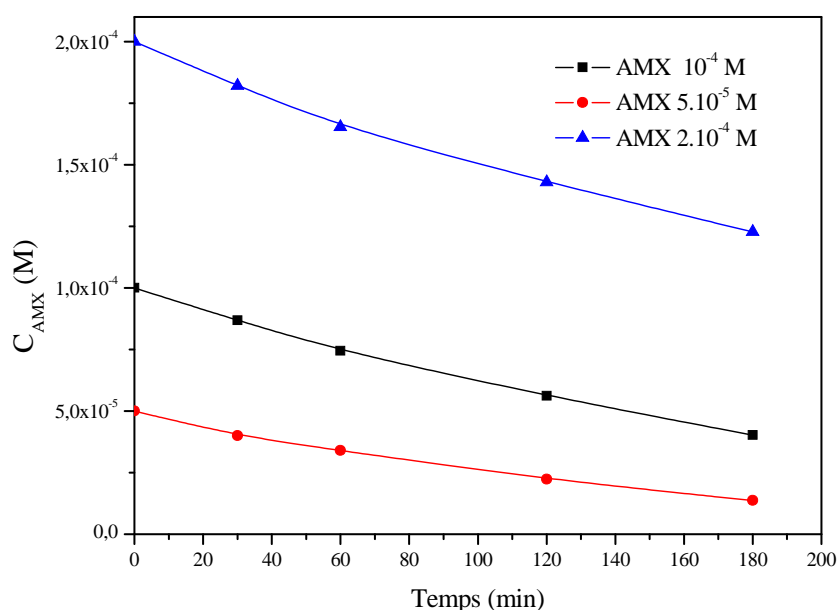


Figure V.24: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE-H₂O₂ pour différentes concentration de AMX à pH = 6,2

Il ressort alors que l'augmentation de la concentration de AMX entre (5×10^{-5} M – 2×10^{-4} M) diminue de façon significative la constante de vitesse de dégradation de AMX. Le tableau V.6 montre aussi que plus la concentration initiale de l'AMX est importante, plus le temps de demi vie est long. Donc cette méthode est mieux adaptée à la dégradation des polluants en faible concentrations en solution aqueuse.

Tableau V.6: Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes concentrations de AMX dans le mélange AMX-GOE-H₂O₂ à pH = 6,2

[AMX] (M)	K (min ⁻¹)	R ²	V ₀ mol/min	T _{1/2} (min)
5×10^{-5}	$0,71 \times 10^{-2}$	0,998	$3,55 \times 10^{-7}$	97
10^{-4}	$0,50 \times 10^{-2}$	0,997	$5,03 \times 10^{-7}$	137
2×10^{-4}	$0,27 \times 10^{-2}$	0,996	$5,4 \times 10^{-7}$	256

V.3.3 Etude mécanistique du système AMX-GOE-H₂O₂-UV

V.3.3.1 Mise en évidence de la contribution des radicaux Hydroxyle $\cdot\text{OH}$

L'addition du tertio-butanol 1% et 2% (v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365 nm de mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M ; 1g/L; 5×10^{-3} M ; pH=6,2) inhibe partiellement la réaction photochimique.

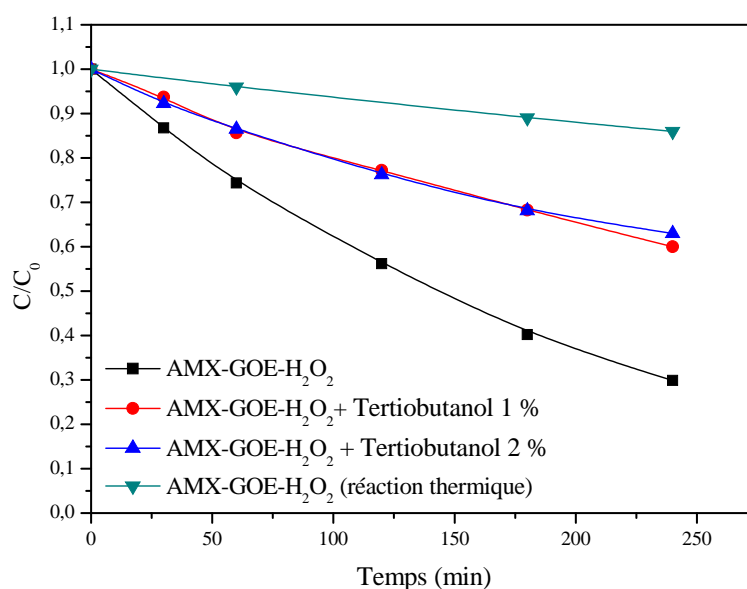
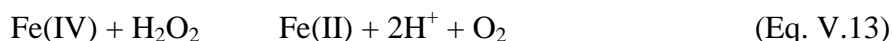


Figure V.25: Cinétique de disparition de AMX lors de l'irradiation de mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1 g/L; 5×10^{-3}) à 365 nm et à pH 6,2 en présence et en absence de tertiobutanol

Ces résultats montrent que la dégradation se fait par l'intervention des radicaux $\cdot\text{OH}$ et aussi par le biais d'un mécanisme non radicalaire. Voegelin et al. [12] proposent un mécanisme dans lequel le fer se retrouve à haute valence, dans ce mécanisme H₂O₂ peut être directement converti en O₂ et H₂O par une série de réactions de transfert d'électrons par le cycle Fe(IV)/ Fe(II) comme le montre la séquence des réactions (Eq. V.12 – Eq. V.14).



Quantification des radicaux $\cdot\text{OH}$

Le suivi des radicaux $\cdot\text{OH}$ au cours de la réaction photo-Fenton en phase hétérogène (système GOE-H₂O₂-UV) a été réalisé en utilisant la méthode du benzène. Une quantité de benzène

nécessaire pour avoir une concentration de 7×10^{-3} M a été introduit dans le mélange GOE- H_2O_2 lors de l'irradiation à 365 nm. Les radicaux $\cdot OH$ sont quantifiés par la quantité de phénol vu que la réaction est prédominante avec $K = 8,11 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [13]. Les résultats obtenus (Figure V.26) montrent une formation progressive des radicaux $\cdot OH$; leur concentration atteint $50 \mu\text{M}$ après 6 heures d'irradiation.

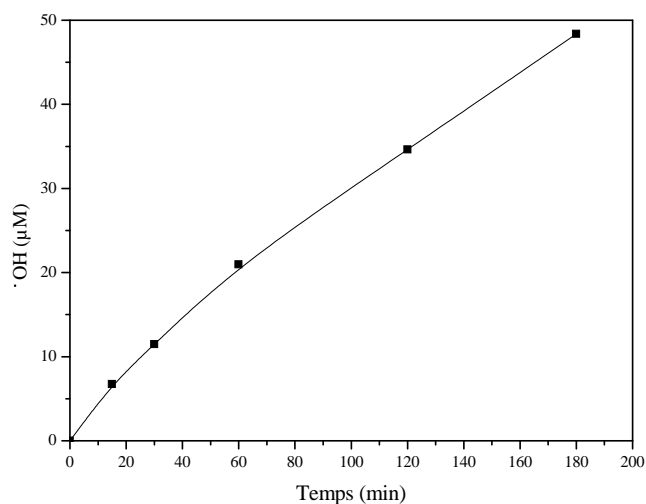


Figure V.26: Formation des radicaux dans le système GOE- H_2O_2 -UV (1 g/L, 5×10^{-3} M)

V.3.3.2 Mise en évidence de la contribution des radicaux $O_2^{\cdot -}/HO_2^{\cdot}$

De la même manière le chloroforme 0,5% a été utilisé comme piège à radicaux superoxyde $O_2^{\cdot -}$ pour mettre en évidence l'implication de ces derniers dans le mécanisme réactionnel du système AMX-GOE- H_2O_2 en présence d'irradiation à 365 nm (Figure V.27).

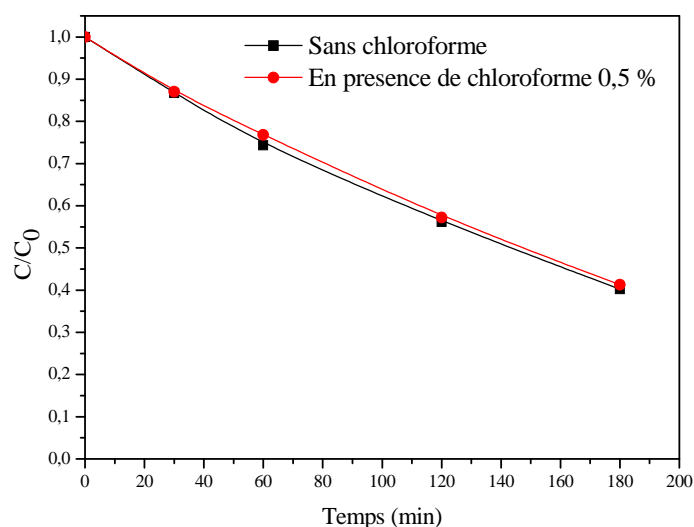


Figure V.27: Cinétique de disparition de AMX lors de l'irradiation de mélange AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M, 1 g/L; 5×10^{-3} M) à 365 nm et à pH 6,2 en présence et en absence de chloroforme 0,5%

Les résultats obtenus montrent que le chloroforme n'a aucun effet sur la cinétique de dégradation de l'AMX, c'est-à-dire que les radicaux $O_2^{\cdot-}$ ne s'impliquent pas dans processus de dégradation de l'AMX.

V.3.4 Etude de la minéralisation

Le suivi du carbone organique total (COT) ou de la demande chimique en oxygène (DCO) est d'intérêt primordial car ces paramètres nous renseignent sur la présence de toute la matière organique qui inclus évidemment l'AMX.

Nous avons suivi la minéralisation de l'AMX en termes de la demande chimique en oxygène (DCO) lors d'irradiation à 365 nm de mélange AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M) à pH=6,2. Les résultats obtenus montrent que l'abattement de la DCO atteint 62% après 6 heures d'irradiation (Figure V.28). La comparaison avec le système précédent permet de faire ressortir que l'efficacité en présence de l' H_2O_2 est grandement améliorée.

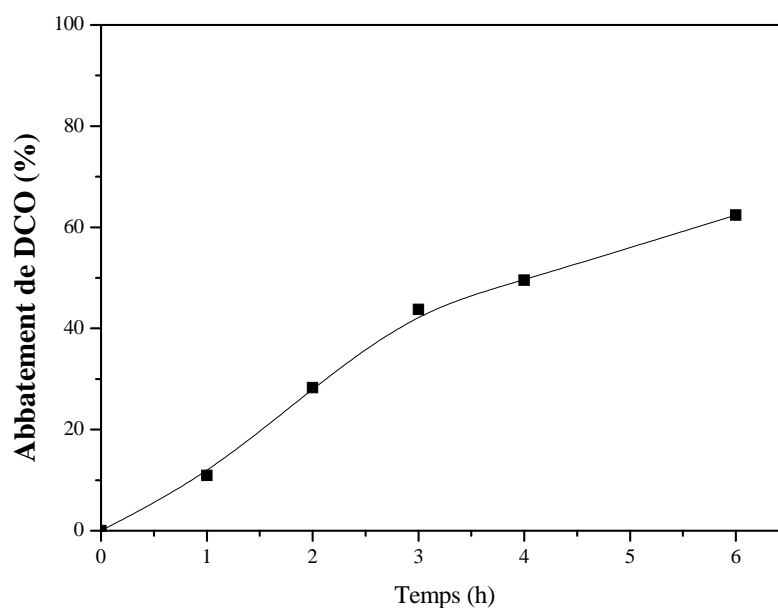


Figure V.28: Suivi de la minéralisation de la solution de AMX lors de l'irradiation du mélange AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M)

V.3.5 Stabilité du catalyseur

Des essais de recyclage de la GOE ont été effectués afin d'évaluer sa stabilité au cours de la réaction de photodégradation de l'AMX dans le mélange AMX-GOE- H_2O_2 (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-3} M). Pour cela, après chaque usage la solution reliquat a été filtrée et lavée plusieurs fois avec du méthanol et de l'eau déminéralisée. La GOE lavée a été ensuite séchée dans une étuve à 100 °C pendant 30 min pour éliminer l'eau moléculaire présente sur la surface du catalyseur. Ce chauffage ne modifie pas l'activité catalytique de la GOE puisque

elle est thermiquement stable dans cette température. Trois cycles successifs ont été réalisés pendant 5 h d'irradiation pour chaque cycle.

