

**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 :85/D3C/2019

Série :13/CH/2019

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

OPTION

Chimie Analytique et Environnement

**REACTIVITE DES COMPLEXES ORGANIQUES DE FER(III)
VIS-A-VIS DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES
EN SOLUTION AQUEUSE EN PRESENCE DE LUMIERE
NATURELLE ET SIMULEE**

PAR

M^{elle} DEKKICHE BESMA ANFAL

Devant le jury :

Président	A. CHEROUANA	Pr. Université Frères Mentouri Constantine
Rapporteur	N. DEBBACHE	Pr. Université Frères Mentouri Constantine
Examineur	N. KHELLAF	Pr. Université Badji-Mokhtar Annaba
Examineur	S. ARRIS	MCA. Université Salah Bounider Constantine 3

Soutenu le 14 Juillet 2019

Remerciements

Je commence par remercier **Mon DIEU** de m'avoir donné la force de mettre à terme cette thèse et d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements les plus distingués s'adressent à ma directrice de thèse Madame N. Debbache, professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine, 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 T. SEHILI, professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine et directeur du Laboratoire des sciences et technologies de l'environnement, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour réaliser ce travail de thèse.

Madame A. CHEROUANA, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine, m'a fait un grand honneur de présider le jury. Qu'elle veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Madame N. KHELLAF, Professeur à l'Université Badji-Mokhtar de Annaba, m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Que Madame S. ARRIS, Maitre de Conférences à l'Université Constantine 3 veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury

Il m'est particulièrement agréable d'adresser mes plus vifs remerciements à Madame N. SERAGHNI, pour sa disponibilité et ses conseils durant la réalisation de ma thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. Canle Lopez, Professeur à l'Université de la Corogne et directeur du laboratoire Chemical Reactivity & Photoreactivity de m'avoir accueilli dans son laboratoire lors d'un stage et pour m'assurer les analyse par spectrométrie de masse.

Merci du fond du cœur à mes chères amies, Imene, Houda, Nesrine, pour leur amitié, gentillesse et soutien moral. Ainsi aux membres de l'**LSTE**, Sihem, Lamia, Hind, Ibtissem,

Wassila, Sara, Mahdi, Seif et yazid chacun a contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chères parents Nasser et Fatima, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leurs patience, leurs encouragement et leurs aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

A ma chère tante Shania, qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mon parcours, que dieu la protège.

A mes frères, à qui je dois tout l'amour, avec tous mes veux de les voir réussir dans leurs vie

A mes chers oncles et tantes

A mes chères cousines

A mes amies, à qui je souhaite le succès, pour l'amitié qui nous a toujours unis

A tous ce qui me sont chers.



Besma Anfal

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I.1. Le fer dans l'environnement	5
I.2. Propriétés des espèces de fer	6
I.2.1. Solubilité	6
I.2.2. Spéciation chimique	6
I.2.2.1. Spéciation redox	6
I.2.2.2. Spéciation organique-inorganique	7
I.3. Réactivité du fer dans l'environnement	8
I.4. Photoréactivité des espèces de fer	10
I.5. Complexes organiques de Fe(III)	11
I.5.1. Complexes Fe(III)-polycarboxylate	11
I.5.1.1. Complexe Fe(III)-malonate	14
I.5.1.2. Complexe Fe(III)-malate	16
I.5.1.3. Complexe Fe(III)-glyoxalate	18
I.5.1.4. Complexe Fe(III)-sulfosalicylate.....	20
I.5.2. Les complexes aminopolycarboxylate de Fe(III).....	21
I.5.2.1. Complexe Fe(III)-EDTA	22
I.5.2.2. Complexe Fe(III)-EDDS	24
I.6. Efficacité des complexes organique de Fe(III) dans le processus photocatalytique.....	26
I.7. Photodégradation des composés organiques par les complexes organiques de Fe(III)	28
I.7.1. Système simple	28
I.7.2. Système combiné	31
I.8. Généralité sur les produits pharmaceutiques	33
I.8.1. Notion sur les produits pharmaceutiques	33
I.8.2. Classification des médicaments	33
I.8.3. Consommation des produits pharmaceutiques.....	34
I.8.3.1. Consommation mondiale	34
I.8.3.2. Consommation nationale	35
I.8.4. Sources et voies d'accès dans l'environnement.....	35
I.8.5. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement	36
I.8.5.1. Dans les stations d'épuration	37
I.8.5.2. Dans les eaux de rivières	37

I.8.5.3. Dans les eaux de mer.....	38
I.8.5.4. Dans les eaux souterraines.....	39
I.8.5.5. Dans Les eaux de boisson.....	39
I.8.6. Toxicité des produits pharmaceutiques	40
I.8.6.1. Risque pour l'environnement	41
I.8.6.2. Risques pour l'homme.....	41
I.8.7. L'ibuprofène.....	42
I.8.7.1. Propriétés physico-chimiques	43
I.8.7.2. Présence dans l'environnement	43
I.8.7.3. Toxicité pour les organismes vivants.....	44
I.8.7.4. Devenir dans l'eau.....	45
I.8.7.5. Dégradation de l'ibuprofène par les méthodes classiques.....	45
a) Elimination par adsorption	45
b) Elimination biologique	46
c) Elimination par l'ozone	46
I.8.7.6. Elimination par les procédés d'oxydation avancée	47
a) Photolyse	47
b) Photocatalyse homogène	47
c) Photocatalyse hétérogène	48
Références	51
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	62
II.1. Réactifs et solvants	62
II.2. Préparation des solutions	62
II.3. Solution pour les dosages.....	63
II.3.1. Dosage du Fe(II)	63
II.3.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	63
II.3.3. Dosage des radicaux hydroxyle.....	63
II.3.4. Demande chimique en oxygène (DCO)	64
II.4. Préparation des complexes.....	64
II.4.1. Propriété physicochimique des acides.....	64
II.4.2. Synthèse des complexes.....	64
II.5. Dispositifs d'irradiations.....	65
II.5.1. Irradiation monochromatique à 365 nm	65
II.5.2. Irradiation polychromatique (300 nm λ <math>< 450\text{ nm}</math>).....	65
II.5.3. Irradiation à 310 nm.....	66
II.5.4. Irradiations en lumière solaire naturelle	66

II.6. Techniques d'analyse.....	67
II.6.1. Analyse par spectroscopie UV/visible	67
II.6.2. Analyse chromatographique liquide à haute performance.....	67
II.6.3. Analyse par spectrométrie de masse	68
II.7. Méthodes de dosage chimiques.....	68
II.7.1. Dosage de Fe(II)	68
II.7.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	69
II.7.3. Dosage des radicaux hydroxyle.....	70
II.7.4. Demande chimique en oxygène	71
II.7.5. Carbone organique total	72
II.8. Démarche expérimentale	73
Références	75
III. CARACTERISATION DES COMPLEXES ET DU SUBSTRAT	76
III.1. Caractérisation du complexe Fe(III)MO.....	76
III.1.1. Détermination de la stœchiométrie et la constante de stabilité.....	77
III.1.2. Caractéristiques spectrales	78
III.1.3. Spéciation du complexe	78
III.1.4. Caractéristiques chromatographiques	80
a) Caractérisation du complexe par CLHP	80
b) Caractérisation du complexe par CLHP/SM	81
III.1.5. Stabilité du complexe	81
III.2. Propriété photochimique du complexe Fe(III)MO.....	82
III.2.1. Photolyse à 365nm monochromatique	82
III.2.1.1. Formation du Fe(II) et de H ₂ O ₂	83
III.2.1.2. Formation des radicaux hydroxyle.....	84
III.2.1.3. Etude paramétrique et mécanistique	85
• Influence du pH initial	85
• Effet de la concentration d'oxygène	86
• Influence de la source d'irradiation.....	87
• Influence de l'isopropanol	88
III.2.1.4. Minéralisation.....	89
III.3. Caractérisation du complexe Fe(III)MA.....	89
III.3.1. Détermination de la stœchiométrie et la constante de stabilité.....	90
III.3.2. Caractéristiques spectrales	91
III.3.3. Spéciation du complexe.....	92

III.3.4. Caractéristiques chromatographiques	93
a) Caractérisation du complexe par CLHP	93
b) Caractérisation du complexe par CLHP/SM	93
III.3.5. Stabilité du complexe	94
III.4. Propriétés photochimiques du complexe Fe(III)MA	95
III.4.1. Photolyse à 365nm monochromatique	95
III.4.1.1. Formation du Fe(II) et de l'H ₂ O ₂	95
III.4.1.2. Formation des radicaux hydroxyle	96
III.4.1.3. Etude paramétrique et mécanistique	97
• Influence du pH initial	97
• Effet de la concentration en oxygène	98
• Influence de la source d'irradiation	99
• Influence de l'isopropanol	101
• Influence du chloroforme	101
III.4.1.4. Minéralisation	102
III.5. Présentation des Propriétés de l'ibuprofène (IBP) en solution aqueuse	103
III.5.1. Propriétés spectrales de l'IBP en solution aqueuse	104
III.5.2. Effet du pH	105
III.5.3. Stabilité de l'ibuprofène	106
III.6. Conclusion	107
Références	108
IV. ETUDE PHOTOCHEMIE DU SYSTEME COMPLEXE Fe(III)-IBP	109
IV.1. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP	109
IV.1.1. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP en absence de lumière	109
IV.1.2. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP sous irradiation à 365nm	110
IV.1.2.1. Optimisation des paramètres expérimentaux	114
a) Influence du pH initial de la solution	114
b) Influence de la longueur d'onde d'irradiation	115
c) Influence de la concentration en complexe	117
d) Influence de la concentration initiale de l'IBP	118
IV.1.2.2. Etude mécanistique	120
a) Influence de la présence d'oxygène	120
b) Influence de l'isopropanol	121
IV.1.2.3. Etude chromatographique et analytique	122
IV.1.2.4. Minéralisation	126

IV.2. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP/H ₂ O ₂	127
IV.2.1. Etude du mélange complexe/IBP/H ₂ O ₂ en absence de lumière	128
IV.2.2. Etude photochimique du mélange Fe(III)MO/IBP/H ₂ O ₂	128
IV.2.2.1. Optimisation des conditions opératoire.....	130
a) Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène	130
b) Effet du pH.....	131
IV.2.2.3. Implication des radicaux hydroxyle dans le processus photocatlytique	133
IV.2.2.4. Etude chromatographique	133
IV.3. Comparaison des systèmes	134
IV.4. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP	136
IV.4.1. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP en absence de lumière	136
IV.4.2. Etude photochimique sous irradiation à 365nm.....	138
IV.4.2.1. Etude chromatographique	139
IV.4.2.2. Optimisation des paramètres expérimentaux	141
a) Influence du pH initial du mélange.....	141
b) Influence de la longueur d'onde	142
c) Influence de la concentration du complexe.....	145
d) Influence de la concentration de l'IBP	146
IV.4.2.3. Etude mécanistique.....	147
a) Influence de l'isopropanol	147
IV.4.2.4. Minéralisation.....	148
IV.5. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP/H ₂ O ₂	149
IV.5.1. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP/H ₂ O ₂ en absence de lumière	149
IV.5.1.1. Etude chromatographique	150
IV.5.1.2. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	150
IV.5.1.3. Effet de la concentration du complexe.....	151
IV.5.1.4. Effet du pH.....	152
IV.5.1.5. Implication d'espèces radicalaires dans le processus thermique	152
IV.5.2. Etude photochimique du mélange Fe(III)MA/IBP/H ₂ O ₂	153
IV.5.2.1. Optimisation de la concentration de H ₂ O ₂	154
IV.5.2.2. Effet du pH.....	155
IV.6. Comparaison des systèmes	155
IV.7. Conclusion	156
Références	159
V. Photodégradation de l'IBP dans les conditions environnementales	161
V.1. Etude des mélanges complexe-IBP en lumière solaire.....	161

V.1.1. Etude du système simple complexe/IBP	162
V.1.1.1. Cas du mélange Fe(III)MO/IBP	162
V.1.1.2. Cas du mélange Fe(III)MA/IBP	163
V.1.2. Etude du système combiné complexe/IBP/H ₂ O ₂	164
V.2. Effet des substances humiques sur la photodégradation de l'IBP dans le système complexe/IBP	165
V.2.1. Etude du système Fe(III)MO/IBP/SH sous irradiation à 365nm	165
V.2.1. Etude du système Fe(III)MA/IBP/SH	167
V.3. Effet des métaux sur la dégradation de l'IBP dans le mélange complexe/IBP	168
V.3.1. Etude du système Fe(III)MO/IBP/métal	168
V.3.2. Etude du système Fe(III)MA/IBP/métal	169
V.4. Conclusion.....	170
Références	171
CONCLUSION GENERALE.....	172

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, la pollution du milieu aquatique est devenue un problème important. L'attention de la société et des chercheurs s'est concentrée presque exclusivement sur les polluants «prioritaires» conventionnels énumérés dans le cadre de l'Union Européen sur l'eau. Cependant, à côté de ces polluants reconnus, de nombreux autres produits chimiques sont rejetés dans l'environnement avec des conséquences imprévues. Ce groupe, qualifié de contaminants émergents, est principalement composé de produits utilisés au quotidien, tels que les produits pharmaceutiques et les produits de soins personnels, ils peuvent néanmoins avoir des effets néfastes sur les organismes vivants en raison de leurs introductions continue dans l'environnement.

Les produits pharmaceutiques sont libérés non seulement des installations de production et des hôpitaux, mais également des ménages, en raison de la mauvaise élimination des médicaments non utilisés. Étant donné que les usines de traitement des eaux usées ne sont pas en mesure de les éliminer complètement des eaux usées, ils peuvent atteindre les eaux de surface. Certains rapports font même état de leurs présences dans l'eau potable [1]. Bien qu'ils soient présents dans ces eaux à de très faibles concentrations (de l'ordre du ppb), ils peuvent représenter un risque pour les organismes non ciblés et même pour l'homme, en raison de leur exposition à long terme. Il existe déjà des rapports sur les effets mutagènes de certaines hormones et de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) à l'état de traces sur les poissons, provoquant un dysfonctionnement des organes de reproduction.

A cause de leurs toxicités même à des concentrations très faibles et leurs résistances à des traitements biologiques et les traitements classiques, l'élimination de ces substances exige l'utilisation des procédés d'oxydation avancée.

Les procédés d'oxydation avancée (POA), principalement basés sur la génération de radicaux hydroxyle, constituent un groupe de procédures intensément étudiées pour éliminer les contaminants émergents et autres polluants organiques de l'eau. Les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont l'une des espèces les plus réactives et non sélectives pouvant réagir très rapidement avec presque toutes les substances organiques. Ces procédés se distinguent selon le type d'oxydant éventuellement utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène par exemple), la présence ou non de catalyseur (homogène comme l'ion Fe(II) ou hétérogène comme le TiO_2) et l'utilisation ou non d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique ...).

Parmi ces procédés, la photolyse de complexes organiques de Fe(III) est une nouvelle technique prometteuse pour l'élimination des polluants. La photolyse des complexes

INTRODUCTION GENERALE

organiques de Fe(III) conduit à l'oxydation des ligands ainsi qu'à la réduction du Fe(III) en Fe(II). Il a également été démontré leur implication dans la production d'espèces réactives telles que $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ et H_2O_2 sous irradiation. Selon *Rodriguez et al*, deux comportements différents ont été observés en termes photochimique. En effet, les complexes qui absorbent à proximité des UV et des régions du visible peuvent générer sous irradiation, du peroxyde d'hydrogène et des radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton. Cependant ceux qui absorbent faiblement ou n'absorbent pas la lumière [2] leur comportement photochimique est assez différent. En effet, la réaction de Fenton ne se produit à cause de la carence de H_2O_2 , et la production de radicaux $\bullet\text{OH}$ dans ce cas est très limitée.

Les complexes Fe(III)NTA, Fe(III)EDTA, Fe(III)Oxalate et Fe(III)Citrate ont été utilisés pour dégrader les polluants organiques et inorganiques. Cependant, il existe peu d'études publiées sur la réactivité photochimique des complexes Fe(III)malonate et Fe(III)malate.

L'objectif de ce travail est de comprendre le devenir des polluants dans l'environnement aquatique en présence de lumière et de différents complexes organiques de Fe(III) (Fe(III)malonate et Fe(III)malate) naturellement présents dans l'environnement aquatique.

Le travail effectué dans ce cadre est présenté en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les complexes organique de Fe(III), leurs spéciations, leurs photochimie ainsi que les études menées sur la dégradation des produits pharmaceutiques. Une deuxième partie englobe les généralités sur les substances pharmaceutiques et plus particulièrement l'ibuprofène, sa présence dans l'environnement, sa toxicité suivi par une synthèse des travaux réalisés sur la dégradation de l'ibuprofène par les procédés classiques et photochimiques.

Dans le second chapitre, les produits et solutions chimiques, les instruments et méthodes d'analyse employés au cours de ce travail ont été présentés.

Le troisième chapitre, est consacré à la caractérisation des complexes organiques de Fe(III) en solution aqueuse par des méthodes spectroscopiques et chromatographiques. Le comportement photochimique de ces complexes a été suivi en utilisant des lampes émettant principalement à 365nm. L'aspect mécanistique et cinétique ont été abordés. Pour confirmer l'efficacité photocatalytique de ces complexes, le dosage des radicaux hydroxyle a été accompli.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude de la dégradation de l'IBP dans les mélanges complexe/IBP et complexe/IBP/ H_2O_2 en absence et en présence de lumière. L'optimisation de certains paramètres expérimentaux tels que le pH,

INTRODUCTION GENERALE

la concentration du complexe et du substrat et la longueur d'onde a été abordé. L'effet de l'oxygène a été examiné en vue d'établir sa relation dans la voie réactionnelle d'élimination du polluant. Un mécanisme réactionnel de la dégradation de l'IBP est proposé en présence du complexe Fe(III)malonate. Afin de suivre la persistance des intermédiaires du substrat, le suivi de la minéralisation au cours du processus photochimique est examiné en terme de DCO. Dans le cinquième chapitre nous avons fait une approche environnementale du devenir de l'IBP en solution aqueuse en vérifiant la faisabilité de ce système sous irradiation solaire. Outre cela, des éléments présents naturellement dans le milieu aquatique (substances humiques et ions métalliques) ont été introduits dans le mélange complexes/IBP à des valeurs de concentrations simulant les conditions environnementales.

INTRODUCTION GENERALE

Référence

- [1] A. Togola, « Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques », PhD Thesis, Bordeaux 1, 2006.
- [2] E. M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, et F. J. Beltrán, « Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 1-2, p. 214–222, 2009.

Chapitre I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le fer dans l'environnement

Le fer est le 6^{ème} élément le plus abondant dans l'univers, il est formé comme élément final de fusion nucléaire, par fusion du silicium dans les étoiles massives. Tandis qu'il compose environ 5 % (en masse) de la croûte terrestre. Le noyau terrestre est censé être en grande partie un alliage de fer-nickel, constituant ainsi 35 % de la masse de la Terre dans son ensemble. Le fer est l'élément de transition le plus abondant sur Terre. En abondance, il est classé premier parmi les métaux lourds dans l'écorce terrestre. C'est un métal qui, en fonction de la température, présente un évident polymorphisme métallique [1].

La majeure partie du fer dans la croûte est combinée à l'oxygène et suivant les conditions, il s'oxyde, en trois oxydes de fer à savoir : l'oxyde de Fe(II) FeO « oxyde ferreux »; l'oxyde de Fe(III) Fe₂O₃ « oxyde ferrique » et l'oxyde de Fe(II,III) Fe₃O₄ « oxyde magnétique ».