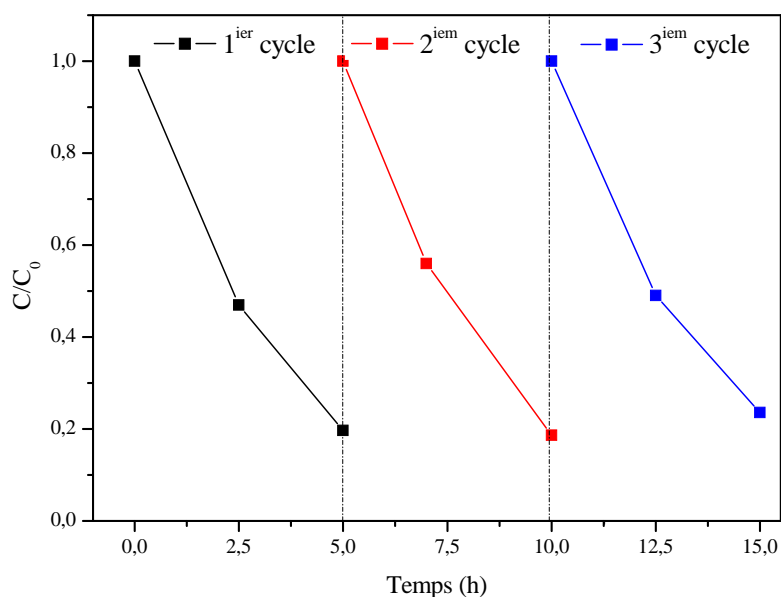


Figure V.29: Effet de la réutilisation de la GOE sur la photodégradation de AMX par le système AMX-GOE-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1g/L, 5x10⁻³M)

Après 5 heures d'irradiation, environ 80% de dégradation a été observé dans tous les cycles (Figure V.29). Ce résultat implique que l'utilisation successive de la GOE n'a pas d'influence remarquable sur l'efficacité du système AMX-GOE-H₂O₂ sous irradiation UV. Cette méthode économique permet la réutilisation de l'oxyde de fer par simple récupération et lavage cependant des analyses complémentaires sont nécessaires pour une caractérisation approfondie de sa structure.

V.4 Activation du système AMX-GOE-UV par l'acide oxalique

L'utilisation des acides carboxyliques et les oxydes de fer pour la photodégradation de la matière organique en solution aqueuse a été largement étudiée. Dans ce travail l'oxalate a été choisi comme ligand pour sa présence dans les systèmes naturels et sa capacité de former des complexes stables avec le Fe(III).

Il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la combinaison du rayonnement UV avec les oxydes de fer en présence d'acides carboxyliques génère un système de réaction de photoFenton en phase hétérogène par un mécanisme de dissolution en libérant le complexe Fe-Oxalate dans la solution. L'irradiation de ce complexe va donner les radicaux hydroxyle responsables de la dégradation des polluants organiques en solution aqueuse.

Comme on l'a vu dans le chapitre IV, en absence d'irradiation aucune transformation de AMX dans ce mélange n'a été observée. Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'efficacité du système AMX-GOE-OXA en présence de lumière monochromatique à 365 nm. L'influence des paramètres physico-chimique tels que le pH, la concentration de l'acide oxalique et la concentration du substrat sur l'efficacité de ce procédé a été également étudiée.

V.4.1 Etude du système AMX-OXA-UV

Avant de commencer l'étude de la dégradation de l'AMX par la GOE en présence de l'acide oxalique, nous avons donc vérifié s'il y a une possibilité d'une éventuelle réaction entre l'acide oxalique et l'AMX en présence de la lumière UV.

Pour ce faire, nous avons irradié à 365 nm une solution contenant le mélange AMX-OXA (10^{-4} M, 5×10^{-4} M,) à pH = 3. L'évolution de la concentration de AMX a été suivie au cours du temps par HPLC (Figure V.30).

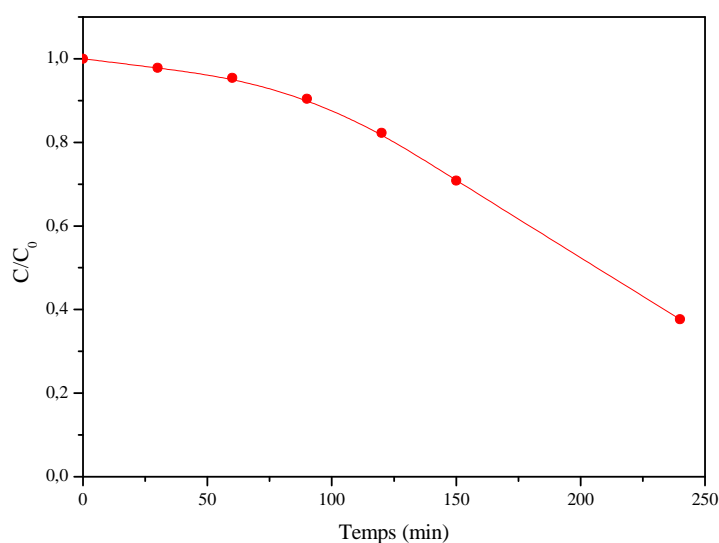


Figure V.30: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-OXA (10^{-4} M, 5×10^{-4} M) à pH = 3

Les résultats présentés en Figure V.30 montrent que la concentration diminue avec le temps. La dégradation est attribuée par Tianming Chen et al [14] aux radicaux $\cdot\text{OH}$ générés par la photolyse de l'acide oxalique. La dégradation de AMX a été lente dans les 60 premières minutes, puis la réaction devient plus rapide, ce résultat indique que la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ nécessitent un temps pour la photolyse de l'acide oxalique. Seraghni et al [15] ont montré

que le 3-méthylphénol est également dégradé par l'acide oxalique dans le même réacteur et l'a expliqué par la photolyse de l'acide oxalique par les rayons UV.

V.4.2 Etude photochimique de système AMX-GOE-OXA

Etude par spectrophotométrie UV-Visible

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M; 1g/L ; $5,10^{-4}$ M, pH=3,2) lors de l'irradiation à 365 nm est présentée sur la Figure V.31. Le spectre UV-Visible est marqué par la diminution de la bande principale située à 229 nm et l'augmentation des densités optiques entre 250 nm et 370 nm. Après 1h d'irradiation, une diminution de cette dernière a été observée. Cela est expliqué par la formation et la consommation du complexe Fe-Oxalate.

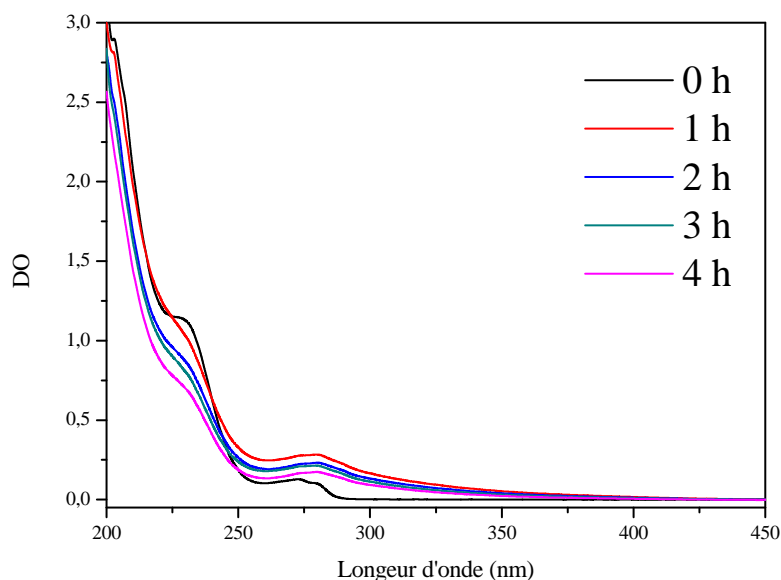


Figure V.31: Evolution du spectre UV-Visible du mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M; 1 g/L, 10^{-4} M) lors d'irradiation à 365 nm à pH libre 3,2

Etude par HPLC

Nous avons suivi la disparition de AMX dans le mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M; pH=3) sous irradiation à 365 nm (Figure V.32). Une disparition de 91% a été obtenue après 240 minutes. Cette disparition est la somme de deux processus concomitant à savoir la photolyse de l'acide oxalique et la photolyse du complexe Fe-oxalate à la surface de la GOE. Les deux processus mettent en jeu le radical $\cdot\text{OH}$. Toutefois il faut mentionner que le processus thermique est négligeable dans cette échelle de temps.

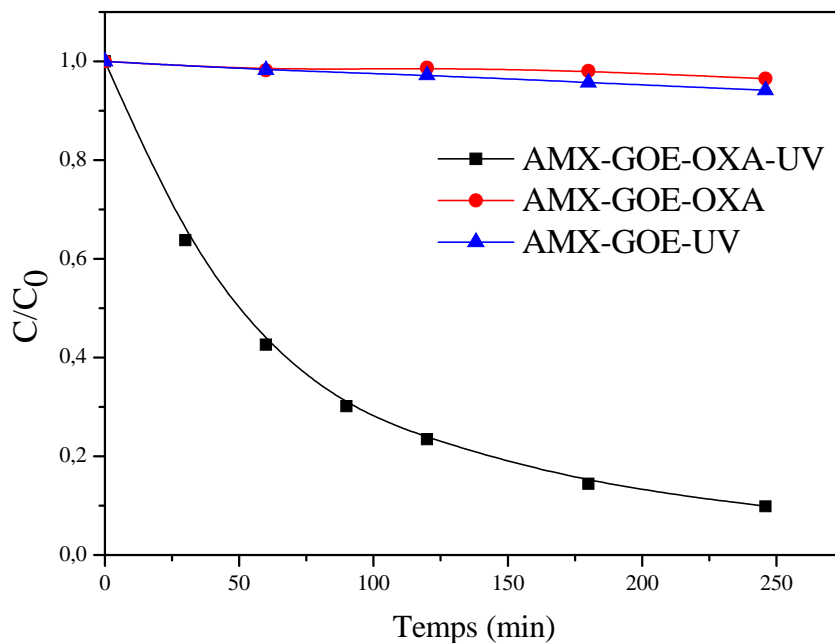


Figure V.32: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE-OXA (10^{-4} M; 1g/L; 5×10^{-4} M) à pH = 3,2

L'étude cinétique montre que l'évolution de la concentration de la solution de l'AMX, pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure V.33) avec une valeur de $K = 1,06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

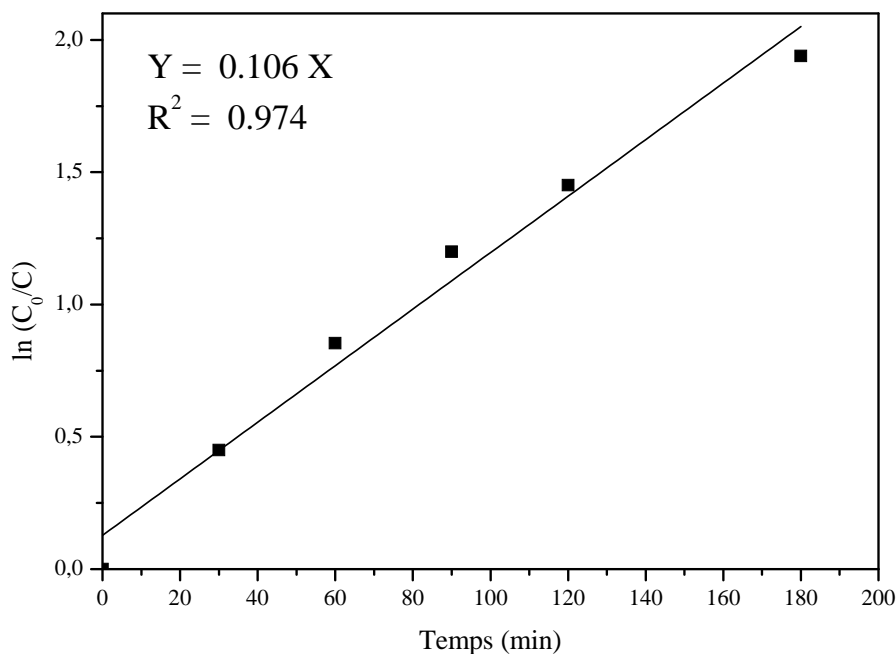


Figure V.33: Etude cinétique du processus de dégradation de AMX par le système AMX-GOE-OXA à pH=3,2 sous irradiation à 365 nm

V.4.2.1 Formation du Fe(II)

Le Fe^{2+} provenant de la photo-dissolution de la GOE a été suivi lors de l'irradiation du mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1 g/L, 5×10^{-4} M) en milieu acide (pH=3,2) par dosage complexométrique à l'orthophénantroline.

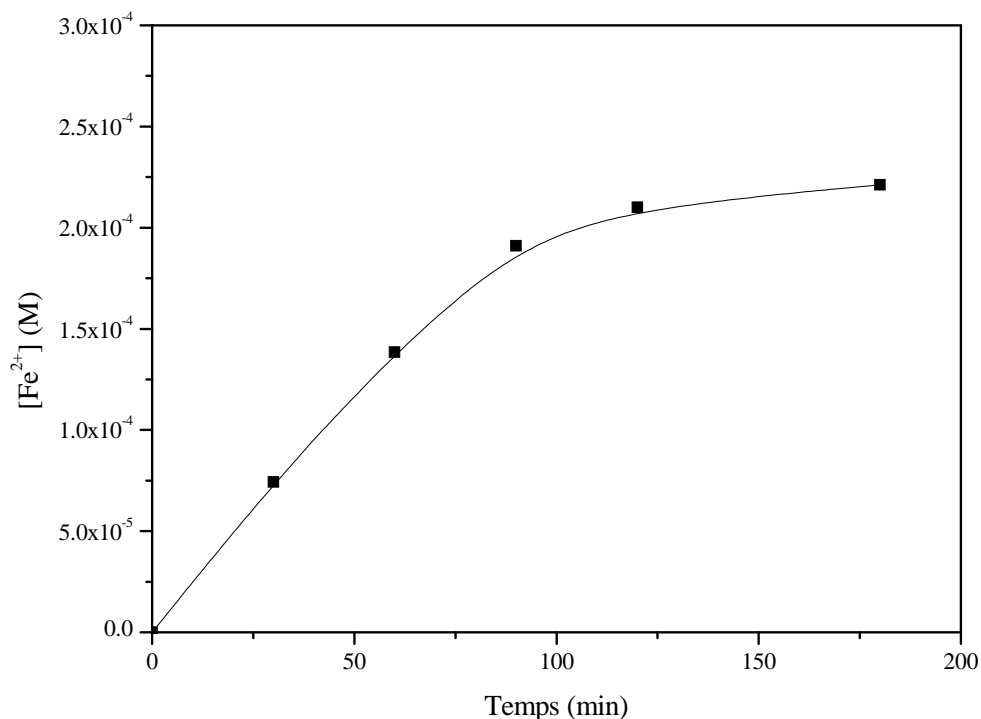


Figure V.34: Formation de Fe^{2+} dans le mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1 g/L, 5×10^{-4} M) sous irradiation à 365 nm

D'après la Figure V.34, on remarque deux phases distinctes, la première qui dure 90 min est caractérisée par une augmentation rapide de la concentration des ions Fe^{2+} jusqu' à un niveau important de l'ordre de $2,3 \times 10^{-4}$ M, puis la courbe tend à se stabiliser pour atteindre un plateau qui semble être corrélé avec le plateau de la disparition de AMX.

V.4.2.2 Evolution du pH au cours de la réaction photochimique

Dans le but de vérifier l'influence de la réaction photochimique sur l'évolution du pH de la solution étant donné que l'acide oxalique est responsable de cette variation, nous avons suivi l'évolution du pH lors de la dégradation de AMX pour le système AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1 g/L, 5×10^{-4} M) à pH = 3,2. Rappelons qu'aucun changement de pH de la solution n'a été observé en absence d'irradiation (Figure V.35).

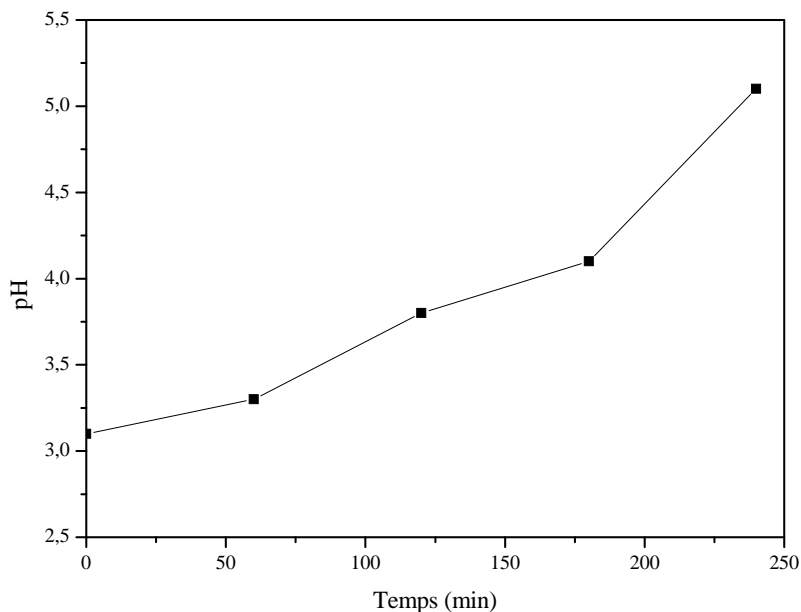
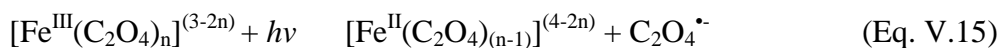


Figure V.35: évolution du pH lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M) à pH = 3,2

Les résultats obtenus montrent que le pH augmente au cours du temps d'irradiation jusqu'à pH = 5,1. Cette augmentation de la valeur de pH est attribuée à la dégradation de l'acide oxalique par photolyse et photocatalyse de complexe Fe-OXA (Eqs. V.15, V.16), et par les $\cdot\text{OH}$ générés comme décrit par l'équation (Eq. V.17) [16-18].



Elle est aussi attribuée par Cheng Shuai Liu et al. [19] à la dissolution des oxydes de fer et la formation des ions OH^- comme décrit par (Eq. V.18).



L'augmentation du pH peut éventuellement contribuer à la diminution de l'efficacité de dégradation puisque le pH influe sur la forme des espèces responsable de la dégradation.

V.4.2.3 Formation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène peut être produit au cours du processus photochimique par la réaction des radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ en présence de Fe^{2+} selon l'équation (Eq. V.19) et par la réaction entre les radicaux HO_2^{\cdot} (Eq. V.20). En conséquence, la réaction de Fenton classique peut avoir lieu.



Le suivi de la formation de H_2O_2 lors de l'irradiation du mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M) en milieu acide (pH=3,2) a été accompli par dosage au tétrachlorure de Titane. La Figure V.36 montre que la formation de l' H_2O_2 est plus rapide en début d'irradiation et atteint un maximum au bout de 120 minutes puis diminue au fur et à mesure que la réaction évolue. Le maximum de Fe^{2+} et H_2O_2 ont été attendus dans la même durée de temps. Ces deux éléments sont indispensables pour une meilleure efficacité de la réaction de Fenton.

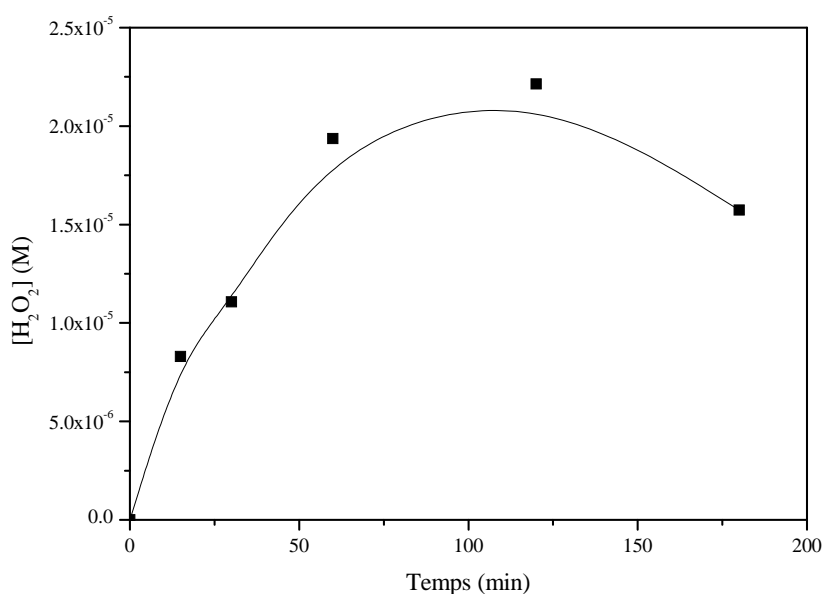


Figure V.36: Formation de l' H_2O_2 dans le mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M), pH = 3,2

V.4.3 Etude paramétrique

V.4.3.1 Influence du pH

L'influence du pH sur la dégradation du AMX dans le système AMX-GOE-OXA (10^{-4} M; 1g/L; 5×10^{-4} M) a été étudiée sous irradiation à 365 nm à différents pH (2,8; 3,2; 4 et 5,1). A travers la cinétique de dégradation, représentée sur la Figure V.37 on peut constater que la dégradation du AMX est fortement dépendante de la valeur du pH. L'efficacité de la dégradation augmente avec la diminution du pH initial et la valeur optimale correspond à pH = 3,2.

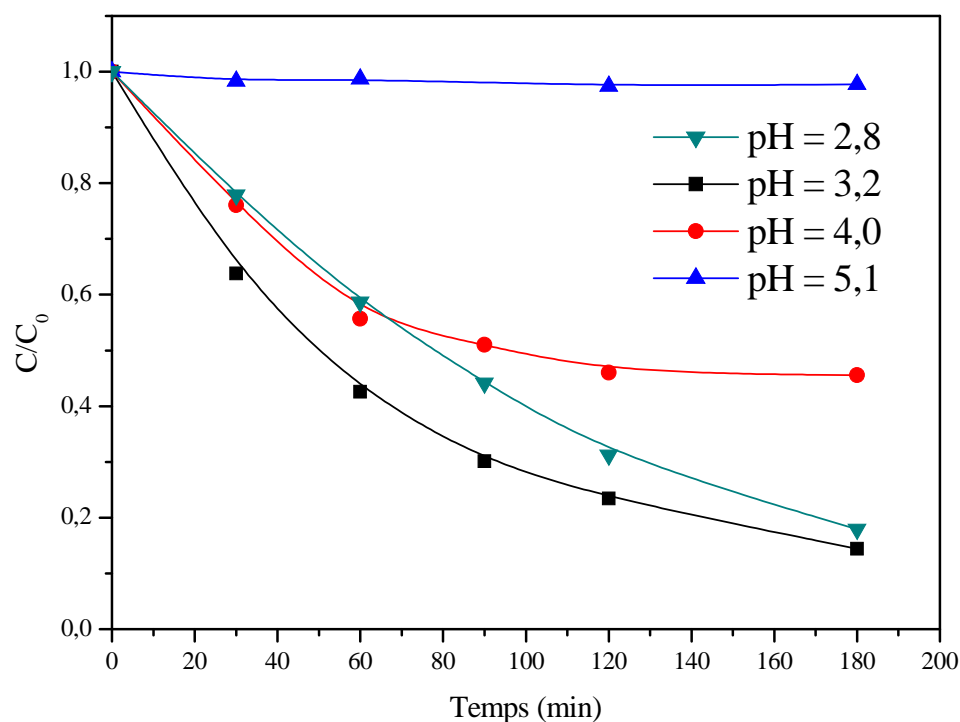


Figure V.37: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M) pour différentes pH

Balmer et al. [20] ont rapporté que les espèces les plus photoactives du complexe Fe(III)-oxalate étaient $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4\text{)}^{2-}$ et $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4\text{)}_3^{3-}$ qui sont majoritaires dans l'intervalle de pH de 3-4 où la dégradation serait optimale. Par ailleurs, aucune dégradation de AMX n'a eu lieu au-dessus d'une valeur de pH = 4. À ces valeurs la photo-dissolution de la GOE n'est pas favorable et les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxydes de fer qui ne présentent aucune photoréactivité [21].

V.4.3.2 Influence de la concentration de l'acide oxalique

La concentration de l'acide oxalique est un facteur important dans la dégradation de l'AMX puisqu'il influe sur le pH du mélange d'une part et d'autre part il contribue à la formation d'un complexe de surface. Ainsi, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale pour améliorer l'efficacité de ce procédé. La concentration de la GOE étant fixée à 1 g/L, nous avons fait varier celle de l'acide oxalique de 10^{-4} M à 10^{-3} M (Figure V.38).

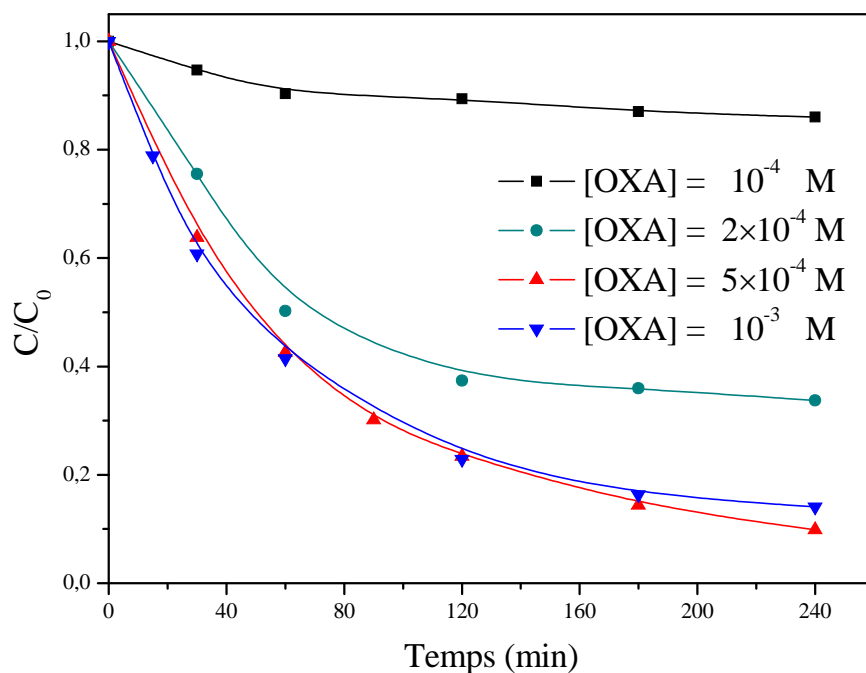


Figure V.38: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE-OXA pour différentes concentration d'acide oxalique

L'augmentation de la concentration de l'acide oxalique améliore l'efficacité de ce procédé jusqu' à une concentration de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$. En effet l'augmentation graduelle de la concentration de l'acide oxalique permet une production plus élevée des radicaux hydroxyle responsables de la dégradation de l'AMX. Les paramètres caractérisant les cinétiques de disparition de l'AMX en faisant varier la concentration de l'acide oxalique sont représentés dans le Tableau V.7.