Dans les eaux de surface on le trouve généralement sous forme de sels contenant du Fe(III) lorsque le pH est supérieur à 7. La plupart de ces sels sont insolubles et sont précipités ou adsorbés sur différentes surfaces. Par conséquent, la concentration de fer dans les eaux bien aérées est rarement élevée. En milieu réducteur, comme dans certaines eaux souterraines, certains lacs ou réservoirs, et en l'absence de sulfure et de carbonate, on peut trouver du Fe(II) soluble en concentration élevée [2]. La présence du fer dans des sources naturelles d'approvisionnement en eau est attribuable à la décomposition de roches et de minéraux, aux eaux acides de drainage des mines [3], aux eaux de lessivage de décharges contrôlées [4], aux effluents d'égouts [5] ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer [3].

Le fer dissous existe généralement dans plusieurs types d'eaux de surface, dans les eaux de mer. sa concentration varie entre 1,4 et 4,2 µM [6], dans les rivières entre 0,3 et 2,4 µM [7] et dans les eaux souterraines ses concentrations s'étendent de 0 à 50 mg/L [8]. Des données provenant d'un nombre limité de stations d'eau potable au Canada montrent que la concentration de fer dans l'eau potable est ordinairement inférieure à 1mg/L et est souvent de moins de 0,3 mg/L [2].

Le fer trouvé en suspension dans l'atmosphère (y compris les gouttelettes de nuages, de pluie ou de brouillard) y est entraîné avec les émissions des installations de l'industrie du fer. Sa concentration maximale atteignait 200 µM dans l'eau de brouillard [9].

Une étude canadienne datée de 1982 sur la présence du fer dans l'air dans la région de l'Ontario a montré une concentration moyenne dans l'air variant entre 0,110 et 0,091 µg/m³ [10].

En plus de sa capacité à délimiter les processus de transfert chimiques et physiques, le fer est également un micronutriment essentiel et peut limiter le développement du phytoplancton dans la zone euphotique des eaux de surface. *Martin et al* ont proposé que le fer soit l'élément nutritif limitant dans certaines régions océaniques isolées où les seules sources de fer jusqu'à la surface de l'océan proviennent des dépôts éoliens ou de la remontée d'eaux souterraines enrichies en fer [11–14]. C'est également un nutriment essentiel dans le traitement biologiques aérobies des eaux usées [15].

Dans l'eau, Le fer est présent sous diverses formes allant des espèces solubles aux espèces colloïdales et particulières. La plus grande partie du fer présent dans les eaux naturelles se présente sous la forme solide (majoritairement du Fe(III)) qui est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes ou des oxydes de fer amorphes qui jouent un rôle important dans le cycle naturel du fer [16].

I.2. Propriétés des espèces de fer

I.2.1. Solubilité

En milieu oxygène, le Fe(III) est l'état d'oxydation thermodynamiquement le plus stable mais possède une très faible solubilité [17]. Le Fe(II) est beaucoup plus soluble mais est très rapidement oxydé dans l'environnement. Le Fe(II) a pu être détecté dans les eaux de surface et dans les zones de résurgence, avec des concentrations représentant jusqu'à la moitié du fer total dissous [18-19].

I.2.2. Spéciation chimique

Une manière d'aborder la spéciation du fer dans l'eau se base sur des caractères chimiques. Deux approches complémentaires sont possibles: l'approche redox et l'approche organique/inorganique.

I.2.2.1. Spéciation redox

Cette spéciation prend en compte le degré d'oxydation du fer dans l'eau. Celui-ci peut revêtir deux états d'oxydation : +(II) et +(III).

Le passage entre les deux formes est possible par divers mécanismes [20]:

- le Fe(III) peut être réduit en Fe(II) par photochimie en surface par les irradiations UV (réduction photochimique)
- par bio-réduction à la surface cellulaire des organismes (réduction enzymatique)
- encore par réduction chimique.
- par réduction microbienne dans des environnements réducteurs (e.g. sédiments et bassins anoxiques, pelotes fécales).

- En retour, les formes Fe(II) sont rapidement oxydées par l'oxygène ou par d'autres oxydants présents naturellement dans l'eau, telle que l'eau oxygénée H_2O_2 , les radicaux superoxydes $O_2^{\cdot-}$, ou les radicaux hydroxyle $\bullet OH$ [21–23].

I.2.2.2. Spéciation organique-inorganique

Le fer possède aussi une spéciation organique-inorganique. On désigne généralement les stocks inorganiques et organiques respectivement par les notations « Fe' » et « FeL ».

Dans la fraction particulaire, l'élément peut être sous forme inorganique, soit inclus dans des réseaux cristallins, tels que les aluminosilicates, les silicates et les hydroxydes de fer, ou soit adsorbé à la surface de particules litho géniques.

Il peut également revêtir des formes organiques, en étant incorporé au sein de cellules vivantes ou en étant adsorbé à la surface de particules biogéniques détritiques.

Dans la fraction colloïdale, le fer peut se présenter sous forme d'oxyhydroxydes colloïdaux inorganiques, notamment dans les eaux de surface côtières [24] ou dans « les plumes hydrothermales » [25-26]. Cependant, ces colloïdes inorganiques de fer sont physiquement associés à des colloïdes organiques [27].

Enfin, dans la fraction réellement dissoute, une partie du fer est complexée par des ligands inorganiques et se retrouve sous forme d'espèces hydrolysées [17], [28]. Pour le Fe(III), les espèces prédominantes sont : $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$ et Fe(III) (respectivement à 91,8 %, 4,5 %, 3,7 % et <1%). Pour le Fe(II), les espèces hydrolysées sont : $Fe(H_2O)_6^{2+}$, $FeCO_3$, $FeOH^+$ (respectivement à 76 %, 23 % et 1 %). Toutefois, la majorité du fer dissous est complexée par des ligands organiques. Des mesures électrochimiques ont en effet montré que 95 à 99 % de la complexation du fer est de nature organique [29–32]. Cependant, avec ces méthodes électrochimiques, l'identité chimique exacte de ces molécules organiques n'est pas connue.

Il existe une variété de molécules capables de complexer le fer, notamment ces molécules d'origine terrestre tels que les acides humiques et fulviques [33]. L'acide domoïque, produit par *Pseudo-nitzschia australis* (diatomée), est également un complexant naturel du fer [34], [35]. Des protéines capables de lier le fer ont été isolées et identifiées chez *Mytilisedulis* [36]. Les études électrochimiques, basées sur l'affinité des ligands avec le fer, ont mis en évidence deux types de ligands : les « plus forts » et les « moins forts » [29]. Des comparaisons avec d'autres ligands modèles montrent que les sidérophores et les porphyrines possèdent des constantes de complexation proches des constantes déterminées pour les ligands naturels [30], [37].

Les sidérophores sont des ligands organiques synthétisés et sécrétés par les bactéries [38]. Leur rôle est de chélater le fer dans l'eau de mer et de le rendre ainsi disponible pour les bactéries qui disposent de récepteurs spécifiques pour récupérer le complexe sidérophore-fer. Ces derniers ligands sont relativement bien étudiés [39–44].

I.3. Réactivité du fer dans l'environnement

La réactivité du fer dans l'environnement est complexe et diversifiée. En effet, elle dépend de la phase impliquée soluble ou insoluble, de la nature du polluant et des conditions environnementales. Cette réactivité englobe l'oxydo-réduction, la complexation et l'adsorption dans le cas de la phase hétérogène.

Dans la littérature de nombreuses études de l'adsorption des composés organiques par les oxydes de Fer ont été réalisés [45-48]. Ces auteurs ont montré que l'adsorption peut avoir deux natures différentes physique ou chimique. Dans le premier cas, le phénomène dépend du pH et de la taille de la molécule alors que dans le second cas la complexation semble gouverner l'adsorption chimique. Une adsorption du ligand à la surface de l'oxyde affaiblit les liaisons Fe-O des atomes voisins et conduit au détachement du complexe Fe(III). La réaction générale de dissolution du ligand peut être consignée comme suit :



Des propriétés oxydoréductrices des espèces monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ont été mise en évidence en phase homogène, à l'obscurité et à température ambiante. *Mazellier et bolte* ont montré que lors de la dissolution des sels ferriques dans une solution contenant le 2,6-diméthylphénol, un processus redox a lieu à l'obscurité et à température ambiante. *Auger et al* ont également mis en évidence l'oxydation du 2,4,6-triméthylphénol par ces espèces et ont pu identifier deux produits d'oxydation [16].

De plus, la présence du fer sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ peut augmenter le taux d'oxydation de certains produits chimiques tels que le S(IV) en S(VI) dans les réactions catalytiques en chaîne [49].

D'autre part, les ions Fe(II) et Fe(III) pouvant être facilement complexé avec l'eau, l'ammoniac, le sulfate et certains composés organiques, le Fe(III) est coordonné en octaèdre par O^{2-} , OH^- ou H_2O . Une étude sur la coordination du Fe(III) dans les oxydes, les hydroxydes et les espèces aqueuses montre que le Fe(III) dans des environnements d'oxydes acides, y compris des solutions aqueuses, est coordonné de manière octaédrique (*Figure I.1*) [50].

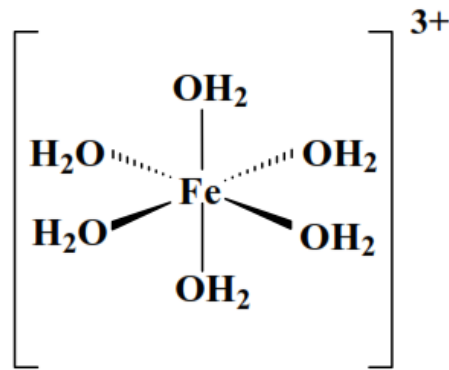


Figure I.1. Structure octaédrique du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

La matière organique (MO) est connue pour jouer un rôle important dans la chimie des polluants puisqu'elle a la capacité de former des complexes avec les métaux. Les métaux peuvent être complexés par les sites carboxyliques (groupements contribuant à la majorité des sites de complexation), azotés et sulfurés. La capacité totale de fixation des ions métalliques par la MO dans les eaux a été estimée entre 200 et 600 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ [51]. Pour mieux appréhender les mécanismes de la complexation des métaux par la matière organique, il est nécessaire, d'une part, de pouvoir la caractériser et la quantifier et, d'autre part, de connaître précisément la nature des ligands (sites carboxyliques, protéines, etc.) impliqués dans ce type de réactions. La **figure I.2** schématise les réactions d'association/complexation/adsorption d'un métal vis-à-vis des constituants dissous et particulaires présents dans la colonne d'eau ainsi que les réactions d'échanges avec les sédiments.

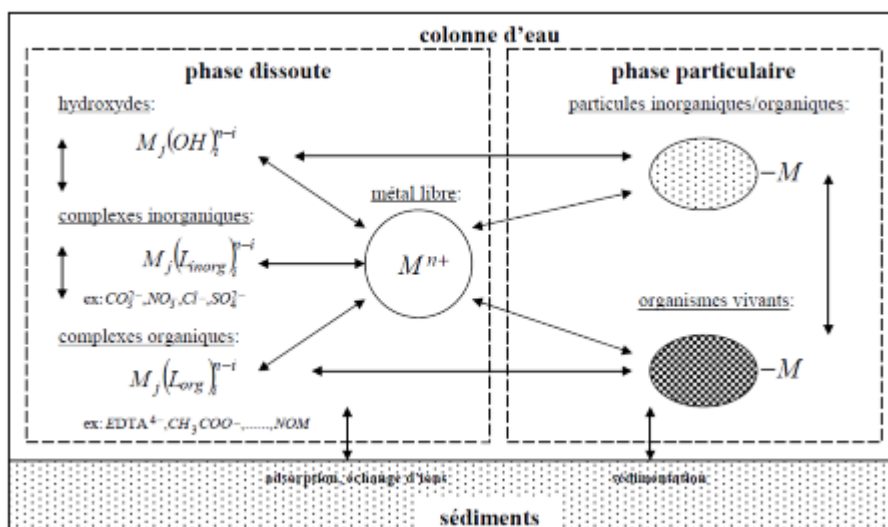


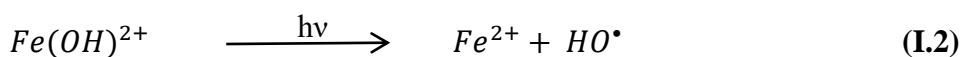
Figure I.2. Réactions d'échanges du métal M avec les constituants organiques et inorganiques du milieu [52]

I.4. Photoréactivité des espèces de fer

En plus de ses propriétés connues comme l'oxydoréduction, la précipitation et la complexation, le fer est également photosensible quelque soit sa forme (un oxy(hydroxy), aqua complexe ou complexe organique). En présence de la lumière, ce dernier subit des réactions de photo-oxydoréduction et génère des espèces radicalaires capables d'oxyder des polluants présents dans l'eau [53].

Dans sa forme solide, les oxyhydroxydes de Fe(III) absorbent la lumière jusqu'à 600 nm. La plupart d'entre eux ont des propriétés de semi-conducteur et peuvent ensuite se comporter comme les photocatalyseurs avec recombinaison très efficaces de trous positifs-électrons [16]. L'activité photocatalytique de ces derniers est initiée lorsqu'ils absorbent des photons d'énergie égale ou supérieure à leur bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (BV), qui est remplie, à la bande de conduction (BC). Il en résulte la création de paires électron (e^-) / trou positif (h^+) ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé [54].

Dans le milieu aqueux, plusieurs auteurs ont montré que les ions ferriques, soumis à une lumière UV, étaient capables d'oxyder des composés organiques par les $\bullet\text{OH}$ générés par un transfert de charge entre le métal et le ligand. La photochimie de ces espèces dépend de la longueur d'onde d'irradiation et du pH. Parmi les espèces du Fe(III) présentes en solution aqueuse, l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, abrégée $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (présente entre le $2,5 < \text{pH} < 5$), apparaît comme étant la plus photo active en terme de formation de radicaux hydroxyle selon la réaction :



Le complexe monomère $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ est considéré aussi comme espèce photo-actives en terme de formation des radicaux hydroxyle. Les autres espèces de Fe(III) (Fe^{3+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) sont également des sources de radicaux sous irradiation mais leurs rendements quantiques sont beaucoup moins élevés pour une même longueur d'onde. Le **tableau I.1** regroupe les rendements quantiques de formation de $\bullet\text{OH}$ de différentes espèces de Fer(III).

Tableau I.1. Rendement quantique de formation de radicaux hydroxyle par différentes espèces de Fe(III).

Espèce	$\lambda_{irr}(nm)$	Φ_{OH}	Références
Fe ³⁺	254	0,065	[55]
	<300	≈ 0,05	
Fe(OH) ²⁺	280	0,31	[56]
	300	0,19	
	313	0,14	
	370	0,065	
Fe(OH) ₂ ⁺	280	0,30	[56]
	360	0,071	
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	350	0,007	[55]

Pour les complexes organiques de Fe(III) leur photochimie va dépendre du type du ligand engagé dans la complexation. La partie qui suit traitera en détail la spéciation et le comportement photochimique des complexes organiques de Fe(III)

I.5. Complexes organiques de Fe(III)

Vu la diversité des complexes organiques de Fe(III) trouvés dans l'environnement qui sont tributaires des ligands organiques présents dans les milieux aquatiques d'origine naturelle et provenant d'une pollution organique, nous avons pu les classer en trois types de complexes à savoir les complexes acides (poly)carboxylates de Fe(III), les complexes acides amino(poly)carboxylates de Fe(III) et complexes acides (poly)phosphonique de Fe(III).

I.5.1. Complexes Fe(III)-polycarboxylate

Les propriétés de l'acide organique impliqué et le pH ont un rôle important à jouer sur la complexation. En effet ces acides par la nature du ligand peuvent donner un complexe dont la stabilité va du plus faible (paire d'ions) au plus fort (chélate).

✓ *Acide polycarboxylique*

Ce sont des constituants courants des précipitations, du brouillard et des eaux de surface et des solutions de sol [57–60]. Ils ont été trouvés dans l'eau de pluie [61–63], neige et glace [64], sur les particules d'aérosols [65–67] et en phase gazeuse [68–71].

Les polycarboxylates, possèdent plus d'un groupe fonctionnel carboxylate, comme le citrate, le malonate et l'oxalate.

✓ *Complexe correspondant*

De nombreuses références bibliographiques indiquent que les carboxylates peuvent former des complexes forts avec le Fe(III) [49] comme l'oxalate [72], le citrate [73], le malonate [74], pyruvate et tartrate [75].

✓ *Activité photochimique*

Depuis de nombreuses années, la photooxydation des acides (poly)carboxyliques en présence de Fe(III) a été étudiée en terme d'efficacité photochimique par différents auteurs, comme le Fe(III)-oxalate [76], le Fe(III)-citrate [73], Fe(III)-pyruvate [75]. Ces complexes ont montré une photoréactivité très importante et efficace pour la dégradation des polluants.

D'après les résultats obtenus par **Rodriguez et al (2008)** [77], la formation des complexes de Fe(III) et leur photoréactivité dépend de la structure moléculaire de l'acide carboxylique associé. A travers cette étude certaines règles ont été établies:

1. Les acides carboxyliques avec un groupe HO dans leur molécule (hydroxyle ou carboxyle) en position α par rapport à un groupe acide carboxylique (cas des acides oxalique, citrique, malique et tartrique) forment des complexes de ferricarboxylate qui absorbent le rayonnement UVA.
2. Les acides carboxyliques avec un groupe HO en position β par rapport à un groupe acide carboxylique (cas de l'acide malonique) forment des complexes de ferricarboxylate qui n'absorbent pas le rayonnement UVA.
3. Les acides carboxyliques qui ne respectent pas les conditions 1 ou 2 ne forment pas de complexes de ferricarboxylate (cas des acides maléique, muconique et succinique).

L'existence d'un complexe ferrique avec un acide polycarboxylique était indiquée par un changement spectral, car une bande ou un épaulement proche de 350 nm apparaissait en présence des acides comme le tartrique, citrique, malique ou lactique. Par contre les spectres correspondant aux autres acides (tricarballoylique et succinique) indiquent une complexation très faible ou presque nulle de ces acides par le Fe(III) [78] (**Figure I.3**).

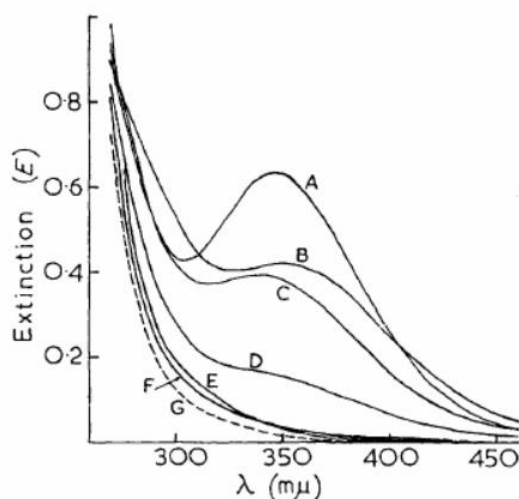


Figure I.3. Spectre UV-Visible de quelque complexe organique de Fe(III)
A- acide tartarique, B- acide citrique, C- acide malique, D- acide lactique, E- acide tricarballoylique, F- acide succinique [78].

L'absorption de la lumière par ces complexes va conduire à la formation d'espèces radicalaires qui vont être capables d'attaquer et de dégrader d'autres composés chimiques présents dans le milieu. Cependant seuls les complexes ayant une absorption qui s'étend jusqu'au domaine du visible qui pourront subir un mécanisme de photooxydoréduction par un transfert de charge entre le ligand et le métal.

Faust et Zepp (1993) [79] ont proposé un processus de dégradation global des complexes organiques de Fe(III) (**Figure I.4**). Sous irradiation, l'oxydoréduction de polycarboxylates de Fe(III) se produit globalement à partir d'un processus photochimique intramoléculaire. Ce processus passe en premier lieu par la formation du Fe(II) et des radicaux libres oxalate (ox^{\bullet}), citrate ($\text{cit}^{2-\bullet}$) et malonate (mal^{\bullet}). Plusieurs processus concurrents peuvent influencer sur le devenir du radical polycarboxylate :

- (i) la réduction du complexe Fe(III)polycarboxylate,
- (ii) réaction avec O_2 pour former $\text{O}_2^{\bullet-} / \text{HO}_2^{\bullet}$ qui forme à son tour le peroxyde d'hydrogène.

La photoformation simultanée et rapide de Fe(II) et de H_2O_2 pourrait représenter une source importante de radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), par la réaction de Fenton entre Fe(II) et H_2O_2

D'après le schéma proposé, on peut dire que le cycle photochimique (Fe(III)/Fe(II)) va jouer un rôle très important dans l'environnement. Il représente une source non négligeable de CO_2 , O_2 et H_2O_2 .

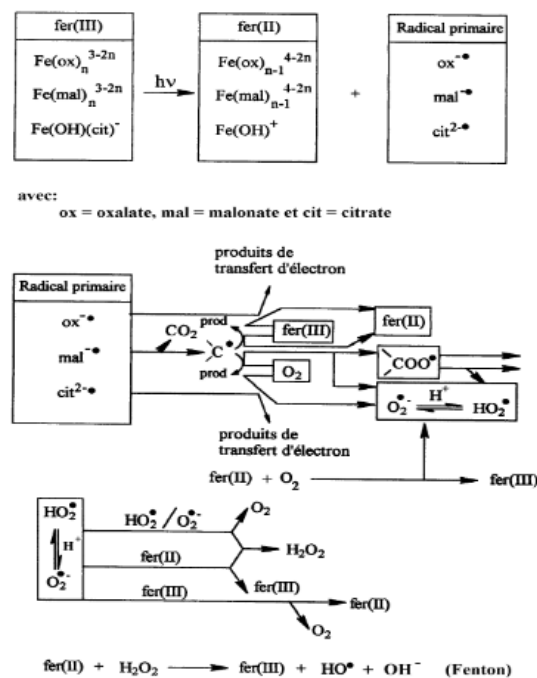


Figure I.4. Photolyse des complexes Fe(III)-polycarboxylates [79].

La génération de ces espèces photoactives est primordiale pour la compréhension du mécanisme puisque plusieurs espèces sont générées ayant chacune un comportement spécifique vis-à-vis du polluant rencontré. Nous présenterons pour chaque complexe sa spéciation en fonction du pH étant donné que les intervalles de concentrations sont dans la majorité des cas du même ordre de grandeur. Nous avons classé les complexes selon la structure du ligand (acide carboxylique).

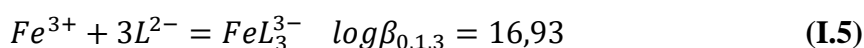
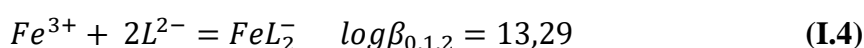
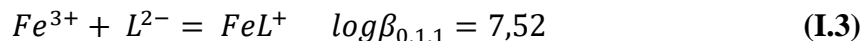
I.5.1.1. Complexe Fe(III)-malonate

L'acide malonique possède une forte capacité de complexation avec le Fe(III) avec la possibilité de former des complexes mono-, di- et tri-malonate avec Fe(III) comme le rapport *salvado et al (1989)* [74].

✓ Spéciation du complexe Fe(III)-malonate.

La spéciation du complexe gouverne la prédominance des espèces actives lors de sa photolyse et par conséquent influe sur l'efficacité du processus photocatalytique.

D'après les résultats obtenus par *salvado et al (1989)*[74] aucune espèce polynucléaire ou protonée n'a été détectée pour des concentrations $[\text{Fe(III)}]=2\text{-}6\text{mM}$; $[\text{acide malonique}]=5\text{-}20\text{mM}$ dans une gamme de pH de 1,5 à 5,5. Les espèces du complexe formé sont représentées par les équations :



Le diagramme de spéciation du complexe en fonction du pH proposé par le même auteur est présenté sur la *figure I.5*. Leurs résultats montrent qu'à $\text{pH} > 5,5$ une précipitation des hydroxydes ferrique a été observée.

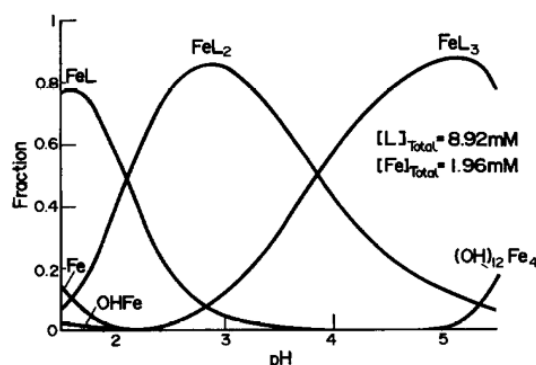


Figure I.5. Diagramme de distribution des espèces du complexe Fe(III)-malonate en fonction du pH [74].

Ces auteurs ont aussi proposé la structure des différentes espèces du complexe Fe(III)-malonate (FeL , FeL_2 , FeL_3), en tenant compte des complexes de Fe(III) qui ont généralement une géométrie de coordination octaédrique. (**Figure I.6**).

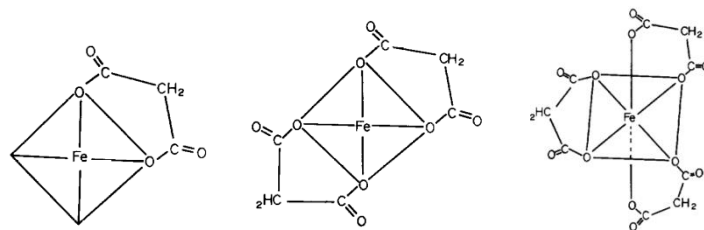


Figure I.6. Structure proposé des différentes espèces du complexe Fe(III)-malonate [74]

✓ Comportement du complexe Fe(III)-malonate en présence de lumière

La photolyse du complexe Fe(III)-malonate génère un radical oxydant $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ qui réoxyde le Fe(II) photogénéré, sans formation de H_2O_2 et $\bullet\text{OH}$ [80].

Le mécanisme de la photolyse proposé par **Wang et al (2010)**[81] est présenté dans la **figure I.7**.

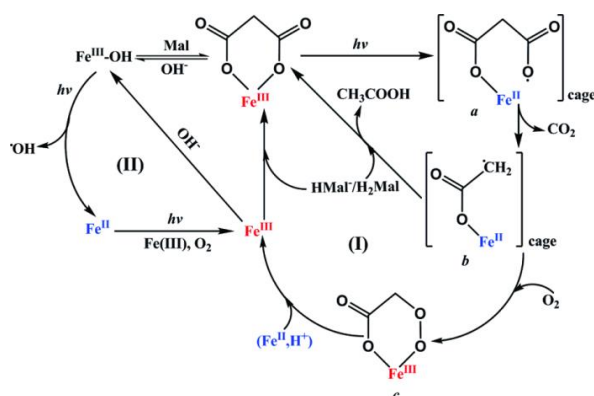


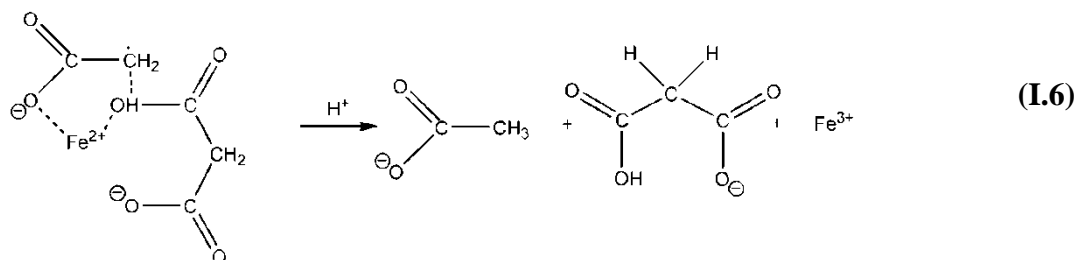
Figure I.7. Mécanisme de photolyse du complexe Fe(III)-malonate [81]

Sous irradiation, le complexe Fe(III)-malonate passe à un état électroniquement excité suivi de deux réactions compétitives: (1) retour à l'état fondamental; (2) Procédé LMCT avec formation de Fe(II) et d'un radical carboxylate dans une cage de solvant (espèce a).

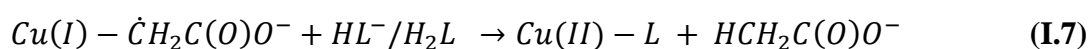
Le radical $\bullet\text{OOCCH}_2\text{COO}^-$ subit une décarboxylation pour donner un complexe radical Fe(II)/ $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ (espèce b). Le radical $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ a été détecté par la technologie de piégeage ESR, prouvant que le processus commun LMCT du complexe irradié a effectivement en lieu. Cependant, il semble difficile pour le Fe(II) de diffuser hors de la cage de solvant puisque la réoxydation de Fe(II) par le radical $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ se produit.

Wang et al. (2010) [81] ont expliqué le faible rendement quantique du Fe(II) (0,0022 par le mécanisme de désactivation) qui implique le complexe radical qui en présence du ligand libre

malonate réoxyde le Fe(II) en produisant l'acétate. Le suivi de cet intermédiaire a confirmé cette voie réactionnelle (I.6) [82].



Ce mécanisme d'extinction est similaire à celui proposé dans les systèmes Cu(II)-malonate, où *Wu et al (2000)* [83] ont montré que les espèces d'acide malonique non complexées affectent la photoformation du Cu(I) (rendement quantique faible) selon la réaction :



(L= OOCCH₂COOH)

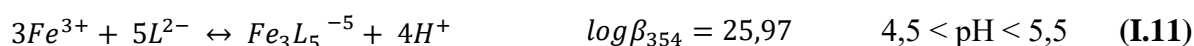
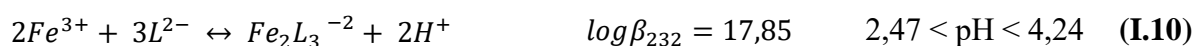
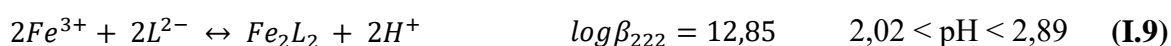
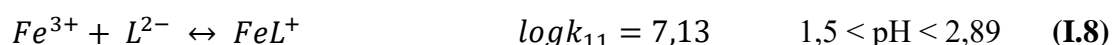
I.5.1.2. Complexe Fe(III)-malate

L'acide malique s'est révélé être un ligand important pour la complexation du Fe(III) dans l'eau de mer naturelle, ce qui entraîne la solubilisation du fer et par conséquent, sa biodisponibilité.

Hamada et al (2005) [84] ont prouvé que le malate en tant que ligand chélatant a maintenu les ions Fe(III) en solution dans toute la gamme de pH de 2,5 à 11,5. Autrement dit le malate a solubilisé les ions Fe(III).

✓ Spéciation du complexe Fe(III)-malate.

La spéciation du complexe Fe(III)-malate dépend des concentrations du Fe(III) et de l'acide malique, *Timberlake et al (1964)* [85] ont montré que dans la gamme de concentration [Fe(III)]= 5×10⁻⁴M et [acide]=0,01M, des complexes polynucléaires (dimères et trimères) de Fe(III) ont été détectés. Les équations (I.8-I.11) explicitent des espèces formées et leurs constantes de stabilité :



Par contre à des concentrations de Fe(III) inférieures à celles proposé par *Timberlake et al (1964)* ($[Fe(III)]=4 \times 10^{-5} M$), *Vucosav et al (2010)* [86] ont trouvé que seulement les monomères sont formés et donnent les constantes de formation suivantes :

Tableau I.2. Constantes de stabilité du complexe Fe(III)-malate [86].

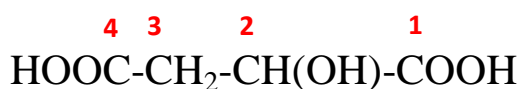
Complexe	Constante de stabilité
Fe(malate)	12,66
Fe(malate) ₂	15,21

✓ *Comportement du complexe Fe(III)-malate en présence de lumière*

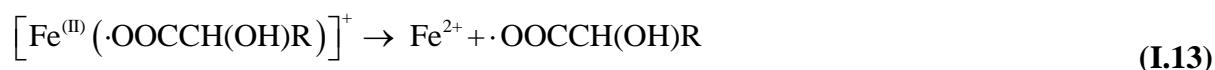
Le complexe Fe(III)-malate peut subir un transfert de charge sur deux sites différents: le groupe carboxylate ou le groupe hydroxyle déprotoné. En effet, *Weller et al (2013)* [82] ont rapporté les différents mécanismes de la photolyse de ce complexe.

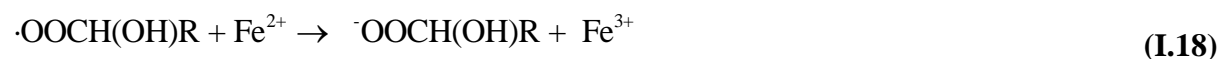
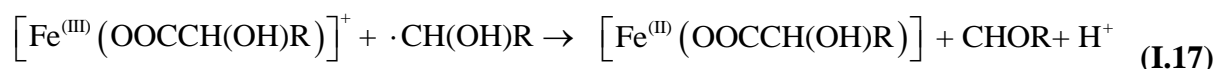
Cependant *Hamada et al (2005)* [84] ainsi que *Mentasi (1979)* [87] ont montré qu'en complexant le Fe(III) à l'un des deux groupes carboxyle, la liaison entre l'oxygène et le proton du groupe hydroxyle en position α est rompue et le proton peut être séparé. L'oxygène est alors disponible pour la complexation du fer. La déprotonation du second groupe carboxyle n'a lieu qu'à des pH plus élevés.

Si aucun fer n'est lié, la protonation du groupe hydroxy se produit rapidement dans les solutions aqueuses [86]. En raison de la coordination tridentée, le transfert d'électrons à partir du malate peut avoir lieu soit par l'un des groupes carboxylate, soit par le groupe hydroxy. Le transfert d'électrons du groupe carboxylate a lieu selon deux possibilités [82].



La première possibilité est le transfert d'électrons dans le groupe carboxylate C1, qui peut être représenté par analogie aux réactions **I.12 – I.18**, où R étant CH_2COO^- . Dans ce cas, le produit organique final serait l'acide 3-oxopropanoïque.

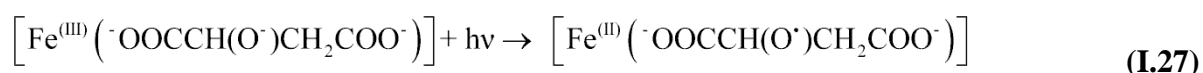




La deuxième possibilité est le transfert d'électrons sur le groupe carboxylate C4. Après décarboxylation, le radical $\cdot \text{CH}_2\text{R}$ est généré ($\text{R} = \cdot \text{OOC}-\text{CH}(\text{OH})$).



Une autre possibilité de transfert d'électrons aurait lieu sur l'oxygène du groupe hydroxy. Cette étape forme un radical alcoxy $\cdot \text{OOCCH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\text{COO}^-$. La stabilisation du radical alcoxy peut être obtenue via la réaction avec l'oxygène, puis $\text{HO}_2\cdot$ sera éliminé, ce qui génère un groupe keto et l'acide oxalacétique.



Alors que le radical alkyle $\cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO}^-$ issu du premier mécanisme est capable de réduire davantage les complexes Fe(III)-malate parents, le radical alcoxy produit dans le troisième mécanisme ne peut provoquer une réduction secondaire de Fe(III) directement.

I.5.1.3. Complexe Fe(III)-glyoxalate

L'acide glyoxalique est un intermédiaire dans de nombreuses réactions biochimiques tel que le cycle du glyoxylate, qui permet aux organismes, comme les bactéries, les champignons [88] et les plantes [89] de convertir les acides gras en hydrates de carbone.

✓ Spéciation du complexe Fe(III)-glyoxalate.

Glebov et al (2011) [90] ont confirmé la formation du complexe Fe(III)-glyoxalate avec une stœchiométrie 1:1 dans les conditions expérimentales suivantes : $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$, [acide

glyoxalique] = $1,5 \times 10^{-3} \text{M}$, pH 3,0. Le Fe(III) forme presque complètement le complexe $[\text{Fe(III)Gly}]^{2+}$. *Smith et al (1975)* [91] ont déterminé les constantes de formation du complexe $\log K_1 = 13,9$ et $\log K_2 = 12,2$.

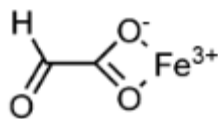
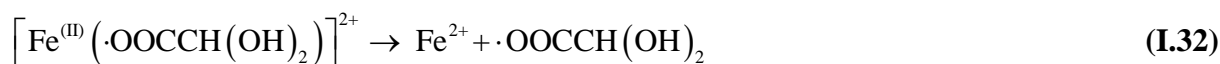


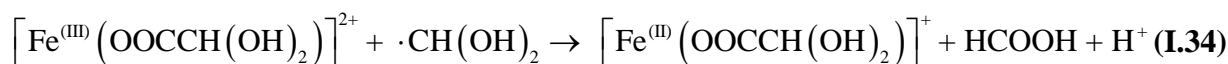
Figure I.8 Structure du complexe Fe(III)- glyoxalate

✓ *Comportement du complexe Fe(III)-glyoxalate en présence de lumière*

Glebov et al. (2011) [90] et *Pozdnyakov et al. (2009a)* [92] ont étudié la photolyse du Fe(III)-glyoxalate avec le flash laser. Similaire à la photochimie du Fe(III)-pyruvate, 2% du complexe photolysé se dissocié en Fe(II) et un radical organique (I.30) et 98% ont formé un complexe radical à vie longue (I.31), suivi de sa décroissance lente (I.31, $k_{I.31} = 2,4 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ [9]).



Après la décarboxylation du radical carboxyle primaire, il se forme un radical formyle hydraté (I.33) qui peut réduire davantage le complexe dans la solution et peut ainsi générer un rendement quantique supérieur à l'unité et conduire à la génération d'acide formique (I.34). La constante de vitesse a été estimée à $k_{I.33} \sim 5 \times 10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [92].



Le faible rendement quantique de formation de Fe(II) en présence d'oxygène dissous ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 0,50$) par rapport au rendement obtenu en absence d'oxygène ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 1,18$) [82] suggère également la réaction du radical $\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$ avec l'oxygène ($k_{I.35} = 4,5 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) suivie par l'élimination de $\text{HO}_2\cdot$ ($k_{I.36} = 1 \times 10^6 \text{s}^{-1}$) [93].



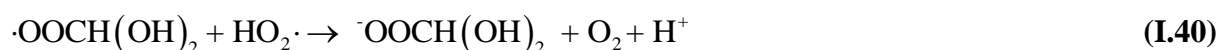
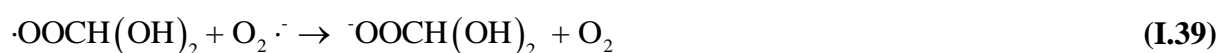
La réaction directe du complexe radical avec O₂ a également été rapportée ($k_{I.37} = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [90]):



La réaction avec l'oxygène est en concurrence avec la réaction de recombinaison qui donne de l'acide formique et du formaldéhyde hydraté ($k_{I.38} = 4,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [94]):



Selon *Zhang et al. (2009)* [16], le piégeage des radicaux O₂⁻•/HO₂• par réaction avec les radicaux peroxy aura lieu selon les réactions I.39 et I.40.