Tableau V.7: Valeurs des constantes cinétiques apparentes de l'AMX en fonction de la concentration de l'acide oxalique.

[OXA] (M)	pH	K (min^{-1})	R ²
10^{-4}	3,85	$5,57 \times 10^{-4}$	0,826
2×10^{-4}	3,55	$4,36 \times 10^{-3}$	0,812
5×10^{-4}	3,2	$1,06 \times 10^{-2}$	0,974
10^{-3}	2,5	$1,00 \times 10^{-2}$	0,937

Au-delà de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, nous n'avons observé aucune amélioration du processus de dégradation. Ce phénomène peut s'expliquer par la saturation de la surface de la GOE par l'excès de l'acide oxalique adsorbé et la formation des intermédiaires qui réagissent avec les radicaux

$\cdot\text{OH}$ compétitivement avec l'AMX. Outre cela, l'abaissement du pH de la solution contribue également à ce fait.

L'étude de la formation de Fe^{2+} dans le système AMX-GOE-OXA à différentes concentrations d'acide oxalique a été réalisée. La Figure V.39 montre que la formation de Fe^{2+} augmente avec l'augmentation de la concentration l'acide oxalique ce qui révèle que la dissolution de la GOE dépend fortement de ce paramètre.

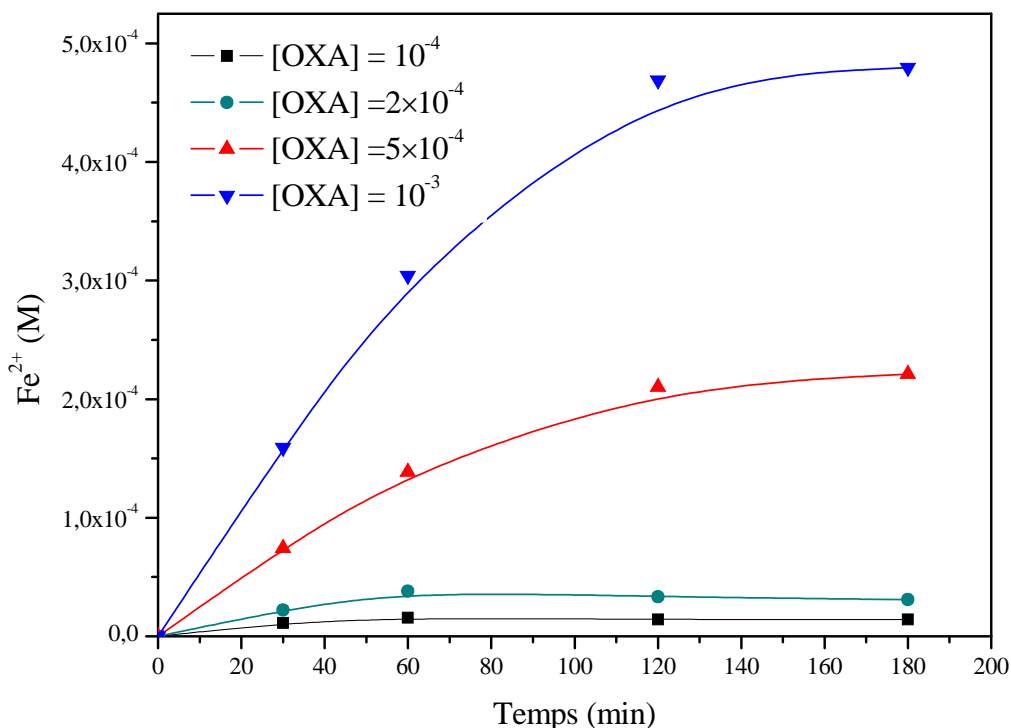


Figure V.39: Effet de la concentration de l'acide oxalique sur la formation de Fe(II) dans le mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M).

V.4.3.3 Influence de la concentration initiale de l'amoxicilline

L'effet de la concentration initiale de l'AMX a été également examiné et la Figure V.40 montre que la vitesse de dégradation de AMX diminue de manière significative avec l'augmentation de cette dernière. Comme pour les systèmes précédents, ce résultat attendu est dû à la compétition à réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ entre molécules d'AMX d'un côté et la compétition avec les sous-produits de réaction, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées.

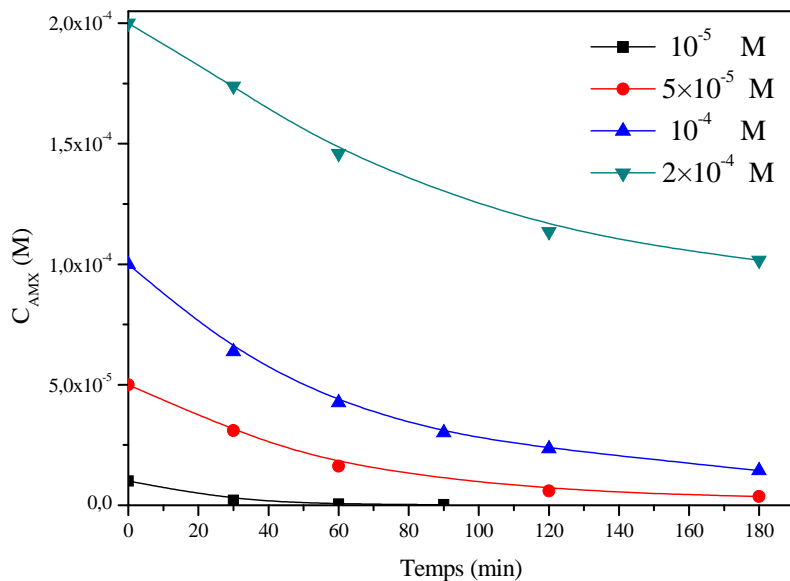


Figure V.40: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE-OXA pour différentes concentration de AMX

L'étude cinétique montre que dans toutes les concentrations d'AMX étudiées les cinétiques sont du premier ordre (Figure V.41).

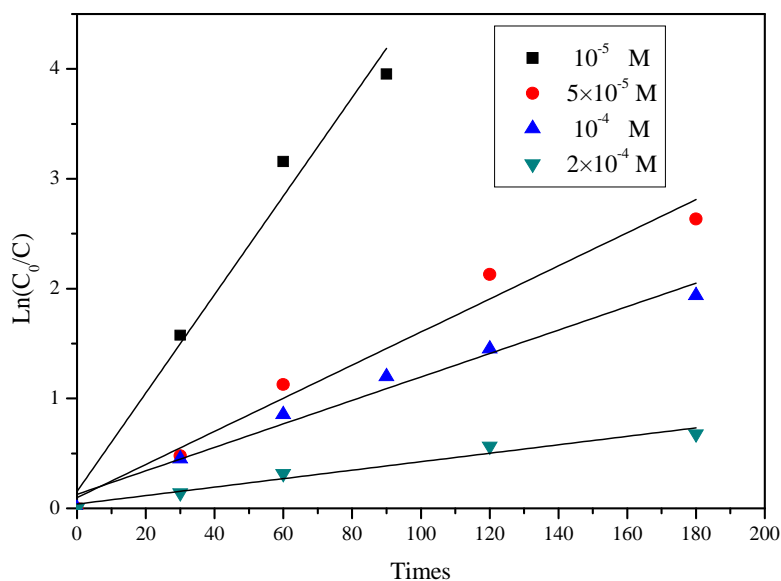


Figure V.41: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE -OXA pour différentes concentration de AMX

Le Tableau V.8. représente les valeurs des constantes cinétiques apparentes des réactions de photodégradation de AMX dans le système AMX-GOE-OXA en fonction de la concentration de AMX.

Tableau V.8 : Valeurs des constantes cinétiques apparentes en fonction de la concentration de AMX.

[AMX]	K	R ²
10 ⁻⁵ M	4,48×10 ⁻² min ⁻¹	0,970
5×10 ⁻⁴ M	1,50×10 ⁻² min ⁻¹	0,969
10 ⁻⁴ M	1,06×10 ⁻² min ⁻¹	0,974
2×10 ⁻⁴ M	0,38×10 ⁻² min ⁻¹	0,953

V.4.4 Étude mécanistique

V.4.4.1 Effet du tertiobutanol

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ ont été également mis en évidence dans le système AMX-GOE-OXA-UV (10⁻⁴ M ; 1g/L; 5×10⁻⁴ M ; pH libre 3,2) en utilisant le tertiobutanol comme inhibiteur de ces radicaux (Figure V.42). Il ressort à travers les résultats obtenus que le tertiobutanol inhibe complètement la réaction photochimique. Cette inhibition totale permet de mettre en évidence l'implication majoritaire des radicaux hydroxyle dans le processus de dégradation de AMX par ce procédé.

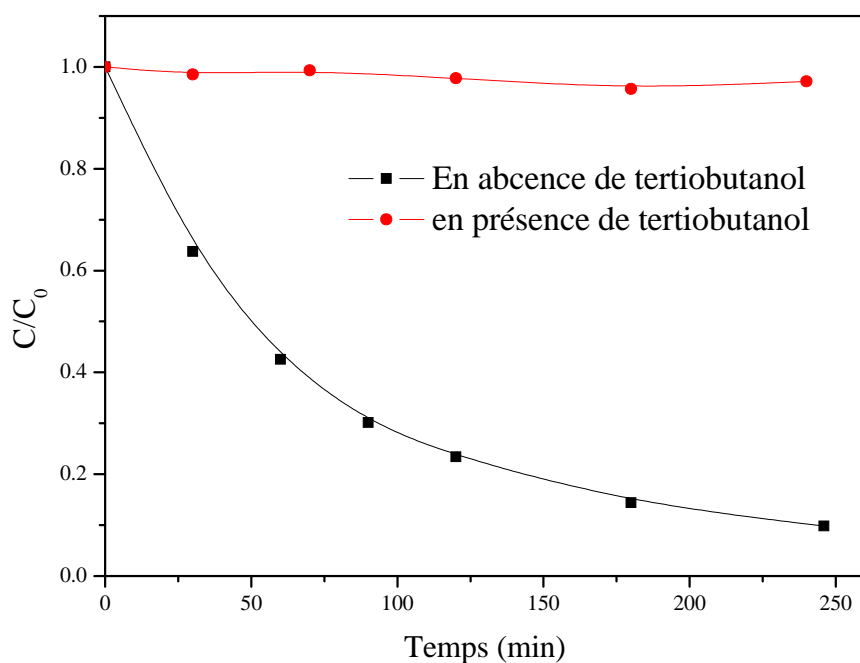


Figure V.42: Cinétique de disparition de AMX lors de l'irradiation De mélange AMX-GOE-OXA (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5×10⁻⁴ M) à 365 nm en présence et en absence de tertiobutanol

Le suivi des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le système (AMX-GOE-OXA-UV) nous a permis de tracer la cinétique présentée sur la Figure V.43, où peut constater d'après les résultats obtenus que la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ a été très rapide dans les 15 premières minutes et moins rapide dans le reste du processus. Par ailleurs la concentration obtenue correspond presque à la quantité obtenue dans le system AMX-GOE- H_2O_2 -UV.

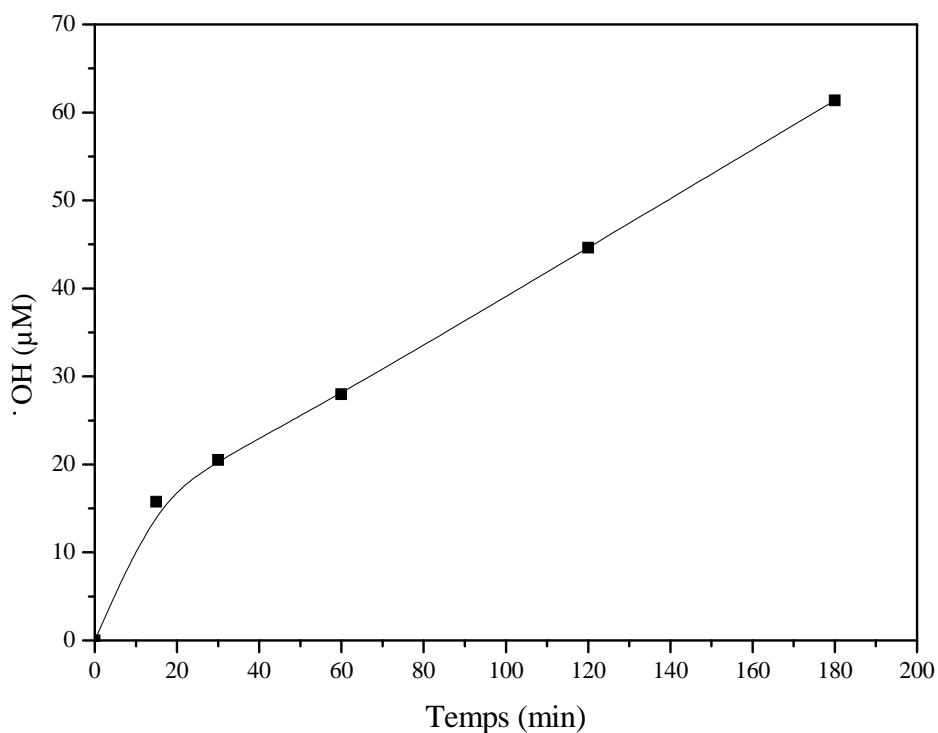
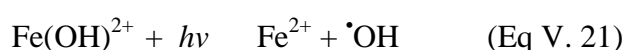


Figure V.43 Formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le système GOE-OXA-UV (1 g/L, 5×10^{-4} M)

V.4.4.2 Effet du chloroforme

Pour mettre en évidence l'implication des radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$, le chloroforme 0,5% (v/v) a été utilisé comme piège de ces radicaux lors de l'irradiation à 365 nm de mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M; 1g/L; 5×10^{-4} M) à pH libre 3,2 (Figure V.44). Les résultats obtenus montrent que la dégradation de l'AMX a été partiellement inhibée. Il faut noter que la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dépend fortement de la présence des radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$ qui sont indispensables à la génération de H_2O_2 . L'autre voie possible de formation des $\cdot\text{OH}$ pourrait être liée à la présence des espèces $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ qui se photolysent en présence d'irradiation selon la réaction (Eq V.21).