I.5.1.4. Complexe Fe(III)-sulfosalicylate

L'acide sulfosalicylique est connu depuis longtemps comme réactif d'analyse du fer, donnant des couleurs caractéristiques aux solutions de Fe(III), apparemment en raison de la formation de complexes. Les variations de couleur, allant du violet au rouge foncé ou au rose foncé dans les solutions acides au jaune alcalin, suggère que plusieurs complexes peuvent être impliqués [95].

Dans la molécule d'acide 5-sulfosalicylique, les groupes carboxyliques et hydroxyliques sont liés à un cycle benzénique. Ce fait apporte des caractéristiques différentes à l'acide 5-sulfosalicylique par rapport aux ligands précédemment étudiés, à savoir l'augmentation de la rigidité du cycle chélatant ainsi que du caractère acide du groupe hydroxylique [96].

✓ Spéciation du complexe Fe(III)-sulfosalicylique

Salvado et al (1990) [96] ont montré que l'acide 5-sulfosalicylique forme des complexes stables avec le Fe(III). En effet, les constantes de stabilité des différentes espèces trouvées dans leurs conditions expérimentales confirment ce fait. (*tableau I.3*)

Tableau I.3. Constante de formation des différentes espèces du Fe(III)-sulfosalicylique [96]

Espèce	FeHL	FeL	FeL ₂	FeL ₃	Fe ₂ L ₃
Logβ	19,12	17,05	26,42	32,76	48,41

Le diagramme de distribution des espèces du complexe en fonction du pH est rapporté par *salvado et al (1990)* (*Figure I.9*) et montre la contribution des espèces dans ce complexe.

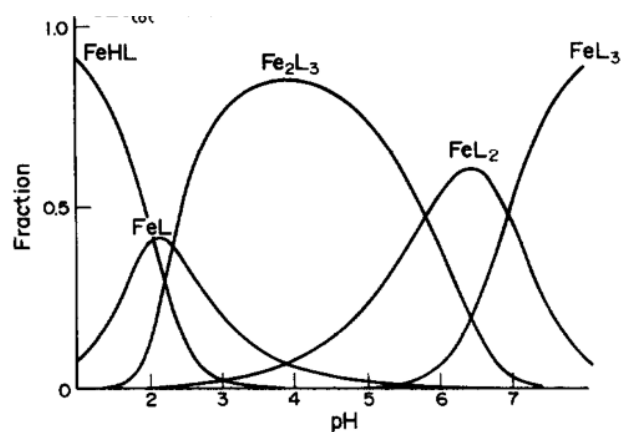


Figure I.9. Diagramme de distribution des espèces du complexe Fe(III)- sulfosalicylique en fonction du pH [96].

✓ *Comportement du complexe Fe(III)- sulfosalicylique en présence de lumière*

I.P. Pozdnyakov et al (2006) [97] ont étudié les propriétés photochimiques du monocomplexe de l'acide 5-sulfosalicylique (SSA) avec le fer ferrique (Fe(III)-SSA) présenté sur la **figure I.10** en présence du ligand libre à pH=3. Les résultats obtenus indiquent que sous irradiation dans les régions UV (308 nm) et visible (530 nm), le complexe Fe(III)-SSA ne présente aucune activité photochimique. Au cours de l'irradiation avec de la lumière dans ces régions aucun changement dans le spectre d'absorption de la solution n'a été observé. Cependant l'irradiation stationnaire (laser excimer XeCl, $\lambda = 308$ nm) des solutions contenant à la fois le complexe et le ligand libre montre une disparition plutôt efficace du complexe Fe(III)-SSA et provoque sa photoréduction. Ce processus est dû au transfert d'électrons du ligand libre à l'état triplet au complexe Fe(III)-SSA. Ce transfert d'électrons s'accompagne d'un transfert d'énergie entre ces espèces ($k = (1,3 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

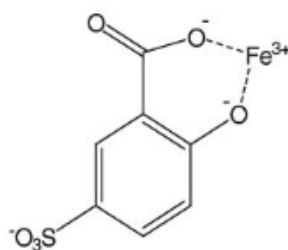


Figure I.10. Structure du complexe Fe(III)-SSA [97].

I.5.2. Les complexes aminopolycarboxylate de Fe(III)

✓ *Acide aminopolycarboxylique*

Les acides aminopolycarboxyliques (AAPC) représentent une classe de composés organiques qui contiennent plus d'un groupe carboxylate, qui agissent comme des liaisons avec un ou

✓ *Spéciation du complexe Fe(III)-EDTA.*

Les différentes espèces du complexe Fe(III)-EDTA dépendent du pH. Dans le domaine du pH compris entre 4,0 et 8,0, Fe(III)-EDTA⁻ et Fe(III)(OH)EDTA²⁻ représentent 100% de l'EDTA mis en solution [53] (*Figure I.11*).

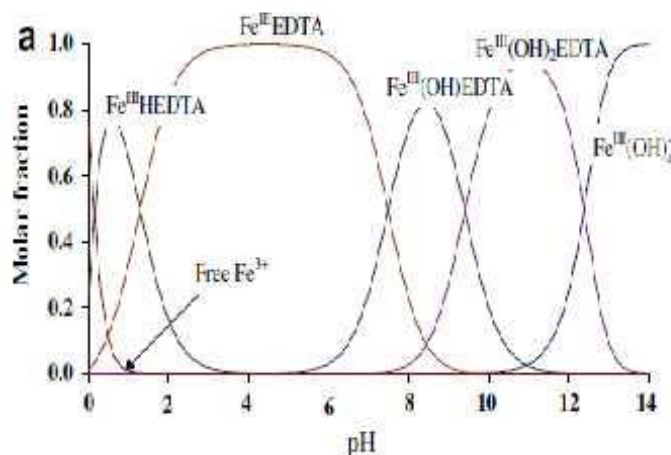
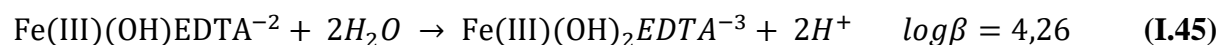
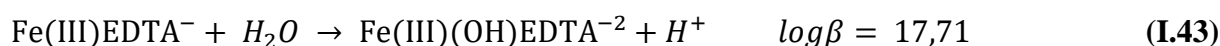
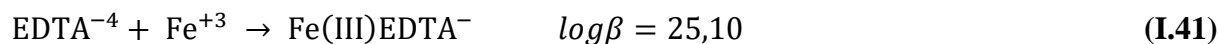


Figure I.11. Diagramme de distribution des espèces du complexe Fe(III)-EDTA en fonction du pH.

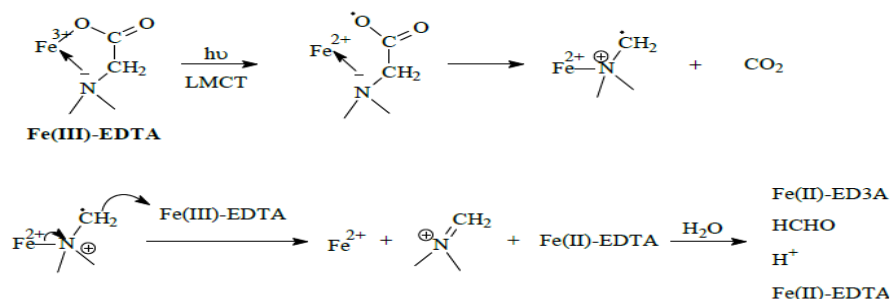
Les espèces du complexe formé sont représentées par les équations :



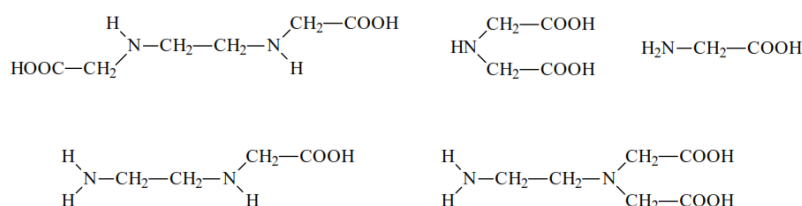
✓ *Comportement du complexe Fe(III)-EDTA en présence de lumière*

Parmi les complexes formés entre l'EDTA et les métaux, le Fe(III)-EDTA est évidemment le plus photosensible [49]. Des recherches en relation ont révélé que la phototransformation du complexe Fe(III)-EDTA dépend fortement de la longueur d'onde d'irradiation et de la valeur du pH de l'environnement. La photodégradation du complexe Fe(III)-EDTA ainsi que les intermédiaires dépendent de manière significative de l'oxygène du milieu [104].

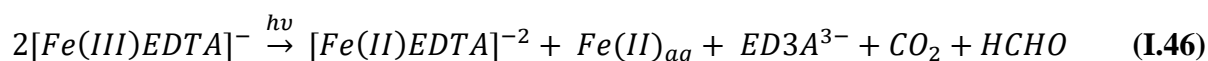
Le mécanisme primaire de dégradation du complexe Fe(III)-EDTA peut se schématiser comme suit [53]:



La dégradation se poursuit par des ruptures successives des liaisons C-N du complexe Fe(II)-ED3A et donne lieu à la formation des photoproduits suivants :



Les produits finaux de la photolyse du complexe Fe(III)-EDTA sont les espèces, Fe(II), CO₂ et HCHO en solution oxygénés et désoxygénés [55], [105]. Par ailleurs la quantification du rendement quantique de formation de ces espèces montre le rapport suivant : $\varphi(\text{Fe(II)})/\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{HCHO}) \approx 02/01/01$ [104]. Une réduction thermique rapide du substrat primaire par la photolyse selon la réaction globale a été rapporté [105]:

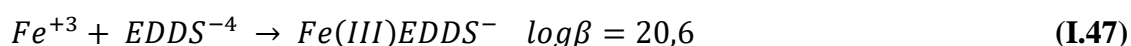


I.5.2.2. Complexe Fe(III)-EDDS

L'acide éthylènediamine-N, N'-disuccinique (EDDS) est un isomère structural de l'EDTA et existe sous la forme de trois stéréoisomères, à savoir [S,S]-EDDS, [R,R]-EDDS et [R,S/S,R]-EDDS [15]. Parmi eux, [S,S]-EDDS est facilement biodégradable. D'autres stéréoisomères de l'EDDS sont non biodégradables [R,R] ou seulement partiellement biodégradables [R,S/S,R] [49]. En conséquence l'isomère [S,S] est généralement le plus utilisé. Il a été signalé comme étant une alternative de l'EDTA pour la sécurité environnementale vue que ce dernier est non biodégradable.

✓ Spéciation du complexe Fe(III)-EDDS.

L'EDDS pourrait former un complexe avec le Fe(III) selon la réaction :



La stœchiométrie du complexe Fe(III)-EDDS est de 1: 1 [15]. La structure du complexe est illustrée sur la *figure I.12*.

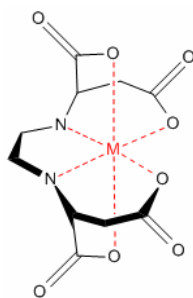


Figure I.12. Structure du complexe Fe(III)-EDDS [103]

Orama et al. (2002)[106] ont étudié la distribution des espèces du complexe en fonction du pH dans la solution avec un rapport de concentration métal-ligand de 1/1. Le diagramme de distribution montre que l'espèce FeL^- était l'espèce dominante entre pH 2-8 (*Figure I.13*). Le domaine de pH approximatif approprié pour l'utilisation d'EDDS en tant qu'agent complexant avec le Fe(III) est compris entre 3 et 9.

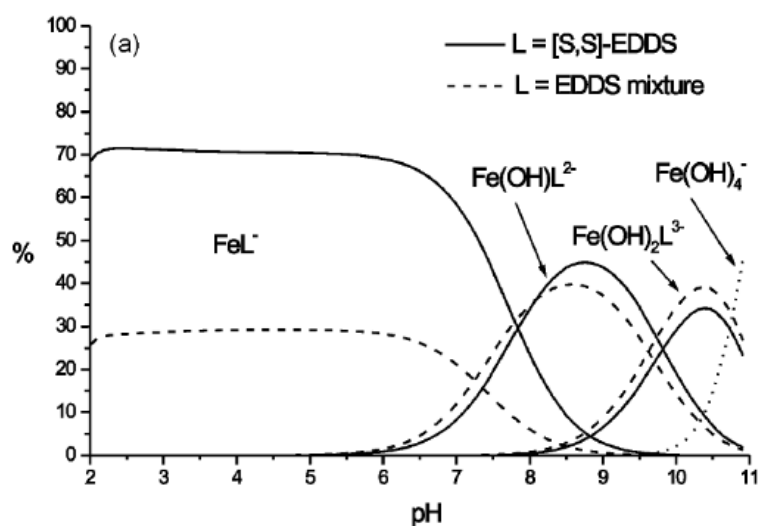


Figure I.13. Diagramme de distribution des espèces du complexe Fe(III)-EDDS en fonction du pH [106].

✓ Comportement du complexe Fe(III)-EDDS en présence de lumière

Zhang (2009) [15] a constaté que sous irradiation à 365nm, le complexe Fe(III)-EDDS était facilement photolysé et que le radical $\bullet OH$ se formait lors de processus photocatalytique selon le schéma réactionnel qu'ils ont proposé. La *figure I.14* illustre ce processus

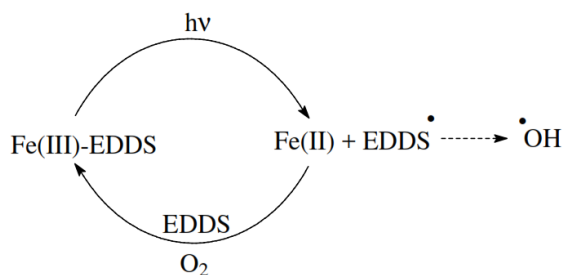


Figure I.14. Le cycle du processus photochimique du complexe Fe(III)-EDDS en présence d'un excès d'EDDS [15].

Les rendements quantiques de formation de $\bullet\text{OH}$ ont été évalués dans différentes conditions expérimentales. Les résultats consignés dans le *tableau I.4* révèlent que le complexe Fe(III)-EDDS est efficace en termes de production de radicaux $\bullet\text{OH}$ à pH neutre. Outre cela, le rendement quantique est plus important à des pH plus élevés allant de 3,0 à 9,0. Ce comportement est tout à fait singulier puisque les autres complexes du fer ont exhibé un effet antonyme.

Tableau I.4. Rendements quantiques de formation de $\bullet\text{OH}$ en fonction du pH [15].

pH	$\Phi_{\bullet\text{OH}}$
3,0	0,0025
4,0	0,0091
5,1	0,019
6,0	0,025
7,0	0,034
8,0	0,051
9,0	0,069

I.6. Efficacité des complexes organique de Fe(III) dans le processus photocatalytique

Comme nous l'avons vu précédemment, la photolyse des complexes organiques de Fe(III) génèrent le Fe(II) et H_2O_2 , paramètres essentiels pour la production de la réaction du Fenton. Les valeurs des rendements quantiques de formation de Fe(II) mettent en évidence la disponibilité de ces complexes à approvisionner le milieu en cet élément. Par ailleurs le peroxyde d'hydrogène généré lors des réactions séquentielles de la photolyse des complexes par le biais des radicaux formés en présence de l'oxygène mérite d'être suivi.

Différents auteurs ont déterminé les rendements quantiques de formation du Fe(II) lors de la photolyse des complexes organiques de Fe(III). Les conditions expérimentales influent sur la grandeur de ce paramètre. En effet la longueur, le pH ainsi que la présence de l'oxygène

compte parmi les plus importants. Le *tableau I.5* relate les rendements quantiques de formation du Fe(II) pour quelques complexes.

Tableau I.5. Rendement quantique de formation du Fe(II) lors de la photolyse de quelque complexe.

Complexe	pH	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	Effet O ₂	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	Longueur d'onde	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	Réf.
Fe-Citrate	2	0,07	Présence	0,27	313	0,16	[53]
	3	0,28					
	4	0,29	Absence	0,093	365	0,27	
	6	0,08					
Fe-Tartrate	2	0,026	Présence	0,23	313	0,24	[75]
	3	0,010					
	4,1	0,005	Absence	0,086	365	0,14	
	5,8	0,005					
Fe-NTA	4	0.21	Présence	0,21	313	0,34	[53]
	6	0,037	Absence	0,15	365	0,21	
Fe-Malonate	3,2	0,0022	Présence	0,0022	300-366	0,0022	[81]
Fe- Oxalate	3,2	0,993			365	0,993	[77]
Fe-Malate	3	0,62	Présence		313	0,85	[82]
					366	0,62	
					405	0,62	
			Absence		313	0,35	
					366	0,43	
					405	0,70	
Fe-EDDS	3	0,18	Présence	0,16	296	0,26	[15]
	4	0,14					
	5	0,04	Absence	0,02	334	0,19	
	6	0,008			365	0,16	
Fe-Pyruvate	2	0,15	Présence	0,31	296	0,36	[75]
	3	0,32					
	4	0,13	Absence	0,040	365	0,31	
	5	0,11					

Parallèlement, plusieurs auteurs ont aussi prouvé la formation du peroxyde d'hydrogène lors de la photolyse des complexes de Fe(III). Sa quantification a été également réalisée en fonction des conditions opératoires. Dans ce cas également l'effet du pH de la longueur d'onde ont été également considérés. Le **tableau 1.6** donne les concentrations de H₂O₂ générées par quelque complexes.

Tableau I.6. Formation de H₂O₂ lors de la photolyse des complexes organique de Fe(III)

Complexe	pH	$\lambda_{\text{excitation}}$	[H ₂ O ₂]	Références
Fe(III)-citrate	6,44	365nm	$4,5 \times 10^{-5}\text{M}$	[51]
Fe(III)-oxalate	2,74	365nm	$1,1 \times 10^{-4}\text{M}$	[51]
Fe(III)-NTA	6,0	365nm	$1 \times 10^{-5}\text{M}$	[53]
Fe(III)-malonate	2,8	365nm	Aucune formation	[80]

I.7. Photodégradation des composés organiques par les complexes organiques de Fe(III)

Ces dernières années, la photochimie des complexes organiques de Fe(III) a été considérée comme une technique prometteuse pour l'élimination des polluants en raison de leurs capacités à générer des radicaux •OH. Bien que thermiquement stables, l'utilisation de ces complexes est recommandée en raison de leur présence dans les systèmes aquatiques naturels. L'efficacité de ce procédé photocatalytique a déjà été observée pour éliminer les composés organiques présents dans l'eau soit en système simple en présence du complexe seul soit en système combiné qui se propose d'activer le complexe en ajoutant des oxydants comme le peroxyde d'hydrogène ou le persulfate.

Nous présentons dans cette partie quelque études menées sur la dégradation des produits pharmaceutiques par les complexes organiques de Fe(III) en système simple et combiné.

I.7.1.Système simple

Y. Chen et al (2011) [107] ont étudié la photodégradation du propranolol induite par le complexe Fe(III)-Citrate en solution aqueuse. Ces auteurs ont montré que la photogénération de •OH sous une lumière solaire simulée a été optimisée pour un pH variant de 3,0 à 9,0. Cette étude a révélé que lors de l'irradiation de mélange de propranolol ($2,0 \cdot 10^{-5}$ M) et Fe(III)-Citrate (avec un rapport de la concentration Fe(III)/citrate 10/50 (10^{-6}M)), Le taux de formation de •OH augmente dans l'ordre du pH 9,0 < 3,0 < 7,0 < 4,0 < 5,0. D'autre part, lors de l'irradiation d'un mélange de Fe(III)-Citrate-propranolol en présence de l'isopropanol 10^{-3} M, la dégradation du propranolol est complètement inhibée. L'isopropanol joue ici le rôle de

piège à radicaux. Le chemin de photodégradation indirecte proposé par ces auteurs est représenté dans la *figure I.15*.

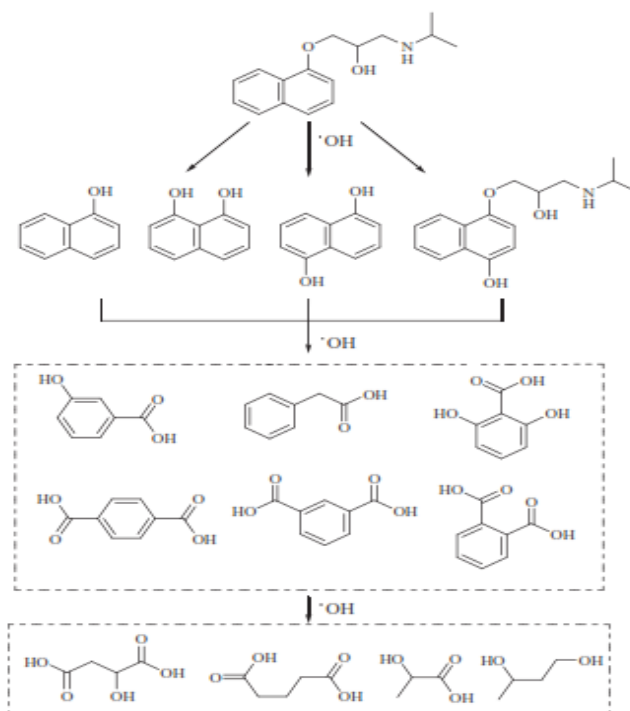


Figure I.15. Mécanisme de dégradation du propranolol en présence du complexe Fe(III)-citrate [107].

Par ailleurs, la présence d'ions métalliques inhibe la photodégradation du propranolol dans l'ordre de $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ à pH 7,0. De plus l'acide humique et l'acide fulvique inhibent nettement la dégradation de propranolol et cette inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de ces acides.

A.P.S. Batista et al (2014) [108] ont étudié la dégradation de la sulfadiazine (STZ) et du sulfathiazole (SDZ) (25mg/l) photoinduite par les ions ferriques (0.6mM). Ils ont évalué l'effet du pH, de la concentration en ions Fe(III) et de l'addition d'acides carboxyliques (oxalate et citrate). Les résultats ont montré que la présence Fe(III)-oxalate a eu un effet positif sur la dégradation de ces antibiotiques par rapport aux complexes Fe(III)-citrate ainsi qu'aux aquacomplexes de Fe(III). En présence du complexe Fe(III)-oxalate une dégradation totale (presque 100%) a été obtenue pour les deux antibiotiques alors qu'elle n'atteint pas plus de 70% en présence des aquacomplexes. Ce fait est également confirmé par le suivi du COT où des abattements de 50% et 70% ont été respectivement obtenus pour STZ et SDZ alors que dans le cas des aquacomplexes le COT ne dépasse pas 39%.

La dégradation des antibiotiques a été améliorée lors de l'irradiation par la lumière solaire en présence du complexe Fe(III)-oxalate.

D.Wan et al (2018)[109] ont étudié la photodégradation de l'amitriptyline ([AMT]= 5 μ M) induite par les complexes Fe(III)-oxalate, Fe(III)-citrate et par le système binaire Fe(III)-citrate-oxalate. Dans les systèmes individuels Fe(III)-oxalate et Fe(III)-citrate, ils ont trouvé que la photodégradation de l'AMT augmentait avec l'augmentation des concentrations des acides carboxyliques. La photodégradation de l'AMT diminue avec l'augmentation du pH de 3,0 à 8,0 dans le système Fe(III)-oxalate cependant dans le système Fe(III)-citrate, le pH optimal est égal à 5,0 dans la même plage de pH.

Pour le système Fe(III)-citrate-oxalate la photodégradation de l'AMT diminuait avec l'augmentation du pH, indiquant l'effet combiné de l'oxalate et le citrate sur la photoréactivité. Néanmoins, l'addition d'oxalate au système de Fe(III)-citrate et le citrate au système Fe(III)-oxalate a nettement accéléré la photodégradation et a présenté un fort effet synergique à un pH presque neutre.

Le système binaire Fe(III)-carboxylate présentait une excellente photoréactivité où une élimination de l'AMT pouvant atteindre 90% après 30 minutes à pH 6,0 avec un rapport Fe(III)-citrate-oxalate de 10: 150: 500 (μ M). Pour ce rapport de concentrations, les constantes de vitesse de la photodégradation de l'AMT augmentaient de 0,033 min^{-1} dans le système Fe(III)-citrate à 0,035 min^{-1} dans le système Fe(III)-oxalate à 0,120 min^{-1} dans le système Fe(III)-citrate-oxalate quand le pH est voisin de 6,0. L'addition d'isopropanol (100mM) a inhibé totalement la photodégradation de l'AMT, indiquant que les $\cdot\text{OH}$ était la principale espèce réactive dans le système Fe(III)-Cit-Ox. Un mécanisme de dégradation de l'AMT a été proposé (**Figure I.16**).

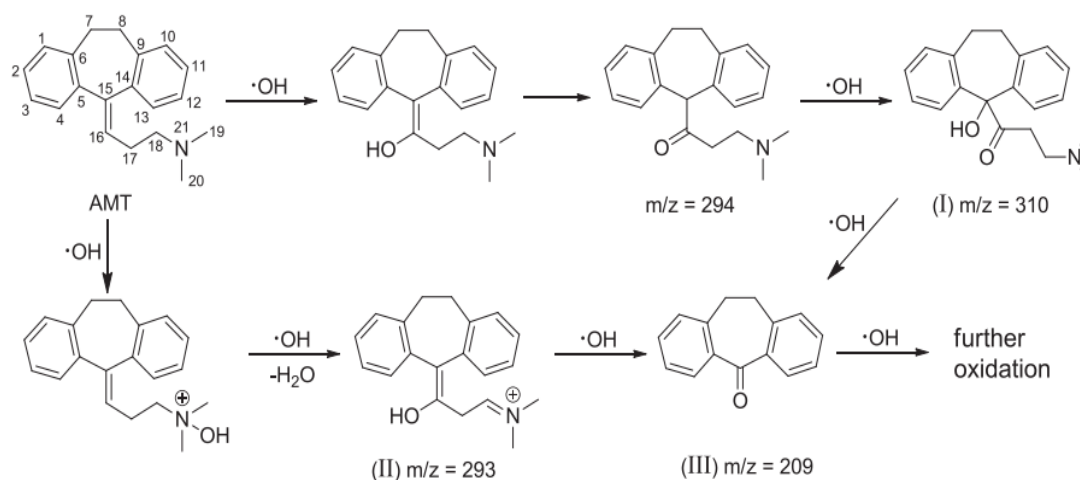


Figure I.16. Mécanisme de dégradation de l'AMT dans le système binaire Fe(III)-citrate-oxalate [109].

I.7.2. Système combiné

S.-P. Sun et al (2013)[110] ont étudié la cinétique et le mécanisme de dégradation de la carbamazépine ($6,35 \times 10^{-5} \text{M}$) dans une plage de pH initial de 5,0 à 9,0 par un processus de Fenton modifié utilisant le complexe ferrique-nitrilotriacétate (Fe(III)-NTA). Les résultats obtenus indiquent que la cinétique de dégradation de la CBZ par Fe(III)-NTA/H₂O₂ peut être décrite par pseudo-premier ordre. La valeur de k_{app} augmente avec l'augmentation du pH de 5,0 à 9,0 en raison de la forte dépendance des complexes Fe(III)-NTA vis-à-vis du pH; l'espèce Fe(III)-NTA(OH)₂²⁻ était l'espèce la plus active pour produire les radicaux •OH.

Une dégradation totale est obtenue pour le système Fe(III)-NTA/H₂O₂ ([Fe(III)] = $1 \times 10^{-4} \text{M}$, H₂O₂/Fe(III) = 155/1, NTA/Fe(III) = 3:1, pH= 7) au bout de 180min, par contre pour les systèmes Fe(III)-NTA, NTA/H₂O₂ et Fe(III)/H₂O₂ aucune dégradation n'a été observée. La dépendance en température de la dégradation de la CBZ par Fe(III)-NTA/H₂O₂ a été exprimé en terme d'énergie d'activation dont la valeur est de 76,16 kJ mol⁻¹.

L'étude mécanistique entreprise dans cette étude a révélé la présence de dix intermédiaires au cours du processus photochimiques permettant ainsi d'envisager les voies probables de dégradation du CBZ.

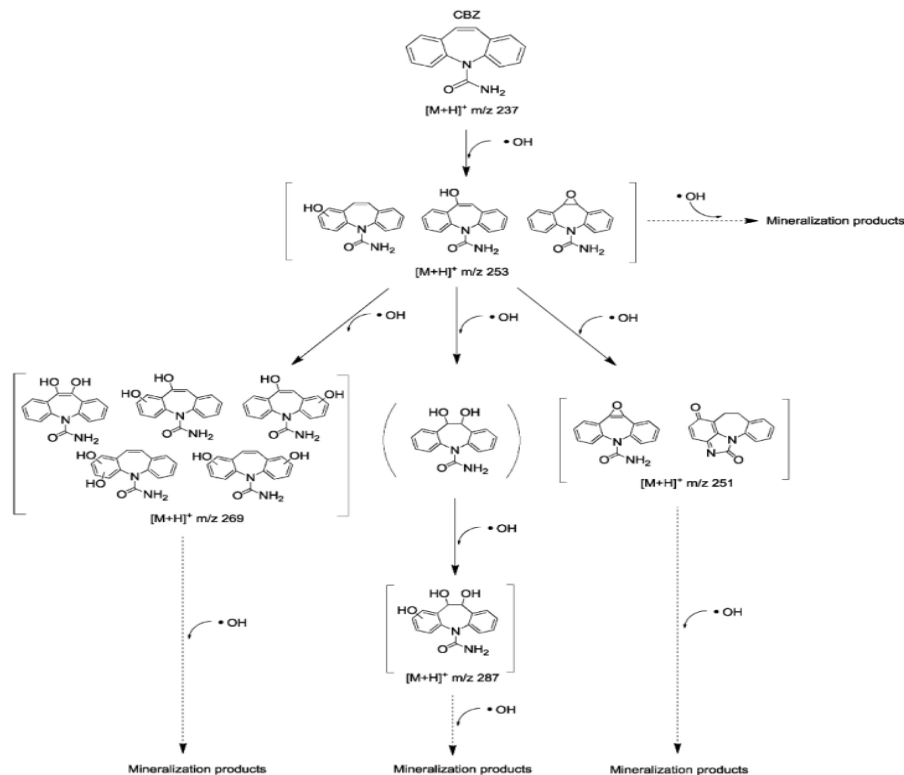


Figure I.17. Mécanisme de dégradation du CBZ dans le système Fe(III)-NTA/H₂O₂ [110]

B.M. Souza et al.(2014)[111] ont évalué l'efficacité d'une réaction de photo-Fenton en utilisant le complexe ferrioxalate (Fe(III)/acide oxalique /H₂O₂/UVA-vis) pour la dégradation du diclofénac ([DCF] = 20 mg/L) en solution aqueuse à des valeurs de pH presque neutres. L'efficacité du procédé photo-Fenton a été évaluée à différents rapports molaires fer/oxalate (1:3; 1:6 et 1:9; [Fe(III)] = 2 mg/L), dans des conditions de pH contrôlées (5 et 6) et en utilisant un simulateur de rayonnement solaire (SUNTEST XLS). Les résultats obtenus montrent une dégradation complète du DCF avec un rapport molaire fer/oxalate égale à 1:9 à pH=6. De plus une minéralisation de 63,0% est atteinte au bout de 90 min. Une dose plus faible d'acide oxalique (rapport molaire fer/oxalate de 1:3) était nécessaire pour obtenir des résultats presque similaires à pH 5 (minéralisation de 55%).

L'effet de certains paramètres sur la dégradation du DCF à pH 5, pour un rapport molaire fer/oxalate de 1:3, a été examiné à savoir l'effet de la température, le flux d'irradiation. Ces auteurs montrent que dans l'intervalle de température (15-45°C) et flux d'irradiation (27,8–59,9 W_{UV}/m²), l'influence est quasi nulle en terme cinétique. La même observation a été faite en testant la présence d'ions inorganiques (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺) à 0,1g/l. La cinétique de dégradation de la DCF suit un modèle de pseudo-premier ordre pour toutes les conditions testées. La cinétique de dégradation du DCF sous rayonnement solaire naturel, en utilisant les meilleures conditions obtenues à l'échelle du laboratoire (pH 5,0, rapport molaire fer/oxalate de 1: 3), a montré des résultats similaires à ceux obtenus avec le photoréacteur du laboratoire.

O. Gomes Júnior et al (2018) [112] ont décrit la dégradation de l'antibiotique ciprofloxacine ([CIP]=10 µmol L⁻¹) par le procédé photo-Fenton en utilisant les complexes Fe(III)-citrate et Fe(III)-oxalate à différents rapports molaires Fe(III)/ligand organique aux valeurs de pH initiales 2,5 et 6,5. Les meilleurs résultats au pH initial 2,5 ont été obtenus en utilisant Fe(III)-citrate et Fe(III)-oxalate à des rapports molaires Fe(III)/ligand égale à 1:1 et 1:3 respectivement, une dégradation totale est obtenue après 20 min de traitement. Cependant, à pH initial 6,5 les meilleures conditions pour une amélioration impressionnante de la dégradation de la CIP ont été obtenues en utilisant des rapports molaires 1:4 pour Fe(III)-citrate et 1:9 pour Fe(III)-oxalate.

I.8. Généralité sur les produits pharmaceutiques

Depuis plus d'une décennie, la présence de composés pharmaceutiques dans les ressources en eau a été considérée comme un problème environnemental inquiétant. En raison de leurs apports croissants et leurs persistances dans l'environnement, ils ont été détectés dans les eaux de surface [113], les eaux souterraines [114] et même dans l'eau potable [115]. Beaucoup de ces substances sont soupçonnées d'avoir des effets négatifs sur l'environnement et la santé, bien qu'elles ne soient pas encore clairement définies [115]. De plus, les données disponibles indiquent clairement que certains composés pharmaceutiques développent des souches multi-résistantes dans les microorganismes [116], exercent des effets toxiques sur les algues et les invertébrés [117] et affectent le système endocrinien des poissons [118]. Les composés pharmaceutiques sont conçus pour avoir une structure complexe et, en conséquence, ils ne sont pas complètement éliminés par des techniques conventionnelles de traitement des eaux usées. D'autre part, les procédés d'oxydation avancée (AOP) se sont révélés efficaces pour l'élimination des produits pharmaceutiques provenant de l'eau, soit en alternative, soit en complément des traitements conventionnels [119-120]. Avec les AOP utilisés comme étape de prétraitement, les polluants peuvent être oxydés à des sous-produits facilement biodégradables et moins toxiques, empêchant la mort de microorganismes dans les traitements biologiques suivants [120].

I.8.1. Notion sur les produits pharmaceutiques

La notion de médicament est précisément définie en France par l'article L5111-1 du code de la santé publique : On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique.

I.8.2. Classification des médicaments

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont [121]: (i) le mode d'action, (ii) l'origine, (iii) la nature chimique, (iv) la modalité d'action et (v) le spectre d'action. Dans le *tableau I.7* on trouve quelques classes de médicaments avec quelques exemples de chaque classe [122-123].

Tableau I.7 Quelques classes thérapeutiques de médicaments.

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

I.8.3. Consommation des produits pharmaceutiques

I.8.3.1. Consommation mondiale

Ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques puisque l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon représentent environ 80% du marché mondiale pour moins de 15% de la population comme le montre le *tableau I.8*.

Tableau I.8. Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies de détail dans le monde entre décembre 2005 - 2006 [124].

	Année 2006 en milliards US\$	Année 2005 en milliards US\$
MONDE	375,288	364,417
AMERIQUE NORD	202,042	191,973
USA	189,130	179,925
Canada	12,912	11,333
EUROPE	91,757	91,973
Allemagne	26,874	26,618
France	24,446	24,395
Royaume Uni	14,863	15,742

Italie	14,637	14,564
Espagne	10,397	10,847
Japon	57,701	60,047
AMERIQUE LATINE	18,121	16,277
Brésil	8,149	5,904
Mexique	7,824	6,904
Argentine	2,148	1,889
AUSTRALIE et NOUVELLE ZELANDE	5,667	5,534

En 2017, le marché mondial du médicament a dépassé le seuil des 1 000 milliards de dollars de chiffre d'affaires (environ 826 milliards d'euros), en croissance de 6 % par rapport à 2016. Le marché américain (Etats-Unis) reste de loin le plus important, avec 45 % du marché mondial, devant les principaux marchés européens (Allemagne, France, Italie, Royaume- Uni et Espagne), qui réalisent 16,5 % de parts de marché, le Japon (7,8 %) et les pays émergents (Chine et Brésil), 10,7 %. La France demeure le deuxième marché européen derrière l'Allemagne. Toutefois, elle voit sa part de marché reculer de 2,2 points en dix ans. La France perdrait deux places à l'horizon 2021, en se faisant dépasser par l'Italie et l'Angleterre [125].

I.8.3.2. Consommation nationale

La prise en charge de la sécurité sociale du poste médicament a joué un rôle important dans l'augmentation de la consommation pharmaceutique. Un recours accru aux soins est observé en Algérie notamment cette dernière décennie en raison de la situation sanitaire difficile des algériens, d'où une forte médicalisation des différents problèmes de santé (**Tableau I.9**) [126].

Tableau I.9. Evolution de la consommation nationale de médicaments (en milliards de dollars)

Année	1992	1994	1996	1998	1999	2000	2004	2006	2009	2012
Consommation pharmaceutique	0,374	0,576	0,438	0,381	0,687	0,441	1,134	1,785	1,64	3,45
Taux d'évolution (%)	–	54	-34	-13	80	-35	157	25	-8,12	110

En 2018, le chiffre d'affaires du médicament a atteint 3,8 milliards de dollars, ce qui représente 4% du chiffre d'affaires mondial [127].

I.8.4. Sources et voies d'accès dans l'environnement

Les quatre sources des médicaments ou leurs métabolites dans l'environnement sont indiquées dans la **figure I.18**. Les rejets directs dans les eaux lors de la fabrication par les industries sont considérés comme négligeables étant donné que l'objectif du fabricant est évidemment d'en perdre le moins possible. L'aquaculture entraîne des rejets directement dans les eaux de

surface. Dans les exploitations agricoles, les animaux excrètent des médicaments via leurs urines et selles. les médicaments peuvent aussi se retrouver dans le sol lors du traitement des cultures [128]. La voie principale d'accès dans l'environnement se fait par les eaux du réseau urbain lors d'un usage domestique des médicaments ou par les hôpitaux. A la suite d'un traitement, un médicament est éliminé comme un mélange de molécules non modifiées, métabolisées par hydroxylation ou déméthylation et conjuguées par transfert d'un groupement sur la molécule. Ce mélange traité dans la station d'épuration avant de rejoindre le milieu aquatique. De plus, 35 % des médicaments non consommés qui ne sont pas remis au pharmacien afin de suivre la voie de destruction par « cyclamed » sont éliminés dans les toilettes ou les lavabos par le consommateur et rejoignent les eaux usées [129].