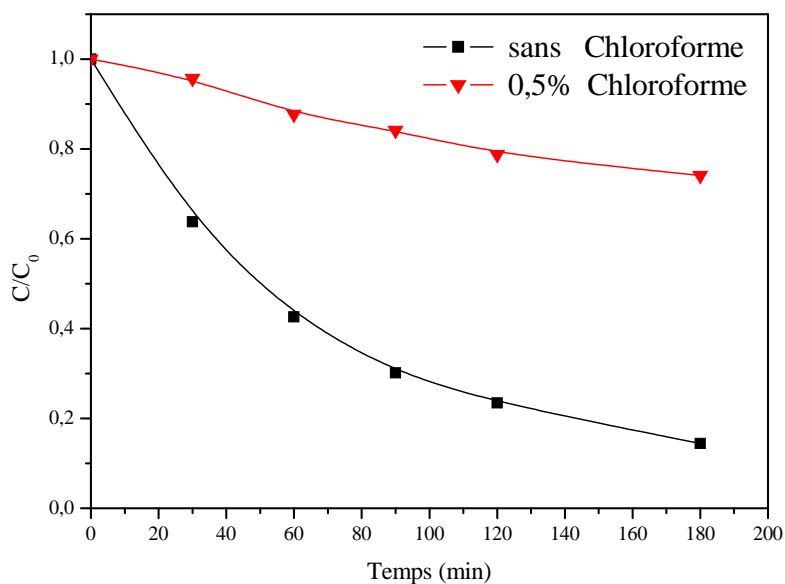


Figure V.44: Cinétique de disparition de AMX lors de l'irradiation d'une suspension AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1 g/L) à 365 nm en présence et en absence de chloroforme

V.4.4.3 Effet de la concentration en oxygène

L'effet d'oxygène a été étudié sous irradiation monochromatique à 365 nm, (barbotage d'azote et d'oxygène) d'un mélange AMX-GOE-OXA à pH 3. Le résultat obtenu montre une forte inhibition de la dégradation de l'AMX lorsque l'on travaille dans un milieu désaéré. Ces résultats montrent que l'oxygène est un paramètre indispensable dans le processus de dégradation de l'AMX photo-induite par la GOE en présence de l'acide oxalique.

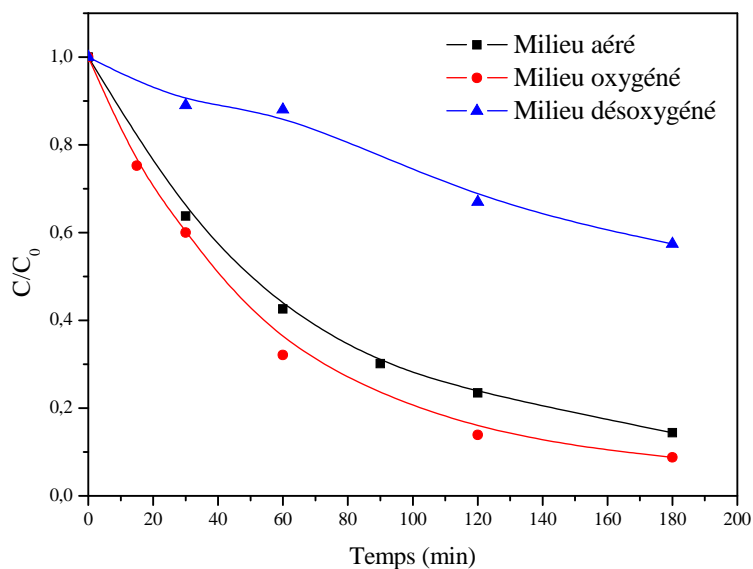


Figure.45: Effet de l'oxygène sur la disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du système AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M)

Pour bien comprendre l'influence de l'oxygène sur la dégradation de AMX, nous avons aussi suivi la formation du Fe^{2+} lors de l'irradiation de mélanges AMX–GOE–OXA (10^{-4} M, 1 g/L, 5×10^{-4} M) sous différentes conditions (milieu aéré, saturé en oxygène et désoxygéné) (Figure V.46).

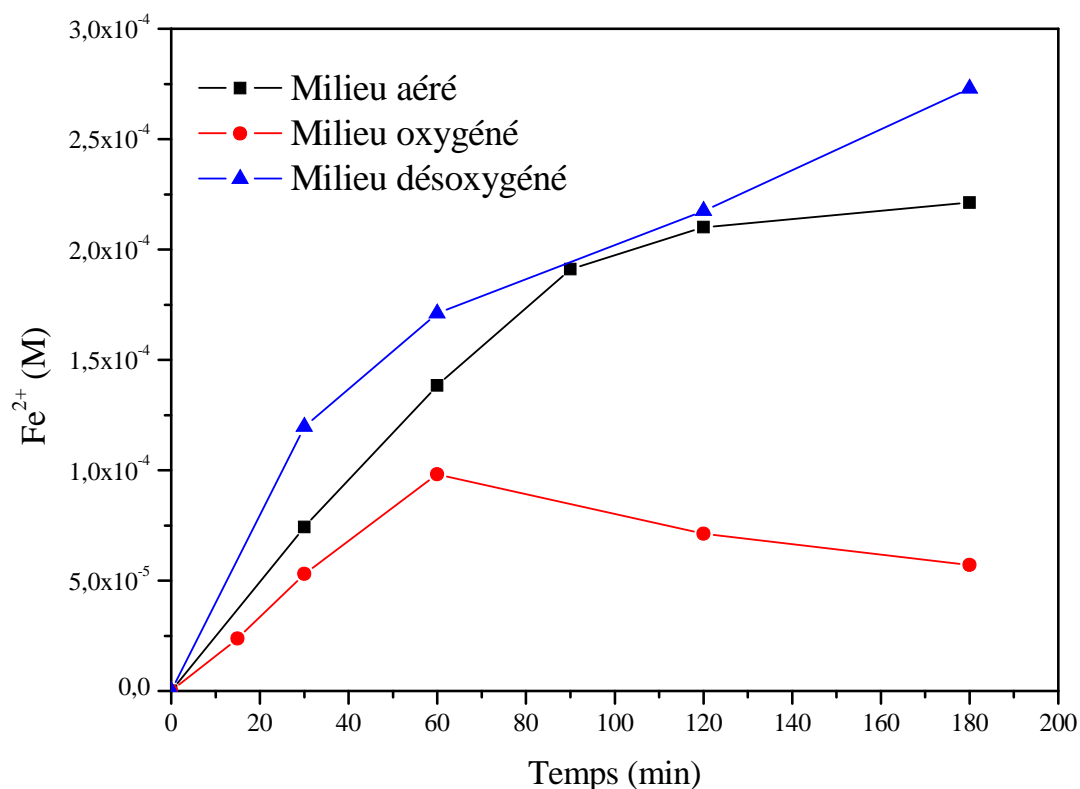


Figure V.46: Formation de $\text{Fe}(\text{II})$ dans le mélange AMX–GOE–OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M)

La formation du Fe^{2+} est plus importante en milieu désoxygéné, ce résultat est expliqué par l'absence de la réaction de ré-oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} . D'après ces résultats il s'avère que l'inhibition de la dégradation d'AMX en milieu désoxygéné n'est pas attribuée au Fe^{2+} .

V.4.5 Etude de la minéralisation

La Figure V.47 montre l'évolution de l'abattement de la DCO d'une solution aqueuse de l'AMX 10^{-4} M en présence de la GOE 1g/L et l'acide oxalique 5×10^{-4} M en fonction du temps d'irradiation à 365 nm. En effet, l'abattement de la DCO atteint 67,8 % au bout de 7 h de traitement.

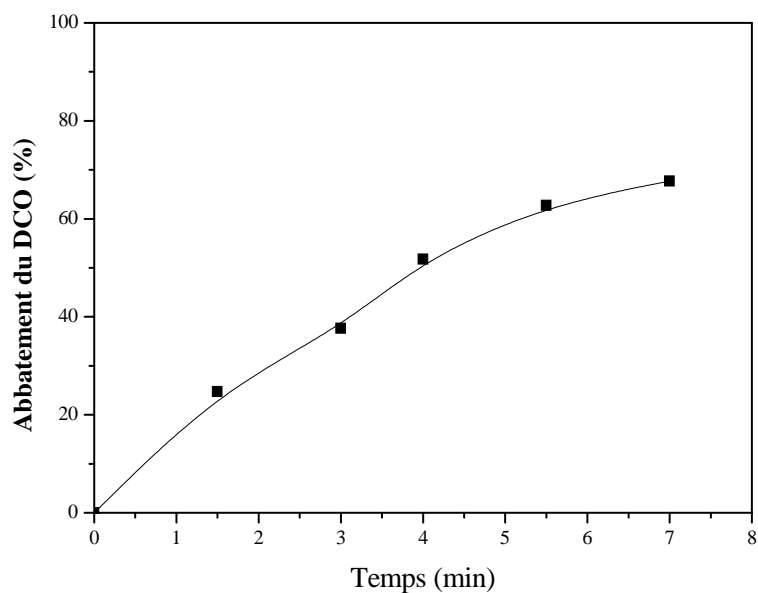


Figure V.47: suivi de la minéralisation de la solution de AMX lors de l'irradiation du mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M).

V.4.6 Stabilité de la Goethite dans le système AMX-GOE-OXA

Pour évaluer l'activité catalytique de la GOE également dans ce système au cours d'une série d'expériences et examiner la possibilité de sa réutilisation dans le système AMX-GOE-OXA en présence d'irradiation à 365 nm, des essais de recyclage de la GOE ont été effectués en trois expériences consécutives. Comme dans le cas de H_2O_2 , le résultat est satisfaisant et la GOE peut être réutilisée (Figure V.48).

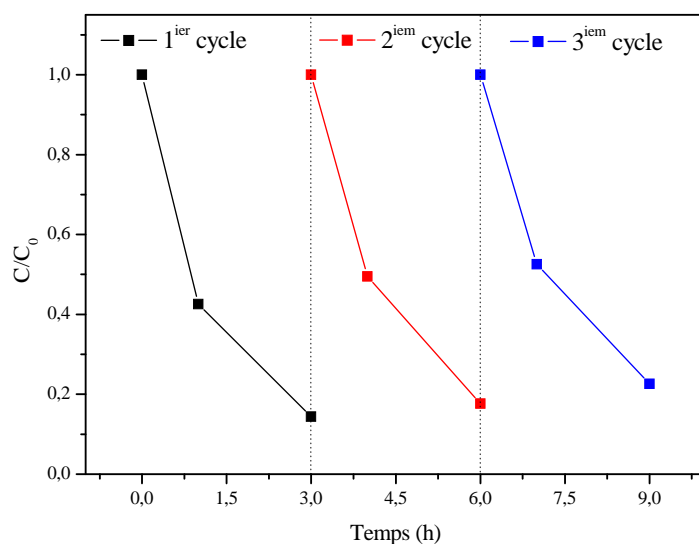


Figure V.48: Effet de la réutilisation de la GOE lors de la photodégradation de AMX par le système AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M)

V.4.7 Comparaison avec d'autres acides carboxyliques

Pour étudier l'activité photocatalytique des différents acides carboxyliques nous avons irradié à 365 nm les mélanges AMX-GOE-acide carboxylique (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M) à pH naturel. Les acides carboxyliques testés sont l'acide oxalique, citrique, tartrique, succinique, malonique et maléique.

Les résultats représentés dans la Figure V.49 indiquent que seul l'acide oxalique est capable d'activer la GOE pour la dégradation de l'AMX. Fang-bai Li et al. [22] ont expliqué ce fait en termes d'aptitude de formation de complexe. En effet, les acides di-carboxyliques à courte chaîne carbonée (comme l'acide oxalique ou l'acide citrique) forment des complexes Fe(III)-carboxylate plus stables et plus photo-actifs que ceux d'une chaîne carbonée plus longue.