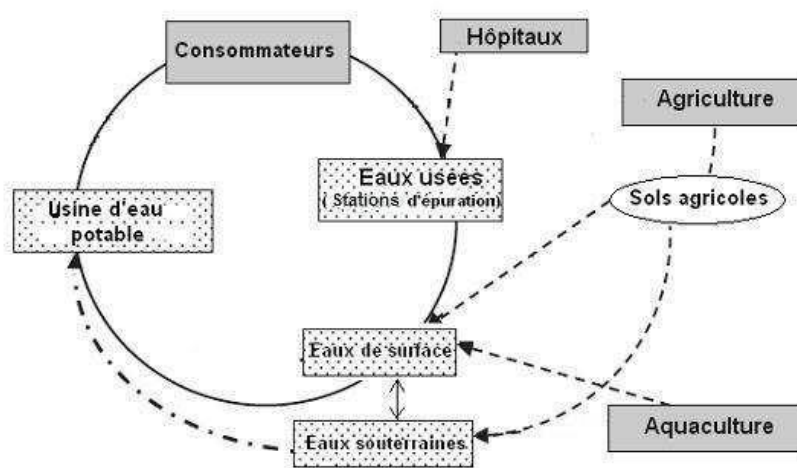


Figure I.18. Sources et devenir des résidus médicamenteux dans l'eau

I.8.5. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux États-Unis dans les années 70. *Hignite et Azarnoff (1976)* ont vérifié la présence de l'acide salicylique et clofibrique avec des concentrations de 28,79 et 7,09 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue River» à Kansas City dans le Missouri [130]. 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 le lien a été fait entre l'éthinylestradiol et ses effets sur les poissons [131-132].

Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux que ce soit dans les eaux de surfaces, les eaux souterraines et même les eaux de boisson.

I.8.5.1. Dans les stations d'épuration

C'est dans les stations d'épuration, que les composés pharmaceutiques ont été identifiés pour la première fois [133–136]. Il faut cependant noter la grande diversité de ces valeurs qui s'étale de 54 à 0,1 μM

Le *tableau I.10* présente les concentrations des composés pharmaceutiques présents dans les stations d'épuration.

Tableau I.10. Présence des produits pharmaceutiques dans les effluents de station d'épuration [137].

Composés	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Carbamazépine	Antidépresseur	6,5
Bézafibrate	Hypolipémiant	4,6
Ac. Clofibrigue		1,5
Gemfibrozil		1,6
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	0,17
Terbutaline		0,12
Propranolol	Bêtabloquant	0,29
Metoprolol		22
Iopromide	Agent de contraste	11
Iopamidol		15
Ifosfamide	Antinéoplasique	29
Paracétamol	Analgésique	54
Aspirine		6
Naproxène	AINS	2,6
Kétoprofène		0,38
Indométhacine		0,6
Ibuprofène		4,6
Diclofénac		2,5

I.8.5.2. Dans les eaux de rivières

Après les rejets de stations d'épuration, ce sont les rivières, lieux de déversements des effluents urbains, qui ont été les plus étudiées [138–141].

Le *tableau I.11* présente quelques-unes des données obtenues lors des principales études à travers le monde. Les ordres de grandeurs varient du ng.l^{-1} au $\mu\text{g.l}^{-1}$ selon les composés. Globalement, certaines classes sont systématiquement détectées, dont les anti-inflammatoires non stéroïdiens, à la fois fortement consommés et relativement rémanents et ce souvent au niveau du $\mu\text{g.l}^{-1}$ [142-143]. Les composés d'usage plus contrôlés ou à dose plus faible

(antidépresseurs, hormones stéroïdiennes,...) sont plus rarement détectées dans les eaux de surface, et dans des ordres de grandeur plus faibles (de l'ordre de la centaine de ng.L^{-1}) [144].

Tableau I.11. Présence des produits pharmaceutiques dans les eaux de rivières [137].

Composés	Classe thérapeutique	Concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Carbamazépine	Antidépresseur	1,1
Diazépam		0,06
Caféine	Stimulant	0,05
Bézafibrate	Hypolipémiant	3,1
Gemfibrozil		0,51
Ac. Clofibrigue		0,55
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	0,19
Propranolol	Bêtabloquant	0,59
Metoprolol		22
Iopromide	Agent de contraste	0,09
Iopamidol		0,18
Aspirine	Analgésique	4,1
Paracétamol		0,11
Naproxène	AINS	0,39
Kétoprofène		0,12
Indométhacine		0,2
Ibuprofène		0,53
Diclofénac		1,2

I.8.5.3. Dans les eaux de mer

Les eaux marines renferment également des résidus médicamenteux comme le prouvent les recherches dans la mer du Nord où des concentrations de 1 à 2 ng.L^{-1} d'acide clofibrigue (hypolipémiant) sont retrouvées, soit 48 à 96 tonnes de rejets annuels. Selon une étude du Docteur SPIROUX J, généraliste à Rouen, la Mer du nord s'enrichirait chaque année de 50 à 100 tonnes d'hypolipémiants [145].

Dans la calanque de Cortiou, aux environs de Marseille, des concentrations élevées, entre 200 et 8000 ng.L^{-1} d'aspirine, de diclofénac, de kétoprofène, de caféine et entre 3 et 100 ng.L^{-1} de diazépam, nordiazépam (benzodiazépams), amitriptyline (anti-dépresseur), carbamazépine (anti-épileptique) et gemfibrozil (hypolipémiant) ont été mesurées à 300m du rejet d'une STEP dépourvue de traitement biologique [146].

Ces eaux peuvent être contaminées par les résidus d'antibiotiques utilisés pour l'élevage intensif des crevettes et des saumons qui se fait dans les mangroves [147].

I.8.5.4. Dans les eaux souterraines

Les eaux souterraines n'englobent pas que les nappes phréatiques. Elles représentent un ensemble assez hétérogène dont la vulnérabilité est très variable selon la profondeur, la nature des terrains et la protection géologique. Cependant, des études ont prouvé la présence de résidus médicamenteux dans ces eaux.

Le **tableau I.12** suivant présente quelques données de substances pharmaceutiques présentes dans les eaux souterraines.

Tableau I.12. Présence des produits pharmaceutiques dans les eaux souterraines [148].

Composé	Classe thérapeutique	Concentration mesurée
Diclofénac	AINS	380 ng.L ⁻¹
Ibuprofène		200 ng.L ⁻¹
Kétoprofène		30 ng.L ⁻¹
Phénazone	Analgésique et antipyrétique	1 250 ng.L ⁻¹
Propylphénazone		1 465 ng.L ⁻¹
Gemfibrozil	Hypolipémiant	340 ng.L ⁻¹
Acide clofibrique		7 300 ng.L ⁻¹
Fénofibrate		45 ng.L ⁻¹
Acide salicylique		1 225 ng.L ⁻¹
Acide gentisique		540 ng.L ⁻¹
Sotalol	β-bloquant	560 ng.L ⁻¹
Sulfaméthazine	Antibactérien sulfonamide	240 ng.L ⁻¹
Sulfaméthoxazole		410 ng.L ⁻¹
Diazépam	Antidépresseur	10 à 40 µg.L ⁻¹
Carbamazépine		900 ng.L ⁻¹

I.8.5.5. Dans Les eaux de boisson

Les eaux destinées à la consommation humaine, communément appelées eaux potables, sont obtenues par traitement des eaux brutes, représentées par des eaux souterraines et les eaux de surface. On estime généralement que ces eaux sont exemptes de tout polluant en raison des traitements de potabilisation. Certes dans la majorité des cas, les eaux analysées ne contenaient pas de résidus pharmaceutiques mais plusieurs études ont permis de mettre en évidence la présence des molécules médicamenteuses dans l'eau du robinet [149], notamment des anticancéreux comme le méthotrexate et la bléomycine [150-151], mais aussi la carbamazépine ou le gembrozil [152-153], ou encore le diazépame [154].

Le **tableau I.13** regroupe des données des concentrations trouvées dans les eaux de boisson.

Tableau I.13. Présence des produits pharmaceutiques dans les eaux de boisson [148].

Composé	Classe thérapeutique	Concentration mesurée (ng.L ⁻¹)
Diclofénac	AINS	6
Ibuprofène		0,6
Kétoprofène		3
Naproxène		0,2
Paracétamol	Antipyrétique et analgésique	210,1
Propylphénazone		120
Phénazone		400
Carbamazépine	Antidépresseur	258
Amitryptiline		1,4
Diazépam		23,5
Gemfibrozil	Hypolipémiant	70
Acide clofibrique		270
Bézafibrate		27
Caféine	Stimulant	22,9
Bléomycine	Anticancéreux	13

I.8.6. Toxicité des produits pharmaceutiques

La toxicité constitue la mesure des effets nocifs d'une substance chez un organisme exposé pendant une période de temps. Dans l'environnement, le caractère toxique d'un médicament est généralement de trois types; il peut causer la mort (toxicité létale), altérer le comportement et la productivité biologique (toxicité sublétale) ou troubler les fonctions génétiques d'un organisme (toxicité chronique ou insidieuse) [155].

Le *tableau I.14* présente des valeurs de CL₅₀ sur des organismes de quelques substances pharmaceutiques (La CL₅₀ est la concentration létale qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique).

Tableau I.14. Toxicité de quelques substances pharmaceutiques.

Composé	Espèce cible	Famille	CL ₅₀	Référence
Carbamazépine	Chironomus sp.	Insecte	> 4 mg.l ⁻¹	[156]
	Ceriodaphnia dubia	Crustacé	77,7 mg.l ⁻¹	[157]
	Thamnocephalus platyurus		> 100 mg.l ⁻¹	[46]
	Oryzias latipes	Poisson	46 mg.l ⁻¹	[158]
	Hydra attenuata	Polype	29,4 mg.l ⁻¹	[159]
Ac. Clofibrique	Chironomus sp.	Insecte	> 0,4 mg.l ⁻¹	[156]

Diazépam	Artemia sp.	Insecte	12,2 mg.l ⁻¹	[160]
Diclofénac	Danio rerio	Poisson	480 µg.l ⁻¹	[161]
Atorvastatine	Lemna gibba	Macrophyte	260 µg.l ⁻¹	[162]
Fluoxétine	Ceriodaphnia dubia	Crustacé	234 µg.l ⁻¹	[163]
	Pimephales Promelas	Poisson	705 µg.l ⁻¹	
	P.subcapitata	Algue	39 µg.l ⁻¹	
Aspirine	Daphnia magna	Crustacé	118 mg.l ⁻¹	[157]
Paracétamol			50mg.l ⁻¹	
Naproxène	Ceriodaphnia dubia	Crustacé	66mg.l ⁻¹	[164]
17β-Oestradiol	Daphnia magna	Crustacé	1,09mg.l ⁻¹	[165]
	Poisson non spécifié		2,55mg.l ⁻¹	

I.8.6.1. Risque pour l'environnement

Le danger environnemental d'une substance est précisé en comparant ses concentrations constatées dans l'environnement avec ses mesures de toxicité chez les organismes. Un danger environnemental survient lorsque les concentrations environnementales sont supérieures aux concentrations affectant les organismes étudiés. La persistance des substances pharmaceutiques dans l'environnement a créé des perturbations qui peuvent être transférées à l'homme. Des scientifiques britanniques ont pu mettre en évidence un phénomène de féminisation des poissons lié aux œstrogènes présents dans les eaux [166]. Ce phénomène de démasculinisation diminue la taille des populations des poissons [167].

D'autres substances comme les perturbateurs endocriniens sont soupçonnés d'être à l'origine de nombreux autres phénomènes comme les défaillances du système immunitaire des phoques gris et des ours polaire, la masculinisation des gastéropodes marins et la disparition des abeilles [168]. L'utilisation excessive des antibiotiques a développé des populations de bactéries antibiorésistantes [169].

I.8.6.2. Risques pour l'homme

Il existe plusieurs voies d'exposition de l'homme aux produits pharmaceutiques présents dans l'environnement à savoir l'absorption des eaux de boisson, la consommation d'aliments contaminés et surtout les poissons, l'inhalation et le contact cutané-muqueuse. Les deux dernières peuvent être considérées comme négligeables [148].

Aujourd'hui, il reste difficile d'évaluer le risque sanitaire des résidus médicamenteux présents dans l'eau potable. Effectivement, les doses trouvées restent faibles même si les molécules

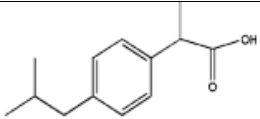
sont nombreuses. Leur consommation ayant augmenté de façon spectaculaire ces 25 dernières années, des scientifiques américains ont cherché à savoir si les faibles concentrations retrouvées dans l'eau potable pouvaient affecter le développement du fœtus. Ils ont ainsi exposé des poissons d'eau douce à un mélange d'antiépileptiques et d'antidépresseurs à de très faibles doses. Les expériences ont montré que 324 gènes, associés à l'autisme humain, avaient changé. Les poissons exposés avaient aussi tendance à paniquer et se comporter différemment de ceux non exposés [146]. Un des risques pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et coquillages commercialisés avec le risque de perturber la flore intestinale normale qui peut poser des problèmes d'allergie et de toxicité [148]. Un des problèmes posé est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation dans le tube digestif humain par des bactéries résistantes à certains antibiotiques. *Moubarek et al* (2003) rappellent qu'au Danemark, deux patients sont morts d'une infection à Salmonella [170]. Une autre famille des substances pharmaceutiques, les dérivés hormonaux, considérés comme la classe la plus dangereuse. *Mc Lachlan et al* (2006) ont trouvé que les estrogènes affectent le développement des organes féminins et la lactation et provoque aussi l'apparition de la fibrose utérine et de l'endométriose [171].

Dans la partie qui suit, une recherche a ciblé le produit pharmaceutique choisit dans notre étude qui est l'Ibuprofène où nous avons synthétisé toutes les informations se rapportant à ce médicament.

I.8.7. L'ibuprofène

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti inflammatoires non stéroïdien (NSAIDs) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [172-173]. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [174] et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinaux et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [172]. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin. Son numéro CAS (Chemical Abstracts Service) est 15687-27-1[175]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [176].

I.8.7.1. Propriétés physico-chimiques**Tableau I.15.** Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène [177].

Structure	
Formule chimique	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Masse molaire (g/mol)	206,281
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
Solubilité (mg/l) (25°C)	21
Log K _{ow}	3,44
pKa (20°C)	4,52
Tension de vapeur (Pa)	2,47 × 10 ⁻⁷
Constante de la loi de Henry (atm/m ³ /mole)	1,5 × 10 ⁻⁷

I.8.7.2. Présence dans l'environnement

La présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux peut être estimé à partir de ses caractéristiques physico-chimiques (**Tableau I.15**) et des conditions du milieu.

Le **tableau I.16** donne des concentrations de l'ibuprofène trouvé dans quelque usines à travers le monde.

Tableau I.16. Présence de l'IBP dans les eaux usées [177].

Pays	Lieu	Concentration (µg.l ⁻¹)
France	usines de Châtillon-sur-Chalaronne	1,82
	usine de Pierre Bénite	0,02
Grèce	l'usine d'Iraklio	0,05
	usines de Latina	0,18
Italie	usines de Roma	0,02
	usines de Naples	0,02
Suède	l'usine de Ryaverket	7,11
Suède	influent de la rivière Höje	3,59
Espagne	bassin de la rivière Llobregat	134 ng.l ⁻¹
Espagne	une usine de traitement des eaux usées	7,1
Mexico	eaux usées de la zone métropolitaine	0,2-0,6

I.8.7.3. Toxicité pour les organismes vivants

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent fragmentaires. Une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de certains produits pharmaceutiques dont l'ibuprofène en utilisant trois tests biologiques différents, à savoir, les poissons, les daphnies et les algues [177].

Le *tableau I.17* présente quelque résultats de toxicité de l'ibuprofène vis-à-vis quelque organismes vivants :

Tableau I.17. Toxicité de l'IBP.

Organismes testés	Toxicité	Effets observés	Références
Trichophyton rubrum (Champignons)	CMEO = 5-10 mg.l ⁻¹	Inhibition de la croissance	[178]
Microsporium fulva	CMEO = 10-40 mg.l ⁻¹		
Staphylococcus aureus (Bactérie)	CMEO = 40-80 mg.l ⁻¹		
Gammarus pulex (Crustacé)	CMEO = 10 ng.l ⁻¹	Réduction de l'activité	[179]
Skeletonema costatum	CE ₅₀ = 7,1 mg.l ⁻¹	Inhibition de la croissance	[178]
Vibrio fisheri (Bactérie)	CE ₅₀ = 12,3 mg.l ⁻¹	bioluminescence Inhibition de la	[178]
Lemma minor (Lentille d'eau)	CE ₅₀ = 4,01 mg.l ⁻¹	Inhibition de la croissance	[180]
Desmodesmus subspicatus (Algue)	EC ₅₀ = 315 mg.l ⁻¹	Inhibition de la Croissance	[181]
Daphnia magna (Crustacé)	EC ₅₀ = 108 mg.l ⁻¹	Immobilisation	[181]
Mysidopsis bahia (Crustacé)	CL ₅₀ = 2,55 mg.l ⁻¹	Létalité	[178]
Thamnocephalus platyurus (Crustacé)	CL ₅₀ = 19 mg.l ⁻¹	Létalité	[158]
Hydra attenuata (Polype)	CL ₅₀ = 22,3 mg.l ⁻¹	Létalité	[159]
Oryzias latieps (Poisson)	CL ₅₀ > 100 mg.l ⁻¹	Létalité	[158]
Poisson non spécifié	CL ₅₀ = 5,46 mg.l ⁻¹	Létalité	[155]
Vers de terre non spécifié	CL ₅₀ = 3566 mg.kg ⁻¹	Létalité	

I.8.7.4. Devenir dans l'eau

Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration en matières en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [155].

L'ibuprofène se caractérise par une faible solubilité dans l'eau (21 mg.l⁻¹) et un coefficient de partage octanol-eau élevé (log K_{ow} = 3,94), ce qui indique que cette substance est lipophile. Les substances hydrophobes ont généralement une affinité pour les matières en suspension (MES) présentes dans la colonne d'eau [182]. L'ibuprofène fait partie de la famille des acides carboxyliques et possède une constante pK_a de 4,5, ce qui explique sa présence sous forme d'ions chargés négativement dans les eaux au pH supérieur à 5 [183], [184]. Malgré son potentiel d'adsorption aux particules solides (K_d de 453,79), la propriété acide de l'ibuprofène limite grandement son adsorption aux MES dans les eaux naturelles [183-184]. Par contre, l'efficacité de ce mécanisme augmente avec l'acidité du milieu [184].

L'adsorption joue un rôle mineur dans l'élimination de l'ibuprofène dans les eaux naturelles [184]. Plusieurs études ont montré que la biodégradation aérobie et anaérobie par des microorganismes constitue le principal processus d'élimination de cette substance dans le milieu aquatique [184–188]. Ces études ont également explicité que les processus abiotiques de dégradation (photodégradation, hydrolyse, etc.) contribuaient peu à l'élimination de l'ibuprofène dans la colonne d'eau.

La demi-vie de l'ibuprofène dans l'eau varie en fonction des conditions du milieu. Les études menées à ce sujet rapportent des demi-vies de un jour [188-189], de 15 à 20 jours [178-186] et de 50 jours [189]. La variabilité du pH, de l'oxygène dissout et des matières en suspension sont à l'origine de ces disparités.

Comme les produits pharmaceutiques sont principalement fabriqués pour être absorbés par voie orale, ils sont conçus de façon à être insensibles aux réactions chimiques comme l'hydrolyse [190].