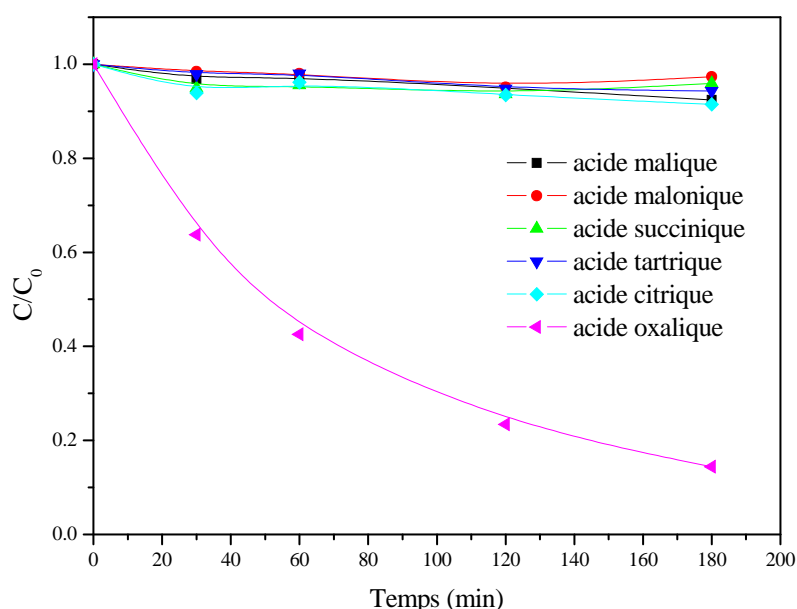


Figure V.49: Disparition de AMX lors de l'irradiation à 365 nm du mélange AMX-GOE-Acide carboxylique (10^{-4} M; 1g/L; 5×10^{-4} M) à pH = 3

- Formation du Fe (II)

Le Fe(II) provenant de la photoréduction des complexes Fe(III)-carboxylate a été suivi lors de l'irradiation des mélanges par dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline. La formation de Fe^{2+} croît dans le sens: acide oxalique > tartrique > citrique > maléique > malonique > succinique. En présence de l'acide tartrique, citrique, et maléique, la formation de Fe^{2+} atteint des niveaux significatifs mais la dégradation de l'AMX n'a pas eu lieu, on peut conclure que la formation de Fe^{2+} n'est pas le facteur défavorisant dans ce système.

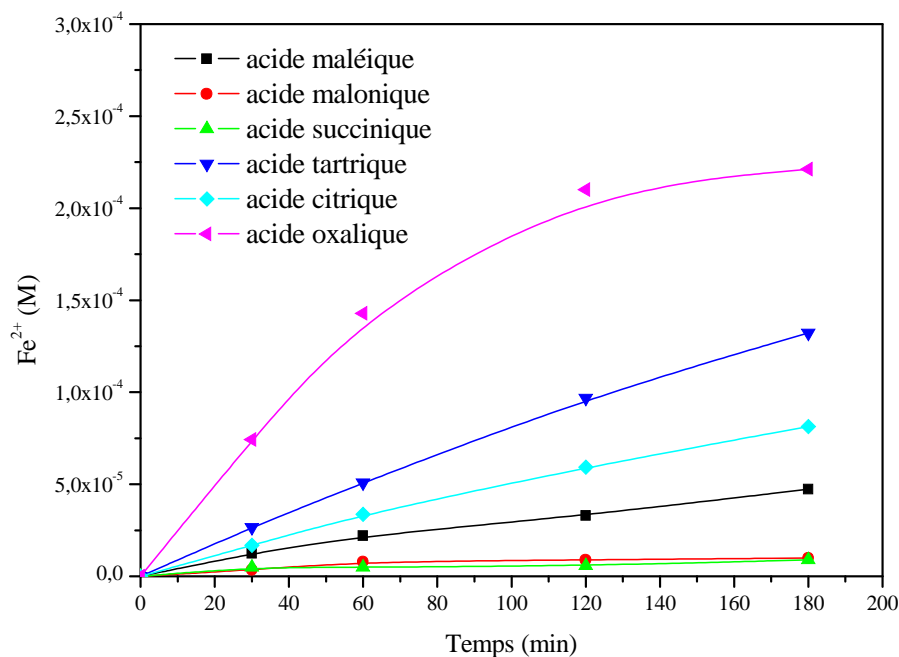


Figure V.50 : Formation de Fe(II) dans le mélange AMX-GOE-Acide carboxylique (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M)

V.5 Conclusion

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude de la dégradation de l'AMX photoinduite par la GOE en système simple et combiné (AMX-GOE- H_2O_2 et AMX-GOE-OXA). L'étude de la photolyse d'AMX a montré qu'elle est insignifiante à 365 nm (monochromatique et polychromatique), alors qu'à 254 nm la photolyse a été très rapide.

En présence de la GOE, AMX se dégrade sous irradiation à 365 nm et sa cinétique suit une loi du pseudo-premier ordre avec $K=1,52 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. Par ailleurs l'analyse du Fe^{2+} issu de la photodissolution de la GOE à 365 nm montre que sa concentration atteint 7×10^{-5} M au bout de 90 h.

L'influence des principaux paramètres réactionnels, comme le pH, la quantité de catalyseur et la concentration de l'AMX montre que:

- La dégradation de AMX est plus importante à pH libre 6,2 qu'à pH acide (pH=3)
- La concentration optimale de la GOE est égale à 1 g/L.
- L'augmentation de la concentration de AMX diminue l'efficacité de la réaction

Par ailleurs l'aspect mécanistique du processus photocatalytique gouvernant la disparition de l'AMX a été également étudié. Des expériences réalisées en présence de tertibutanol ont montré que la réaction photochimique se fait par les radicaux hydroxyle. L'utilisation de chloroforme comme piège à radicaux $O_2^{\bullet-}$ a montré que ces derniers ne sont pas impliqués

dans la dégradation de l'AMX. L'effet de l'oxygène a été étudié pour ce système et montre que ce paramètre influe partiellement sur la réaction photochimique.

Une seconde partie a été consacrée au système AMX-GOE-H₂O₂ pour la photodégradation de l'AMX. Dans ce cas la réaction s'est avérée très rapide avec une élimination de 80 % obtenue au bout de 5 heures. La vitesse de disparition de AMX s'accroît avec la diminution du pH.

L'effet de l'augmentation de la concentration de l'H₂O₂ améliore la performance de la réaction sans qu'il y ait d'effet inhibiteur. Le suivi de la consommation du peroxyde d'hydrogène a été réalisé à différents pH, et montre que la décomposition du peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH diminue.

L'étude mécanistique révèle que la dégradation de AMX s'effectue par le biais des radicaux $\cdot\text{OH}$ et par oxydation à la surface de la GOE. Par ailleurs, les radicaux $\text{O}_2\cdot^-$ ne sont pas impliqués au processus de dégradation.

Le suivi de la minéralisation en terme de DCO a montré que les intermédiaires réactionnels nécessitent des temps plus longs que le substrat de départ. En effet, une réduction de 62 % de DCO a été obtenue après 7 heures de traitement. Des essais de recyclage du catalyseur pour une utilisation prolongée ont été effectués afin d'évaluer la stabilité de la GOE au cours de la réaction de photodégradation de l'AMX. Ils montrent qu'après utilisation successive de la GOE cette dernière reste efficace et conserve sa stabilité.

Une autre partie a été consacrée au système AMX-GOE-OXA pour la photodégradation de AMX. Au cours de la réaction photochimique, nous avons observé la dissolution de la GOE donnant lieu à la formation du Fe^{2+} et H_2O_2 . Ce système a fait l'objet d'une optimisation de l'acide oxalique et la concentration optimale dans ce système vaut 5×10^{-4} M

L'étude cinétique montre que l'évolution de la concentration de la solution de l'AMX pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 avec une valeur de $K=1,17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Cette valeur reste largement supérieure à celle trouvée avec la GOE seule.

L'influence de pH sur la photodégradation de l'AMX dans le système AMX-GOE-OXA montre que l'efficacité de la dégradation augmente avec la diminution du pH initial et a atteint le niveau le plus élevé à un pH de 3,2. La concentration initiale de l'AMX a également un effet sur l'efficacité de l'élimination de l'AMX où une meilleure élimination a été obtenue pour de faible concentration en AMX. Le processus photochimique dans ce système fait intervenir les $\cdot\text{OH}$ qui gouvernent la dégradation de AMX.

V.6 Reference

- [1] Y.J. Jung, W.G. Kim, Y. Yoon, J.W. Kang, Y.M. Hong, H.W. Kim. Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes, *Sci Tot Environ* 420, 160–167, 2012.
- [2] Y. Mameri, N. Debbache, M. Benacherine, N.Seraghni, T. Sehili. Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H₂O₂ and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light *Journal of Photochem and Photobio A: Chemistry*, 315, 129–137, 2016.
- [3] S. Belattar, Y. Mameri, N. Seraghni, N. Debbache and T. Sehili. Catalytic degradation of 3,5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide. *J of Environ Engin and Technol*, 1, 3, 2012.
- [4] C. Ruales-Lonfat, J.F. Barona, A. Sienkiewicz, M. Bensimon, J. Vélez-Colmenares, N. Benítez, C. Pulgarín, Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH, *Appl Catal B: Environ*, 166–167, 2015.
- [5] D.H. Tseng, L. C. Juang, H.H. Huang, Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in TiO₂ Aqueous Suspension. *Inter J Photoenergy*, 9, 2012.
- [6] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in waste water using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mater*, 112, 269–278, 2004.
- [7] M. Saquiba, M.A. Tariqa, M. Faisala, M. Muneer, Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Desalination*, 219, 301–311, 2008.
- [8] C. Pulgarin, J. Kiwi, Iron oxide-mediated degradation, photodegradation, and biodegradation of aminophenols, *Langmuir*, 11, 519-526, 1995.
- [9] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences And Uses*. VCH, Weinheim, 2003.
- [10] J. Xu, N. Sahai, C.M. Eggleston, M.A. Schoonen, Reactive oxygen species at the oxide/water interface: Formation mechanisms and implications for prebiotic chemistry and the origin of life, *Earth Planet Sci Lett*, 363, 156–167, 2013.
- [11] Y. Mameri, S. Belattar, N. Serraghni, N. Debbache and T. Sehili. Photo-oxidation of Octylbenzene Sulfonate at Goethite/H₂O Interface under Artificial and a Natural Light, 1, 3, 2012.
- [12] A. Voegelin, S.J. Hug, Catalyzed Oxidation of Arsenic (III) by Hydrogen Peroxide on the Surface of Ferrihydrite: An in Situ ATR-FTIR Study, *Environ. Sci. Technol*, 37, 5, 972-978, 2003.

- [13] X.M. Pan, M.N. Schuchmann, C. Sonntag, Oxidation of benzene by the $\cdot\text{OH}$ radical A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2*, 289-297, 1993.
- [14] T. Chen, Y. Zhang, J. Yan, C. Ding, C. Yin, H. Liu, Heterogeneous photodegradation of mesotrione in nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /oxalate system under UV light irradiation, *RSC Adv*, 5, 12638–12643, 2015.
- [15] N. Seraghni, Contribution des complexes organiques de Fe(III) dans la photodégradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée, thèse de doctorat, université de Constantine, 2016.
- [16] B. Sulzberger, H. Laubscher, Reactivity of various types of iron(III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution. *Marine Chemistry*, 50, 103-115, 1995.
- [17] R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants*, 4, Plenum Press, New York, 1976.
- [18] D.L. Sedlak, J. Hoigné, The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters *Atmospheric Environment* 27, 14, 2173–2185, 1993.
- [19] C.S. Liu, F. Li, X. Li, G. Zhang, Y. Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole. *J. Mol. Catal. A Chem.* 252, 40–48, 2006.
- [20] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environ. Sci. Technol.* 33, 2418–2424, 1999.
- [21] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gu, Q. Wu, Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation, *J. Hazard. Mater.* B137 1016–1024, 2006.
- [22] F. Li, J. Dong, J.J. Chen. T.X. Liu. C.S. Liu. Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol, *A. Biol Fertil Soils* 42 409–417, 2006.

Chapitre VI

PROJECTION DANS L'ENVIRONNEMENT

CHAPITRE IV : PROJECTION DANS L'ENVIRONNEMENT

La lumière solaire, gratuite et très répandue dans notre pays peut constituer une alternative très intéressante pour augmenter l'efficacité du procédé et réduire le coût de traitement (achat de lampes UV, consommation énergétique et entretien du matériel). Pour cela nous avons étudié la faisabilité de ce système en lumière où les mêmes mélanges ont été exposés à la lumière solaire au niveau d'une plateforme du laboratoire LSTE.

VI.1 Photolyse de l'amoxicilline en lumière solaire

Afin de travailler dans des conditions expérimentales les plus proches des conditions naturelles, nous avons exposé une solution d'AMX (10^{-4} M), à pH libre, en lumière solaire (Figure VI.1). Les essais ont été effectués en juillet 2014 à l'université de Constantine (environ 600 m d'altitude). L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée à 365 nm, la valeur moyenne avoisine $2,44 \text{ mW.cm}^{-2}$

Les résultats obtenus ne montrent aucune disparition de l'AMX. Comme dans le cas de la lumière artificielle, l'apport de la photolyse est négligeable en présence de la lumière solaire. Cette étude confirme les résultats de Trovo et al [1] qui montrent que l'AMX n'est pas photolysable en lumière solaire en utilisant des irradiations par un suntest pendant 6 h. Par contre Andriozzi et al 2004 [2] ont trouvé une dégradation de l'AMX par photolyse directe en lumière solaire à pH légèrement basique avec des constantes cinétiques de vitesse de premier ordre de $3,09 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

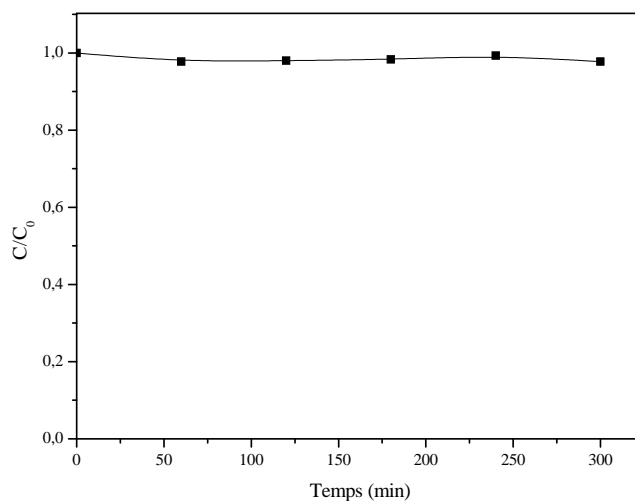


Figure VI.1: Cinétique de disparition de AMX (10^{-4} M) lors de l'exposition en lumière solaire, pH = 5,5

VI.2 Photodégradation de l'amoxicilline induite par la Goethite en lumière solaire

Le mélange AMX-GOE (10^{-4} M, 1 g/L) a été exposé à la lumière solaire en été à Constantine. Les irradiations solaires ont été réalisées durant le mois juillet 2014. En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que le taux de dégradation est plus important sous irradiation solaire (Figure VI.2). Ce fait est attribué au spectre d'émission solaire constitué d'un nombre infini des rayons UV et visibles qui donnent naissance à des photons susceptibles d'exciter la GOE. L'excitation de ce oxyhydroxyde peut entraîner la dégradation de l'AMX.

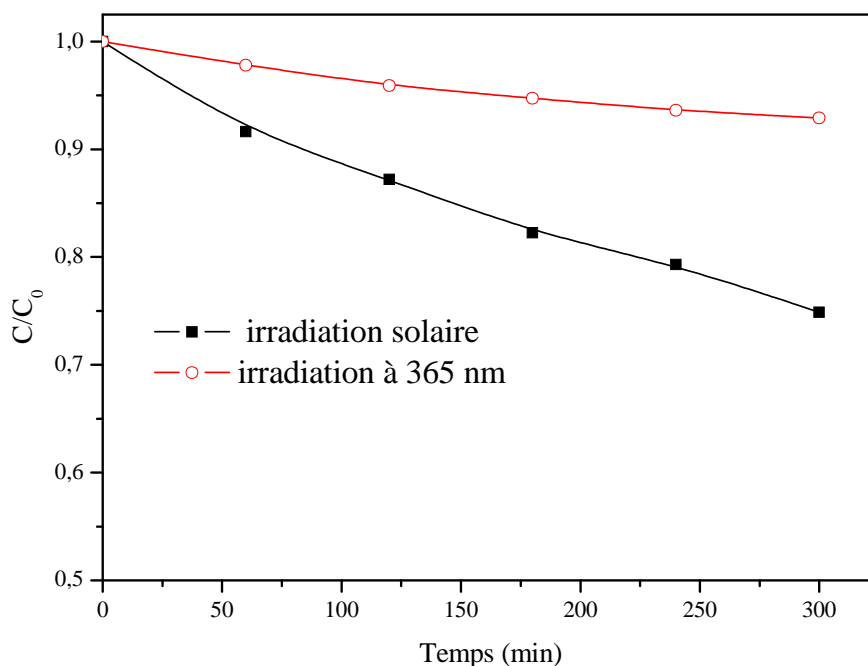


Figure VI.2: Cinétique de disparition de AMX (10^{-4} M) en présence d'une suspension de GOE (1 g/L) lors de l'exposition en lumière solaire, pH = 6,2

VI.3 Etude du système AMX-GOE-H₂O₂ en lumière solaire

Nous avons suivi la dégradation de l'AMX sous irradiation solaire. Pour cela le mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10^{-4} M, 1 g/L, 5×10^{-3} M) a été exposé à la lumière solaire, dont l'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée où la valeur moyenne avoisine $2,44 \text{ mW.cm}^{-2}$ et la température était d'environ de 35°C . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.3.

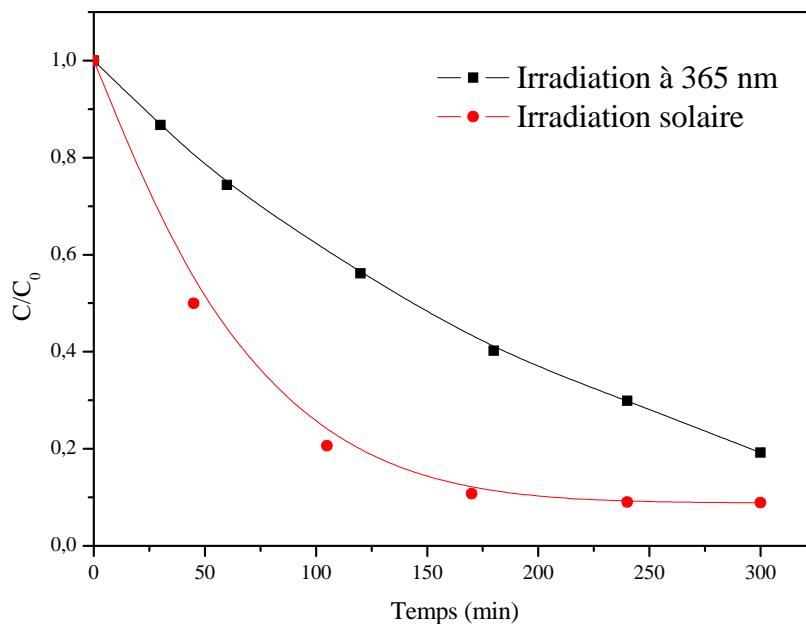


Figure VI.3: Disparition de AMX dans le mélange AMX-GOE-H₂O₂ (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5,10⁻³ M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=6,2

En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère également dans ce cas que le taux de dégradation est plus important sous irradiation solaire. Ceci est directement lié au fait que le rayonnement solaire possède un très large spectre regroupant les rayons UV, visible et infrarouge.

VI.4 Etude du système AMX-GOE-OXA en lumière solaire

Le mélange AMX-GOE-OXA (10⁻⁴ M, 1 g/L, 5×10⁻⁴ M) a été exposé à la lumière solaire en été à Constantine. L'intensité lumineuse correspondant a été mesurée et la valeur moyenne avoisine 2,24 mw.cm⁻². Les résultats illustrés sur la Figure VI.4 montrent que la dégradation d'AMX atteint un pourcentage de 80% au bout de 25 minutes alors qu'en irradiation artificielle 150 minutes sont nécessaires. Notons également qu'au-delà de 30 minutes la réaction atteint un palier alors qu'en lumière artificielle elle continue avec une faible cadence. Ce résultat est expliqué par le fait que le complexe Fe(III)-oxalate absorbe fortement la lumière UV et visible présente dans le spectre solaire. Cette expérience montre l'efficacité du procédé Fe(III)-oxalate à dégrader le substrat sous illumination solaire.

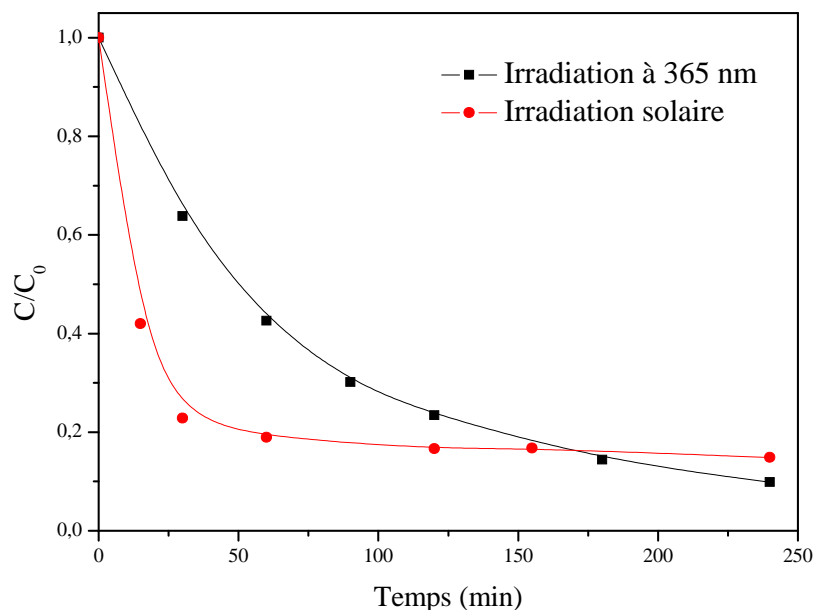


Figure VI.4: Disparition de AMX dans le mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1 g/L, 5×10^{-4} M) lors de l'irradiation naturelle et artificielle à pH=3,2

Le suivi de la formation du Fe^{2+} dans le même mélange montre aussi une cinétique plus rapide où le maximum de $1,07 \times 10^{-4}$ M est obtenu après 15 minutes. Par ailleurs, la concentration est réduite par rapport à la lampe après 15 minutes d'irradiation. Le pouvoir photoxydant en lumière solaire reste largement supérieur pour les raisons citées précédemment.

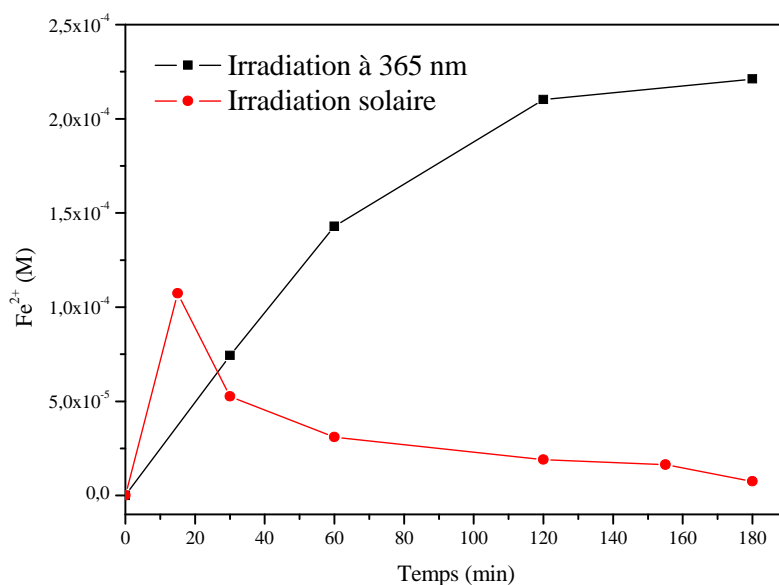


Figure VI.5 : Formation du Fe^{2+} lors de l'irradiation en lumière naturelle et artificielle de mélange AMX-GOE-OXA (10^{-4} M, 1g/L, 5×10^{-4} M)

VI.5 Conclusions

L'exposition à la lumière solaire améliore la performance de la dégradation de l'AMX par le système AMX-GOE, avec une dégradation atteignant jusqu'à 25 % en 4 heures.

Le système AMX-GOE-H₂O₂ et AMX-GOE-OXA ont été également vérifiés dans l'environnement et ont montré une faisabilité satisfaisante. Les cinétiques ont été accélérées par rapport à l'irradiation artificielle. Ceci est attribué au flux photonique solaire dont l'intensité est supérieure à la lampe sans oublier le large spectre du rayonnement solaire.

La concentration de Fe²⁺ a été suivie dans le système AMX-GOE-OXA sous irradiation solaire ; un maximum est atteint à un temps largement inférieur à celui trouvé en artificiel avec une concentration faible ce qui révèle un comportement différent de celui observé dans le cas de l'utilisation de l'irradiation artificielle.

VI.6 Reference

- [1] A.G. Trovo, R.F.P. Nogueira, A. Aguera, A.R.F. Alba, S. Malato, Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process -Chemical and toxicological assessment, water. Res. 45, 1394-1402, 2011.

- [2] R. Andreozzi, V. Caprio, C. Ciniglia, M. De Champdore, R. L. Giudice, R. Marotta, E. Zuccato, Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin, Environ. Sci. Technol. 38, 6832-6838, 2004.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre général du traitement des eaux polluées en produits pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée. L'objectif principal de ce travail était l'étude de l'efficacité de la GOE à induire une dégradation photocatalytique de l'AMX. Plusieurs systèmes ont été utilisés : la photocatalyse hétérogène, la réaction de Fenton et le photo-Fenton en phase hétérogène.

Une étude préliminaire sur la stabilité de l'AMX en solution aqueuse a montré qu'il subit une hydrolyse mais cette réaction est très lente et négligeable dans nos conditions. Par ailleurs, la GOE s'est avérée stable dans diverses conditions.

Lors de la mise en mélange des différents constituants, une étude en absence de la lumière a été réalisée pour déterminer la présence d'éventuelles interactions thermiques.