I.8.7.5. Dégradation de l'ibuprofène par les méthodes classiques

a) Élimination par adsorption

A.S. Mestre et al. (2007) [191] ont étudié l'adsorption de l'IBP en solution aqueuse sur deux types de charbon actif en poudre préparés à partir de déchets de liège, le CAC (activation chimique du liège (cork)) obtenu par activation chimique avec K₂CO₃ et le CPAC (activation physique du CAC) préparé par une méthode en deux étapes, activation chimique avec K₂CO₃ suivie d'une activation à la vapeur. Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité

d'élimination est supérieure à 90% entre pH 2 et 4 et diminue lorsque les valeurs de pH augmentent à 11. Par ailleurs, la température n'a aucune influence significative sur l'adsorption de l'IBP. L'étude a montré que le CPAC est le charbon le plus efficace.

P. Banerjee et al (2016) [192] ont étudié l'efficacité des nanoplaquettes d'oxyde de graphène (GONP) dans l'adsorption de l'ibuprofène en solutions aqueuses. Les résultats montrent qu'à pH= 6 et (T= 306K) une élimination de 98,17% a été obtenue au bout de 60 minutes pour une solution 6mg/l d'IBP et une concentration d'adsorbant de 1g/l. La cinétique est de second ordre. L'étude thermodynamique de l'adsorption de l'ibuprofène sur l'oxyde de graphène, a indiqué que le processus est endothermique et spontané.

b) Elimination biologique

A. Joss et al. (2005) [193] ont étudié l'élimination de l'IBP dans les unités biologiques de deux stations de traitement des eaux usées municipales à grande échelle. Le traitement a été effectué pour la première station dans une installation classique à boues activées en parallèle avec un bioréacteur à membrane à échelle pilote, et le deuxième dans une piste d'une installation classique à boues activées en parallèle avec un réacteur à lit fixe. Les résultats montrent 90% d'élimination.

M. Zupanc et al (2013) [194] ont étudié l'élimination biologique de l'ibuprofène (IBP) par deux différents processus: le premier par des boues activées en suspension et le deuxième par une biomasse attachée croissante sur un lit mobile. Les résultats montrent une élimination de 86% pour le premier processus, et 94% pour le deuxième. Malgré, son taux de biodégradation élevé, le risque écologique reste encore élevé, en raison des principaux sous-produits générés lors de l'oxydation biologique. Ces sous-produits, l'hydroxyl-IBP et la carboxy-IBP ont montré des conséquences toxicologiques assez similaires dans l'environnement aquatique [195].

c) Elimination par l'ozone

M.J. Quero-Pastor et al. (2014) [196] ont évalué la dégradation de l'IBP (1mg/l) par ozonation et sa toxicité et celle des composés intermédiaires générés lors du traitement.

Les conditions opératoires optimales (pH=9, Temps de rétention hydraulique (HRT) = 20 min, $[O_3]= 12 \pm 2 \text{ gN/m}^3$) ont donné une dégradation de 99% au bout de 20 min, bien que la minéralisation du composé n'a pas été atteinte.

Les résultats des tests de toxicité avec *Selenastrum capricornium*, ont montré que les composés intermédiaires formés lors de l'ozonation sont plus toxiques que le composé parent.

I.8.7.6. Elimination par les procédés d'oxydation avancée

a) Photolyse

R.K. Szabó et al (2011) [197] ont étudié la photolyse UV (254 nm) et UV/VUV (254/185 nm) de l'ibuprofène (10^{-4} M). L'irradiation UV/VUV diminue le temps nécessaire de la transformation complète de l'IBU (100% de dégradation est atteinte au bout de 10min avec l'irradiation UV/VUV comparant à 60min avec l'irradiation UV). Cette augmentation significative de l'efficacité est probablement due à la présence de radicaux \bullet OH générés par l'irradiation VUV directement à partir de l'eau. L'effet de l'oxygène dissous et de la concentration initiale du substrat ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que la présence de l'oxygène moléculaire dissous à une concentration initiale plus élevée en IBP affecte considérablement la cinétique de dégradation. D'après les résultats du COT, le degré de minéralisation est d'environ 60% pour les deux processus. L'analyse par GC/MS a permis d'identifier quatre photoproduits.

J.C.C. da Silva et al (2014) [198] ont montré aussi que la photolyse de l'ibuprofène dépend de la source d'irradiation. Les résultats obtenus montrent que la photolyse directe avec le rayonnement UV-A (315-400nm) donne un rendement beaucoup plus faible (environ 12,5%) qu'avec le rayonnement UV-C (200-280 nm) (98,9%).

b) Photocatalyse homogène

F. Mendez-Arriaga et al (2010) [199] ont étudié la dégradation de l'ibuprofène (0,87mM) par différents processus photocatalytiques en utilisant une lampe XE (290-400nm). Les résultats montrent que : 40% de dégradation a été observé après 2h de réaction pour le processus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,32\text{mM}$).

Le processus de Fenton montre une dégradation 60% et une élimination de COT de 10% avec des concentrations $[\text{Fe}(\text{II})] = 1,2\text{mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,32 \text{ mM}$. Cependant, pour le procédé photo-Fenton une dégradation de 100% a été observée avec les mêmes concentrations et une élimination de 40% de COT. Outre cela un mécanisme de dégradation de l'ibuprofène par la réaction photo-Fenton a été proposé.

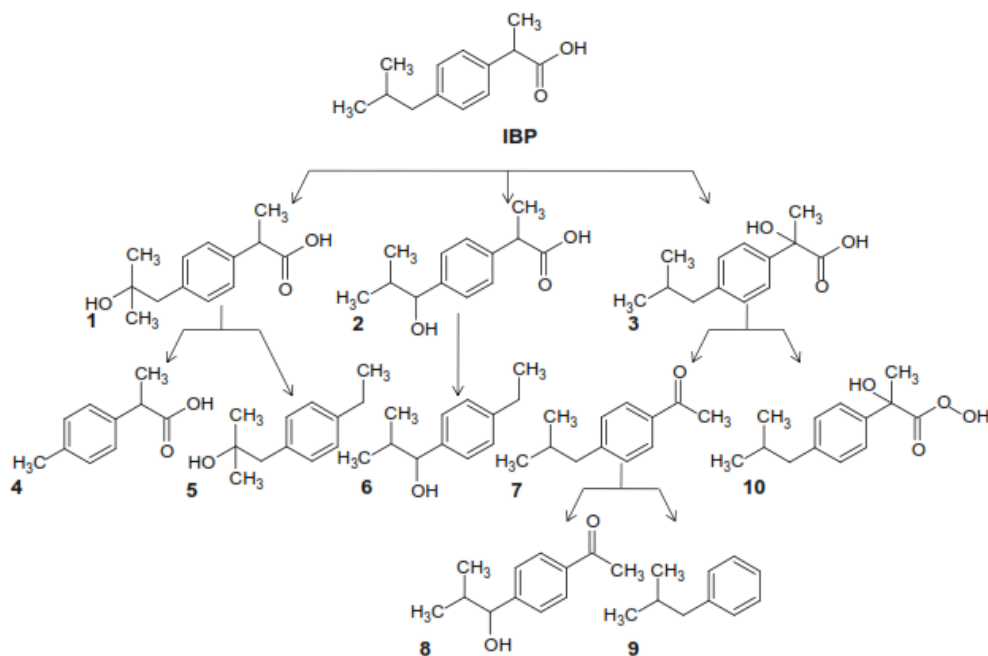


Figure I.19. Voie de dégradation de l'IBP par la réaction photo-Fenton [199]

c) Photocatalyse hétérogène

J. Choina et al (2014) [200] ont étudié les propriétés photocatalytiques du TiO_2 dopé par le Zr pour la dégradation d'une solution aqueuse de 20ppm d'IBP et l'ont comparé avec le TiO_2 (p25). Les résultats confirment la forte réactivité du TiO_2 dopé par rapport au TiO_2 pur à des faibles masses. Un abattement de 40% est obtenu après 180 min de réaction avec une concentration du catalyseur de 10 mg/l. **Z-d. Lei et al (2016)** [201] ont étudié la dégradation de l'ibuprofène par une hétérojonction GQD/ AgVO_3 . La synthèse de ce catalyseur a été réalisée par une méthode hydrothermale. Les résultats de la caractérisation indiquent que les points quantiques de graphène (GQD) sont bien dispersés à la surface des nanorubans de l' AgVO_3 ce qui peut fortement favoriser l'efficacité de la séparation des paires électron-trou photogénérées sous irradiation par la lumière visible. Les résultats montrent que les hétérojonctions GQD/ AgVO_3 présentent une activité photocatalytique plus importante que l' AgVO_3 pur lors de la dégradation de l'ibuprofène.

L'activité photocatalytique des hétérojonctions GQD/ AgVO_3 dépend du rapport GQD, un rapport optimal de 3% de GQD donne une dégradation et une minéralisation totale de l'ibuprofène au bout de 180min par rapport à 20% de dégradation en présence de l' AgVO_3 pur. Une voie de dégradation détaillée de l'IBP a été proposée, suggérant que les radicaux hydroxyle initiés par des trous photogénérés sont le facteur clé de la rupture du cycle benzénique de l'IBP.

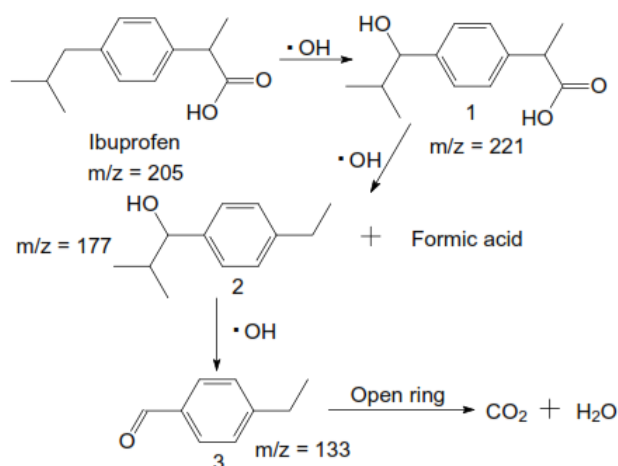


Figure I.20. Voie de dégradation photocatalytique proposée pour l'IBP en présence d'hétérojonctions GQD/AgVO₃ [201].

I. Michael et al (2014) [202] ont identifié les principaux produits de transformation (TP) résultant de la dégradation de l'ibuprofène ([IBP] = 10 mg.L⁻¹) au cours de l'application de divers procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse. Les procédés examinés étaient la photocatalyse TiO₂ sous irradiation UV-A ou par irradiation solaire simulée, la sonolyse et la photocatalyse UV-A intégrée à une irradiation par ultrasons (sonophotocatalyse). Une comparaison entre les différents processus appliqués a été effectuée et la dégradation du substrat peut être modélisée par une expression de taux de pseudo-premier ordre, tandis que la constante apparente de premier ordre a augmenté dans l'ordre suivant:

Sonolyse ($1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) \approx sonocatalyse ($1,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < photocatalyse (UV-A ($24,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) et irradiation solaire simulée ($8,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) < sonophotocatalyse ($49 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Les résultats de l'UPLC/ESI-QToF-MS ont montré la formation de sept sous-produits par une attaque consécutive de radicaux hydroxyle (•OH) lors de la photocatalyse et sonophotocatalyse. Le mécanisme de dégradation proposé est montré sur la **figure I.21**

Des résultats de toxicité ont mis en évidence la capacité de la sonophotocatalyse à réduire la toxicité initiale de la solution aqueuse de l'IBP vis-à-vis la puce d'eau *Daphnia magna*, avec une immobilisation de 20% après 48h d'exposition.

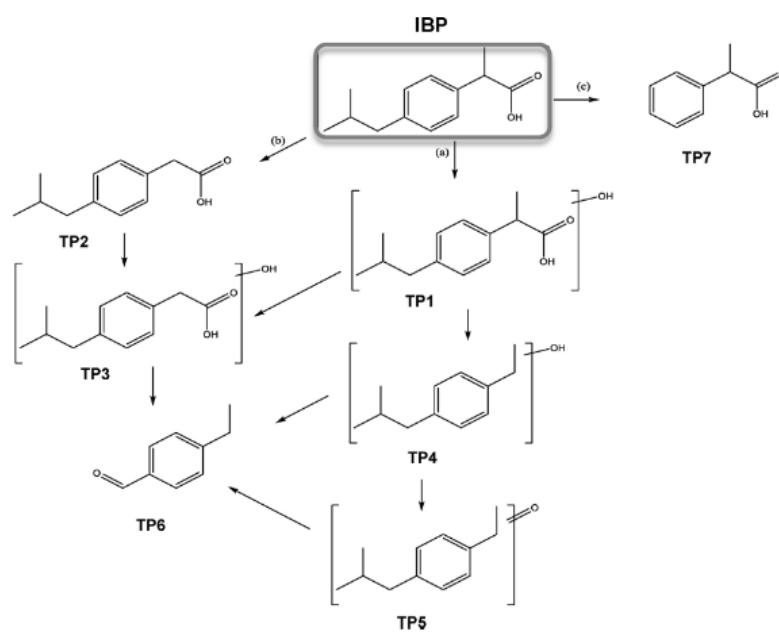


Figure I.21. Voie de transformation de la dégradation de l'IBP par photocatalyse sous UV-A, irradiation solaire simulée et sonophotocatalyse [202].

Références

- [1] H. Boukerma, « Synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique », 2011.
- [2] J. D. Hem, « Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems », *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 83, n° 2, p. 443–450, 1972.
- [3] Conseil de la qualité de l'eau des Grands Lacs. Fourth annual report, p. 45 (1976).
- [4] S. C. James, « Metals in municipal landfill leachate and their health effects. », *Am. J. Public Health*, vol. 67, n° 5, p. 429–432, 1977.
- [5] B. G. Oliver et E. G. Cosgrove, « Metal concentrations in the sewage, effluents, and sludges of some southern Ontario wastewater treatment plants », *Environ. Lett.*, vol. 9, n° 1, p. 75–90, 1975.
- [6] U. Förstner et G. T. Wittmann, *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [7] J. Hamilto-Taylor et M. Willis, « A quantitative assessment of the sources and general dynamics of trace metals in a soft-water lake », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 35, n° 4, p. 840–851, 1990.
- [8] « Le fer dans les eaux souterraines », *AGROSEN*. [En ligne]. Disponible sur: <http://agrogroupp.unblog.fr/2014/06/13/le-fer-dans-les-eaux-souterraines/>. [Consulté le: 07-avr-2019].
- [9] P. Behra et L. Sigg, « Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets », *Nature*, vol. 344, n° 6265, p. 419, 1990.
- [10] W. H. Chan, A. J. Tang, D. H. Chung, et M. A. Lulis, « Concentration and deposition of trace metals in Ontario-1982 », *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 29, n° 4, p. 373–389, 1986.
- [11] J. H. Martin et S. E. Fitzwater, « Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic », *Nature*, vol. 331, n° 6154, p. 341, 1988.
- [12] J. H. Martin, R. M. Gordon, S. Fitzwater, et W. W. Broenkow, « VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska », *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.*, vol. 36, n° 5, p. 649–680, 1989.
- [13] J. H. Martin, S. E. Fitzwater, et R. M. Gordon, « Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters », *Glob. Biogeochem. Cycles*, vol. 4, n° 1, p. 5–12, 1990.
- [14] J. H. Martin *et al.*, « Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean », *Nature*, vol. 371, n° 6493, p. 123, 1994.
- [15] C. Zhang, « Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan (Chine), 2009.
- [16] S. Belattar, « Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène », 2009.
- [17] X. Liu et F. J. Millero, « The solubility of iron in seawater », *Mar. Chem.*, vol. 77, n° 1, p. 43–54, 2002.
- [18] M. Gledhill et C. M. van den Berg, « Measurement of the redox speciation of iron in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry », *Mar. Chem.*, vol. 50, n° 1-4, p. 51–61, 1995.
- [19] D. W. O'Sullivan, A. K. Hanson, W. L. Miller, et D. R. Kester, « Measurement of Fe (II) in surface water of the equatorial Pacific », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 36, n° 8, p. 1727–1741, 1991.
- [20] W. G. SUNDA, « Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea », *Biogeochem. Iron Seawater*, p. 41–84, 2001.
- [21] D. W. King, « Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe (II) in aquatic systems », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 19, p. 2997–3003, 1998.
- [22] D. W. King, H. A. Lounsbury, et F. J. Millero, « Rates and mechanism of Fe (II) oxidation at nanomolar total iron concentrations », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, n° 3, p. 818–824, 1995.
- [23] F. J. Millero et S. Sotolongo, « The oxidation of Fe (II) with H₂O₂ in seawater », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 53, n° 8, p. 1867–1873, 1989.

- [24] L. Vong, « SPECIATION CHIMIQUE DU FER DANS L'OCEAN: Les complexes fer-porphyrines, méthodes de détection et mécanismes de production », PhD Thesis, Université de la Méditerranée-Aix-Marseille II, 2008.
- [25] J. P. Cowen, G. J. Massoth, et E. T. Baker, « Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid-to far-field hydrothermal particle plume », *Nature*, vol. 322, n° 6075, p. 169, 1986.
- [26] R. A. Feely, G. J. Massoth, E. T. Baker, J. P. Cowen, M. F. Lamb, et K. A. Kroglund, « The effect of hydrothermal processes on midwater phosphorus distributions in the northeast Pacific », *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 96, n° 3-4, p. 305–318, 1990.
- [27] M. L. Wells, N. M. Price, et K. W. Bruland, « Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: a workshop report », *Mar. Chem.*, vol. 48, n° 2, p. 157–182, 1995.
- [28] T. D. WAITE, « Thermodynamics of the iron system in seawater », *Biogeochem. Iron Seawater*, 2001.
- [29] M. Gledhill et C. M. van den Berg, « Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry », *Mar. Chem.*, vol. 47, n° 1, p. 41–54, 1994.
- [30] E. L. Rue et K. W. Bruland, « Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method », *Mar. Chem.*, vol. 50, n° 1, p. 117-138, août 1995.
- [31] C. M. van den Berg, « Evidence for organic complexation of iron in seawater », *Mar. Chem.*, vol. 50, n° 1-4, p. 139–157, 1995.
- [32] J. Wu et G. W. Luther III, « Complexation of Fe (III) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach », *Mar. Chem.*, vol. 50, n° 1-4, p. 159–177, 1995.
- [33] J. Buffle, F. L. Greter, et W. Haerdi, « Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 49, n° 2, p. 216–222, 1977.
- [34] E. Rue et K. Bruland, « Domoic acid binds iron and copper: a possible role for the toxin produced by the marine diatom *Pseudo-nitzschia* », *Mar. Chem.*, vol. 76, n° 1-2, p. 127-134, oct. 2001.
- [35] M. L. Wells, C. G. Trick, W. P. Cochlan, M. P. Hughes, et V. L. Trainer, « Domoic acid: the synergy of iron, copper, and the toxicity of diatoms », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 50, n° 6, p. 1908–1917, 2005.
- [36] S. W. Taylor, G. W. Luther III, et J. H. Waite, « Polarographic and spectrophotometric investigation of iron (III) complexation to 3, 4-dihydroxyphenylalanine-containing peptides and proteins from *Mytilus edulis* », *Inorg. Chem.*, vol. 33, n° 25, p. 5819–5824, 1994.
- [37] A. E. Witter, D. A. Hutchins, A. Butler, et G. W. Luther III, « Determination of conditional stability constants and kinetic constants for strong model Fe-binding ligands in seawater », *Mar. Chem.*, vol. 69, n° 1-2, p. 1–17, 2000.
- [38] C. Wandersman et P. Delepelaire, « Bacterial iron sources: from siderophores to hemophores », *Annu Rev Microbiol*, vol. 58, p. 611–647, 2004.
- [39] E. Armstrong, J. Granger, E. L. Mann, et N. M. Price, « Outer-membrane siderophore receptors of heterotrophic oceanic bacteria », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 49, n° 2, p. 579–587, 2004.
- [40] K. Barbeau, E. L. Rue, K. W. Bruland, et A. Butler, « Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron (III)-binding ligands », *Nature*, vol. 413, n° 6854, p. 409, 2001.
- [41] M. Gledhill, « Electrospray ionisation-mass spectrometry of hydroxamate siderophores », *Analyst*, vol. 126, n° 8, p. 1359–1362, 2001.
- [42] M. Gledhill, P. McCormack, S. Ussher, E. P. Achterberg, R. F. C. Mantoura, et P. J. Worsfold, « Production of siderophore type chelates by mixed bacterioplankton populations in nutrient enriched seawater incubations », *Mar. Chem.*, vol. 88, n° 1-2, p. 75–83, 2004.
- [43] J. S. Martinez, M. G. Haygood, et A. Butler, « Identification of a natural desferrioxamine siderophore produced by a marine bacterium », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 46, n° 2, p. 420–424, 2001.