Une interaction entre la GOE et le substrat en absence de lumière a été mise en évidence et a été attribuée à un phénomène d'adsorption en phase hétérogène. L'effet du pH a été étudié et montre que la disparition de l'AMX est favorisée à pH libre (6,2). Ce résultat est expliqué par une attraction électrostatique entre les espèces ioniques prédominantes de l'AMX et la surface de la GOE.

En présence de H₂O₂, la dégradation de l'AMX par la GOE est nettement améliorée avec 78 % de dégradation en 72 h due à la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ par la réaction de Fenton, tandis que la présence de l'acide oxalique n'a provoqué aucun effet sur la dégradation.

Lors de l'irradiation à 365 nm du mélange AMX-GOE (10^{-4} M ; 1g/L), un taux de disparition d'environ 76% a été obtenu en 90 h. Cette disparition est lente et se conjugue avec la réaction thermique où les deux phénomènes opèrent à des vitesses différentes. Une étude paramétrique a cerné l'influence de la majorité des facteurs expérimentaux à savoir:

-La vitesse de disparition de AMX s'accroît avec l'augmentation de la concentration en GOE jusqu'à une concentration optimale de 1g/L alors que le pH est optimisé à 6,2.

-L'augmentation de la concentration de l'AMX réduit sa vitesse d'élimination.

L'étude mécanistique a montré que le processus photocatalytique est gouverné majoritairement par l'attaque des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).

Dans le système combiné AMX-GOE-H₂O₂-UV, la dégradation est très rapide avec une élimination de 81% en 5h, ceci en utilisant une concentration en H₂O₂ égale à 5×10^{-3} M. La dégradation suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse de $5,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. L'influence sur le cours de la réaction des paramètres physico-chimiques tels que le pH, la concentration GOE et la concentration en substrat ont été abordés.

L'effet de l'augmentation de la concentration de l' H_2O_2 améliore la performance de la réaction sans qu'il y ait d'effet inhibiteur. Le suivi de la consommation du peroxyde d'hydrogène a été réalisé à différents pH, et montre que la décomposition du peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH diminue.

Le mécanisme de dégradation photochimique de l'AMX dans ce système ne fait pas intervenir uniquement les radicaux $\cdot\text{OH}$, une réaction d'oxydation non radicalaire contribue à la dégradation de l'AMX. Le suivi des radicaux $\cdot\text{OH}$ au cours de la réaction dans le système (GOE- H_2O_2 -UV) a été réalisée en utilisant la méthode du benzène montre une formation progressive des radicaux $\cdot\text{OH}$, leur concentration atteint $50 \mu\text{M}$ après 6 heures d'irradiation.

Le suivi de la minéralisation en terme de DCO a montré que les intermédiaires réactionnels nécessitent des temps plus longs que le substrat de départ. Des essais de recyclage du catalyseur pour une utilisation prolongée ont été effectués afin d'évaluer la stabilité de la GOE au cours de la réaction de photodégradation de l'AMX. Ils montrent qu'après utilisation successive de la GOE cette dernière reste efficace et conserve sa stabilité.

Les résultats obtenus lors de la dégradation de l'AMX par le système GOE-OXA-UV montrent que la dégradation suit une cinétique de premier ordre avec $k = 106 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ dans les conditions expérimentales ($[\text{AMX}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{acide oxalique}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ avec 1 g/L de Goethite). La dégradation de AMX s'accompagne d'une augmentation du pH et la formation de H_2O_2 et Fe^{2+} .

L'utilisation du tertiobutanol comme piège à radicaux hydroxyle a montré que le processus de dégradation fait intervenir ces radicaux. Le taux de dégradation dépend des paramètres expérimentaux tels que le pH et la concentration du l'acide oxalique.

Sous irradiation solaire la photodégradation de AMX pour les trois systèmes étudiés AMX/GOE, AMX/GOE/ H_2O_2 , AMX/GOE/OXA a été vérifiée avec une vitesse nettement supérieure à celles obtenues par des lampe UV artificielles.

En fin, ces méthodes apparaissent donc efficaces dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les produits pharmaceutiques. Ils présentent l'avantage d'utiliser des réactifs sans risque (GOE, H_2O_2 , OXA) faciles à manipuler et sans menace pour l'environnement.

PERSPECTIVES

Nous proposons quelques perspectives pour nos futurs travaux de recherches susceptibles de mettre en valeur nos résultats de thèse.

- Réalisation des études à l'échelle pilote en utilisant la lumière solaire afin de minimiser le coût de traitements et de se rapprocher des conditions réelles.
- Une étude toxicologique des solutions après traitements.
- Utilisation des nanoparticules de Goethite.

PUBLICATION INTERNATIONALE DANS LE CADRE DE CETTE THESE

- [M. Benachrine*](#), N. Debbache, I. Ghoul, Y. Mameri. Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation. / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 335 (2017) 70–77.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

- 39th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry July 20th 2016 (Hamburg/Germany). Heterogeneous Photodegradation Of Amoxicillin By Goethite Under Artificial And Natural Irradiation.
[M. Benachrine](#), [N. Debbache](#), A. Dekkiche, T. Sehili (Poster)
- 2^{ème} Congrès International De Photocatalyse Et Environnement. Mai 2014 (Constantine/Algérie). Photodegradation De L'amoxicilline Induite Par Le Fer(III) En Solution Aqueuse En Phase Heterogene.
[M. Benachrine](#), B. Dekkiche Et N. Debbache (Poster)
- IX^{èmes} Journées Internationales De Chimie 8-9 Novembre 2015 (Constantine/Algérie). Elimination De L'amoxicilline Induite Par La Goethite En Presence De L'acide Oxalique.
[M. Benachrine](#), N. Setifi, B. Dekkiche, Et N. Debbache (Orale)

RESUME

Nos objectifs de cette thèse étaient de démontrer l'efficacité de la Goethite (GOE) dans le processus de la photodégradation de l'amoxicilline (AMX) par différents systèmes, sous irradiation artificielle et solaire ainsi que l'optimisation des paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation. Différentes techniques analytiques ont été mises en œuvre pour la caractérisation de l'AMX et la GOE. En absence de la lumière, la transformation de l'AMX a été étudiée dans différents mélanges (AMX-GOE, AMX-GOE-H₂O₂ et AMX-GOE-Acide carboxylique). Une interaction entre l'AMX et la GOE a été mise en évidence en absence et en présence de H₂O₂, tandis qu'aucun effet n'a été observé en présence des acides carboxyliques. Sous irradiation lumineuse, l'AMX se photolyse à 254 cependant à 365 nm (monochromatique et polychromatique) aucune dégradation n'a été détectée en raison du recouvrement nul entre le spectre d'absorption de l'AMX et la source de la lumière.

La photodegradation de l'AMX par photocatalyse hétérogène en présence de la GOE a été étudiée et les résultats ont montré que la photodegradation suit une cinétique lente et dépend de plusieurs paramètres à savoir le pH, la concentration du substrat et du catalyseur. L'utilisation d'inhibiteurs de radicaux hydroxyle a montré que le mécanisme réactionnel est gouverné par les radicaux $\cdot\text{OH}$. De plus, l'oxygène joue un rôle important dans ce processus. L'addition de H₂O₂ au mélange AMX-GOE a permis d'améliorer la dégradation de l'AMX suite à l'oxydation à la surface de la GOE et d'augmenter le taux de minéralisation. Dans ce cas également la contribution des radicaux $\cdot\text{OH}$ a été mise en évidence.

L'addition d'acide carboxylique au système AMX-GOE a été pareillement étudiée et montre que l'acide oxalique présente la photo-activité la plus importante suite à la formation du processus like-Fenton hétérogène issu de la photo dissolution réductrice du complexe de surface formé entre le Fer(III) de la GOE et l'acide oxalique.

Afin de vérifier la faisabilité du processus photochimique dans l'environnement, les mêmes systèmes ont été étudiés sous irradiation solaire. Les résultats montrent que de tels systèmes opèrent avec des cinétiques plus élevées que celles observées en irradiations artificielles.

Mots Clés :

Amoxicilline; Photodégradation ; Radicaux hydroxyle ; Goethite; Fenton

ABSTRACT

Our objectives in this thesis were to demonstrate the effectiveness of Goethite (GOE) in the amoxicillin (AMX) photodegradation process under artificial and solar irradiation by different systems, as well as the optimization of experimental parameters affecting the rate of the degradation. Different analytical methods have been used in the characterization of AMX and GOE. In the absence of light, the transformation of AMX was studied in different mixtures (AMX-GOE, AMX-GOE-H₂O₂ and AMX-GOE-Carboxylic Acid). An interaction between AMX and GOE was demonstrated; H₂O₂ significantly improved the degradation of AMX while no effect was mentioned in the case of the presence of carboxylic acids. Under irradiation and in the absence of GOE, AMX was found to be photolysed at 254 nm and refractory to photolysis at 365 nm (monochromatic and polychromatic); this is due to the overlap between the absorption spectrum of AMX and the light source.

The photodegradation of AMX by heterogeneous photocatalysis in the presence of GOE has been studied. Results show that the photodegradation is dependent on several parameters such as pH, substrate and catalyst concentration. The use of free radical inhibitors has shown that the reaction mechanism is dominated by $\cdot\text{OH}$ radicals where oxygen plays an important role. The addition of H₂O₂ to the solution improves the degradation of AMX and increases its rate of mineralization in terms of chemical oxygen demand. The degradation is effected by the contribution of the $\cdot\text{OH}$ radicals and also by oxidation on the surface of GOE. The AMX-GOE-carboxylic acid system has been tested, among the used acids, oxalic acid was the only one that showed a photo-activity. By comparing the degradation kinetics of AMX in natural and artificial light in the three studied systems, it is found that the degradation rate is higher under solar irradiation.

Key words:

Amoxicillin, Goethite, photodegradation, hydroxyl radicals, Fenton, hydrogen peroxide, oxalic acid.

أهدافنا من هذه الأطروحة هي إثبات فعالية الجيوثيت (GOE) في عملية التفكك الضوئي للأموكسيسيلين تحت تأثير اصطناعي و أشعة الشمس و باستعمال أنظمة مختلفة وكذا تحسين العوامل التجريبية التي . وقد تمت دراسة الجيوثيت و الأموكسيسيلين باستخدام طرق تحليلية مختلفة .

في غياب الضوء، تم دراسة تحول الأموكسيسيلين في عدة خلائط (أموكسيسيلين-الجيوثيت ، أموكسيسيلين-الجيوثيت - الماء الأكسوجيني و أموكسيسيلين-الجيوثيت-الماء الأكسوجيني-الحمض الكربوكسيلي). وقد لوحظ تفاعل بين الأموكسيسيلين والجيوثيت (GOE) في وجود وغياب الماء الأكسوجيني في حين لم يلاحظ أي شيء في وجود الحمض.

تحت أشعة الضوء و في غياب الجيوثيت (GOE)، يتفكك الأموكسيسيلين عند طول الموجة 245 356 nm وذلك بسبب انعدام التداخل بين طيف امتصاص الأموكسيسيلين وطيف الضوء. وقد أظهرت نتائج التفكك للأموكسيسيلين بواسطة التحفيز الضوئي الغير المتجانس في وجود الجيوثيت (GOE) أن حركية هذا التفكك بطيئة وهي تتأثر بعدة عوامل مثل درجة الحموضة، تركيز الملوث وكذا تركيز المحفز . كما أظهر استخدام مثبطات الجذور الهيدروكسيلية أن آلية التفكك تتم بواسطة الجذور الهيدروكسيلية OH^{\bullet} . إضافة إلى أن الأكسجين يلعب دورا هاما في هذه العملية.

الماء الأكسوجيني إلى الخليط أموكسيسيلين-الجيوثيت أدى إلى تحسين سرعة تفكك الأموكسيسيلين وهذا راجع إلى سدة سطح الجيوثيت (GOE) مما أدى إلى زيادة نسبة التمدن وفي هذه الحالة تمت مساهمة الجذور الهيدروكسيلية OH^{\bullet} .

من جهة أخرى، أظهرت النتائج أن إضافة الحمض الكربوكسيلي إلى المزيج أموكسيسيلين-الجيوثيت أعطى فعالية ضوئية مهمة للنظام وذلك بعد تكوين التفاعل الشبيه بالفانتون (like Fenton) الغير المتجانس والناجم عن الانحلال الضوئي من الحديد الثلاثي و الجيوثيت (GOE) و الحمض الكربوكسيلي.

من أجل تحقيق قابلية تنفيذ العملية في الطبيعة ، تمت دراسة نفس الأنظمة تحت تأثير أشعة الشمس .وقد بينت النتائج أن هذا النظام يعمل بحركات أكثر من المتحصل عليها تحت تأثير الإشعاع الاصطناعي.

هذه النتائج توفر لنا بعض المعرفة حول مستقبل الأدوية في البيئة المائية وهي جد مشجعة لتطبيق هذا النظام في الظروف التي تكون درجة الحموضة فيها قريبة من تلك التي نصادفها في البيئة.

الجيوثيت (GOE)

الهيدروكسيلية OH^{\bullet}

الكلمات المفتاحية : أموكسيسيلين

الشبيه بالفانتون (like Fenton).