- [44] P. McCormack, P. J. Worsfold, et M. Gledhill, « Separation and detection of siderophores produced by marine bacterioplankton using high-performance liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 11, p. 2647–2652, 2003.
- [45] X. Guo, C. Yang, Z. Dang, Q. Zhang, Y. Li, et Q. Meng, « Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite », *Chem. Eng. J.*, vol. 223, p. 59–67, 2013.
- [46] X. Qin, F. Liu, G. Wang, L. Li, Y. Wang, et L. Weng, « Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate », *Chemosphere*, vol. 111, p. 283–290, 2014.
- [47] Q. Lan *et al.*, « Effect of oxalate and pH on photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous irradiated maghemite System », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 328, p. 198–206, 2016.
- [48] M. el mehdi Benacherine, N. Debbache, I. Ghoul, et Y. Mameri, « Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 335, p. 70–77, 2017.
- [49] W. Huang, « Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2012.
- [50] C. M. Flynn Jr, « Hydrolysis of inorganic iron (III) salts », *Chem. Rev.*, vol. 84, n° 1, p. 31–41, 1984.
- [51] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [52] J. Buffle et R. A. Chalmers, « Complexation reactions in aquatic systems », 1988.
- [53] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2005.
- [54] S. Belaidi, « Dégradation des diméthylphénols (XYLENOLS) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse ».
- [55] C. H. Langford et J. H. Carey, « The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaquoiron (III) Ion, the Chloropentaaquoiron (III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging », *Can. J. Chem.*, vol. 53, n° 16, p. 2430–2435, 1975.
- [56] H.-J. Benkelberg et P. Warneck, « Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄-quantum yields », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n° 14, p. 5214–5221, 1995.
- [57] 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.*, vol. 19, n° 3, p. 175–188, 1985.
- [58] A. Plewka, T. Gnauk, E. Brüggemann, et H. Herrmann, « Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany », *Atmos. Environ.*, vol. 40, p. 103–115, 2006.
- [59] A. Marinoni, P. Laj, K. Sellegri, et G. Mailhot, « Cloud chemistry at the Puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 4, n° 3, p. 715–728, 2004.
- [60] M. Löflund, A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzemberger, et H. Puxbaum, « Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water », *Atmos. Environ.*, vol. 36, n° 9, p. 1553–1558, 2002.
- [61] N. Kumar, U. C. Kulshreshta, A. Saxena, K. M. Kumari, et S. S. Srivastava, « Effect of anthropogenic activity on formate and acetate levels in precipitation at four sites in Agra, India », *Atmospheric Environ. Part B Urban Atmosphere*, vol. 27, n° 1, p. 87–91, 1993.
- [62] R. Sempere et K. Kawamura, « Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific », *Atmos. Environ.*, vol. 30, n° 10-11, p. 1609–1619, 1996.
- [63] P. Khare, G. S. Satsangi, N. Kumar, K. M. Kumari, et S. S. Srivastava, « HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India », *Atmos. Environ.*, vol. 31, n° 23, p. 3867–3875, 1997.

- [64] D. W. Gunz et M. R. Hoffmann, « Field investigations on the snow chemistry in central and southern California—II. Carbonyls and carboxylic acids », *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, vol. 24, n° 7, p. 1673–1684, 1990.
- [65] A. Limbeck et H. Puxbaum, « Organic acids in continental background aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 33, n° 12, p. 1847–1852, 1999.
- [66] H. A. Khwaja, « Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site », *Atmos. Environ.*, vol. 29, n° 1, p. 127–139, 1995.
- [67] K. Kawamura et K. Ikushima, « Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 10, p. 2227–2235, 1993.
- [68] R. W. Talbot, K. M. Beecher, R. C. Harriss, et W. R. Cofer III, « Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 93, n° D2, p. 1638–1652, 1988.
- [69] W. R. Hartmann, M. O. Andreae, et G. Helas, « Measurements of organic acids over central Germany », *Atmospheric Environ. 1967*, vol. 23, n° 7, p. 1531–1533, 1989.
- [70] D. Grosjean, « Formic acid and acetic acid measurements during the Southern California Air Quality Study », *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, vol. 24, n° 10, p. 2699–2702, 1990.
- [71] N. Kumar, U. C. Kulshrestha, P. Khare, A. Saxena, K. M. Kumari, et S. S. Srivastava, « Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India », *Atmos. Environ.*, vol. 30, n° 20, p. 3545–3550, 1996.
- [72] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, et E. Glebov, « Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system », *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n° 1-2, p. 360–365, 2007.
- [73] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [74] V. Salvadó, X. Ribas, V. Zelano, G. Ostacoli, et M. Valiente, « The chemistry of iron in biosystems—III. Complex formation between Fe(III) and malonic acid in aqueous solutions », *Polyhedron*, vol. 8, n° 6, p. 813–818, 1989.
- [75] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [76] N. Seraghni, B. A. Dekkiche, S. Belattar, N. Debbache, et T. Sehili, « Role of Fe (III) and Oxalic Acid in the photo-Fenton System for 3-Methylphenol Degradation in Aqueous Solution under Natural and Artificial Light », *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 16, n° 9, 2018.
- [77] E. M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, et F. J. Beltrán, « Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 1-2, p. 214–222, 2009.
- [78] M. Kolář, « Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [79] B. C. Faust et R. G. Zepp, « Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 12, p. 2517–2522, 1993.
- [80] D. Xiao, Y. Guo, X. Lou, C. Fang, Z. Wang, et J. Liu, « Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction », *Chemosphere*, vol. 103, p. 354–358, 2014.
- [81] Z. Wang, X. Chen, H. Ji, W. Ma, C. Chen, et J. Zhao, « Photochemical cycling of iron mediated by dicarboxylates: special effect of malonate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 1, p. 263–268, 2009.
- [82] C. Weller, S. Horn, et H. Herrmann, « Photolysis of Fe (III) carboxylato complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, p. 24–36, 2013.
- [83] C.-H. Wu, L. Sun, et B. C. Faust, « Photochemical formation of copper (I) from copper (II)-dicarboxylate complexes: effects of outer-sphere versus inner-sphere coordination and of quenching by malonate », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 21, p. 4989–4996, 2000.

- [84] Y. Z. Hamada, B. Carlson, et J. Dangberg, « Interaction of malate and lactate with chromium (III) and iron (III) in aqueous solutions », *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, vol. 35, n° 7, p. 515–522, 2005.
- [85] C. F. Timberlake, « 975. Iron–malate and iron–citrate complexes », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 5078–5085, 1964.
- [86] P. Vukosav, V. Tomišić, et M. Mlakar, « Iron (III)-Complexes Engaged in the Biochemical Processes in Seawater. II. Voltammetry of Fe (III)-Malate Complexes in Model Aqueous Solution », *Electroanalysis*, vol. 22, n° 19, p. 2179–2186, 2010.
- [87] E. Mentasti, « Equilibriums and kinetics of the complex formation between iron (III) and α -hydroxycarboxylic acids », *Inorg. Chem.*, vol. 18, n° 6, p. 1512–1515, 1979.
- [88] W. H. Holms, « Control of flux through the citric acid cycle and the glyoxylate bypass in *Escherichia coli*. », in *Biochemical Society symposium*, 1987, vol. 54, p. 17–31.
- [89] C.-L. Escher et F. Widmer, « Lipid mobilization and gluconeogenesis in plants: do glyoxylate cycle enzyme activities constitute a real cycle? A hypothesis », *Biol. Chem.*, vol. 378, n° 8, p. 803–813, 1997.
- [90] E. M. Glebov *et al.*, « Intermediates in photochemistry of Fe (III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 10, n° 3, p. 425–430, 2011.
- [91] J. T. Smith et V. M. Doctor, « Properties of binary complexes between metal ions and glyoxalic or α -ketoglutaric or imidazolopyruvic acid », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 37, n° 3, p. 775–777, 1975.
- [92] I. P. Pozdnyakov *et al.*, « Photochemistry of Fe (III) complex with glyoxalic acid in aqueous solution », *High Energy Chem.*, vol. 43, n° 5, p. 406–409, 2009.
- [93] E. Bothe et D. Schulte-Frohlinde, « Reaction of dihydroxymethyl radical with molecular oxygen in aqueous solution », *Z. Für Naturforschung B*, vol. 35, n° 8, p. 1035–1039, 1980.
- [94] S. KV et A. Henglein, « Pulse radiolytic study on mechanism for oxidation and autoxidation of formaldehyde in aqueous solution », *BERICHTE BUNSEN-Ges. Phys. Chem.*, vol. 75, n° 8, p. 833, 1971.
- [95] R. T. Foley et R. C. Anderson, « Spectrophotometric studies on complex formation with sulfosalicylic acid. I. With iron III », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, n° 3, p. 1195–1197, 1948.
- [96] V. Salvadó, X. Ribas, et M. Valiente, « The chemistry of iron in biosystems—IV. Complex formation between iron (III) and 5-sulphosalicylic acid, in aqueous solution », *Polyhedron*, vol. 9, n° 22, p. 2675–2679, 1990.
- [97] I. P. Pozdnyakov *et al.*, « Photochemistry of Fe (III) and sulfosalicylic acid aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 182, n° 1, p. 75–81, 2006.
- [98] F. G. Kari et W. Giger, « Speciation and fate of ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in municipal wastewater treatment », *Water Res.*, vol. 30, n° 1, p. 122–134, 1996.
- [99] A. C. Alder *et al.*, « The fate of organic pollutants in wastewater and sludge treatment: Significant processes and impact of compound properties », *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 51, n° 12, p. 922–928, 1997.
- [100] J. Wang, J. Yu, X. Z. Kong, et L. Hou, « Spectrophotometric determination of EDTA in aqueous solution through ferriox formation using sodium sulfite as the reducer », *Chemosphere*, vol. 91, n° 3, p. 351–357, 2013.
- [101] M. Bucheli-Witschel et T. Egli, « Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids », *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 25, n° 1, p. 69–106, 2001.
- [102] O. Abida, G. Mailhot, M. Litter, et M. Bolte, « Impact of iron-complex (Fe (III)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 5, n° 4, p. 395–402, 2006.
- [103] J. Li, « 17 β -estradiol degradation photoinduced by iron complex, clay and iron oxide minerals: effect of the iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan, 2010.

- [104] P. Kocot, A. Karocki, et Z. Stasicka, « Photochemistry of the Fe (III)–EDTA complexes: A mechanistic study », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 179, n° 1-2, p. 176–183, 2006.
- [105] P. Natarajan et J. F. Endicott, « Photoredox behavior of transition metal-ethylenediaminetetraacetate complexes. Comparison of some Group VIII metals », *J. Phys. Chem.*, vol. 77, n° 17, p. 2049–2054, 1973.
- [106] M. Orama, H. Hyvönen, H. Saarinen, et R. Aksela, « Complexation of [S, S] and mixed stereoisomers of N, N'-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe (III), Cu (II), Zn (II) and Mn (II) ions in aqueous solution », *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, n° 24, p. 4644–4648, 2002.
- [107] Y. Chen, Z. Liu, Z. Wang, M. Xue, X. Zhu, et T. Tao, « Photodegradation of propranolol by Fe (III)–citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media », *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, p. 202–208, 2011.
- [108] A. P. S. Batista, B. A. Cottrell, et R. F. P. Nogueira, « Photochemical transformation of antibiotics by excitation of Fe (III)-complexes in aqueous medium », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 274, p. 50–56, 2014.
- [109] D. Wan, J. Zuo, Y. Chen, Q. Chen, et Y. Zuo, « Photodegradation of amitriptyline in Fe (III)-citrate-oxalate binary system: Synergistic effect and mechanism », *Chemosphere*, vol. 210, p. 224–231, 2018.
- [110] S.-P. Sun, X. Zeng, et A. T. Lemley, « Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitritotriacetate complexes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 252, p. 155–165, 2013.
- [111] B. M. Souza, M. W. Dezotti, R. A. Boaventura, et V. J. Vilar, « Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: a case study on diclofenac removal from aqueous solutions », *Chem. Eng. J.*, vol. 256, p. 448–457, 2014.
- [112] O. G. Júnior *et al.*, « Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products », *J. Environ. Manage.*, vol. 213, p. 20–26, 2018.
- [113] B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, et A. J. Guwy, « The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK », *Water Res.*, vol. 42, n° 13, p. 3498–3518, 2008.
- [114] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, et R. S. Ward, « Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence », *Environ. Pollut.*, vol. 163, p. 287–303, 2012.
- [115] O. A. Jones, J. N. Lester, et N. Voulvoulis, « Pharmaceuticals: a threat to drinking water? », *TRENDS Biotechnol.*, vol. 23, n° 4, p. 163–167, 2005.
- [116] M. Naviner *et al.*, « Antimicrobial resistance of *Aeromonas* spp. isolated from the growth pond to the commercial product in a rainbow trout farm following a flumequine treatment », *Aquaculture*, vol. 315, n° 3-4, p. 236–241, 2011.
- [117] M. Crane, C. Watts, et T. Boucard, « Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals », *Sci. Total Environ.*, vol. 367, n° 1, p. 23–41, 2006.
- [118] W. Sanchez *et al.*, « Adverse effects in wild fish living downstream from pharmaceutical manufacture discharges », *Environ. Int.*, vol. 37, n° 8, p. 1342–1348, 2011.
- [119] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, et D. Kassinos, « Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes », *Environ. Int.*, vol. 35, n° 2, p. 402–417, 2009.
- [120] I. Oller, S. Malato, et Ja. Sánchez-Pérez, « Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review », *Sci. Total Environ.*, vol. 409, n° 20, p. 4141–4166, 2011.
- [121] Q. Vicens, « Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides », PhD Thesis, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, 2002.

- [122] D. Yala, A. S. Merad, D. Mohamedi, et M. N. Ouar Korich, « Classification et mode d'action des antibiotiques », *Médecine Maghreb*, vol. 91, n° 1, 2001.
- [123] E. Bergogne-Bérézin et P. Dellamonica, *Antibiothérapie en pratique clinique*. (DEPRECIATED), 1999.
- [124] 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 », PhD Thesis, Université Paris-Est, 2010.
- [125] « Marché mondial ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.leem.org/marche-mondial>. [Consulté le: 13-févr-2019].
- [126] M. Nacera et B. Brahim, « Consommation de médicaments et maîtrise des dépenses de santé en Algérie ».
- [127] O. Mehenni, « Médicaments : un chiffre d'affaires de 3,8 milliards de dollars en Algérie », *Algerie Eco*, 20-juin-2018. .
- [128] A. B. Boxall, D. W. Kolpin, B. Halling-Sørensen, et J. Tolls, *Peer reviewed: are veterinary medicines causing environmental risks?* ACS Publications, 2003.
- [129] J. P. Bound, K. Kitsou, et N. Voulvoulis, « Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 21, n° 3, p. 301–307, 2006.
- [130] C. Hignite et D. L. Azarnoff, « Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent », *Life Sci.*, vol. 20, n° 2, p. 337–341, 1977.
- [131] C. Carlsson, A.-K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, et T. Kühler, « Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients », *Sci. Total Environ.*, vol. 364, n° 1-3, p. 67–87, 2006.
- [132] J. Kim, Y. Park, et K. Choi, « Phototoxicity and oxidative stress responses in *Daphnia magna* under exposure to sulfathiazole and environmental level ultraviolet B irradiation », *Aquat. Toxicol.*, vol. 91, n° 1, p. 87–94, 2009.
- [133] K.-P. Henschel, A. Wenzel, M. Diedrich, et A. Fliedner, « Environmental hazard assessment of pharmaceuticals », *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 25, n° 3, p. 220–225, 1997.
- [134] K. Kümmerer, T. Steger-Hartmann, et M. Meyer, « Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage », *Water Res.*, vol. 31, n° 11, p. 2705–2710, 1997.
- [135] T. Steger-Hartmann, K. Kümmerer, et J. Schecker, « Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by twostep solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 726, n° 1-2, p. 179–184, 1996.
- [136] M. Stumpf, T. A. Ternes, K. Haberer, P. Seel, et W. Baumann, « Determination of pharmaceuticals in sewage plants and river water », *Vom Wasser*, vol. 86, p. 291–304, 1996.
- [137] A. Togola, « Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques », PhD Thesis, Bordeaux 1, 2006.
- [138] H.-R. Buser, M. D. Müller, et N. Theobald, « Occurrence of the pharmaceutical drug clofibrac acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 1, p. 188–192, 1998.
- [139] H.-R. Buser, T. Poiger, et M. D. Müller, « Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 22, p. 3449–3456, 1998.
- [140] F. M. Christensen, « Pharmaceuticals in the environment—a human risk? », *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 28, n° 3, p. 212–221, 1998.
- [141] R. Velagaleti, « Behavior of pharmaceutical drugs (human and animal health) in the environment », *Drug Inf. J.*, vol. 31, n° 3, p. 715–722, 1997.

- [142] D. W. Kolpin, M. Skopec, M. T. Meyer, E. T. Furlong, et S. D. Zaugg, « Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions », *Sci. Total Environ.*, vol. 328, n° 1-3, p. 119–130, 2004.
- [143] T. Ternes, M. Bonerz, et T. Schmidt, « Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 938, n° 1-2, p. 175–185, 2001.
- [144] G.-G. Yin, R. S. Kookana, et Y.-J. Ru, « Occurrence and fate of hormone steroids in the environment », *Environ. Int.*, vol. 28, n° 6, p. 545-551, déc. 2002.
- [145] B. Blondel, « Résidus médicamenteux dans les eaux: état des lieux, risques sanitaires et solutions d'avenir », PhD Thesis, 2013.
- [146] H. Budzinski et A. Togola, « Présence des résidus de médicaments dans les différents compartiments du milieu aquatique », *Environ. Risques Santé*, vol. 5, n° 4, p. 248-253, juill. 2006.
- [147] F. C. Cabello, « Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment », *Environ. Microbiol.*, vol. 8, n° 7, p. 1137–1144, 2006.
- [148] J. M. Haguenoer *et al.*, « Rapport de l'académie nationale de pharmacie: Médicaments et environnement". 105p », 2008.
- [149] A. Tauxe-Wuersch, L. F. De Alencastro, D. Grandjean, et J. Tarradellas, « Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment », *Water Res.*, vol. 39, n° 9, p. 1761–1772, 2005.
- [150] G. W. Aherne, « Immunoassays in the analysis of water », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 21, n° 1-2, p. 79–88, 1985.
- [151] T. A. Ternes, M. Stumpf, B. Schuppert, et K. Haberer, « Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage and river water », *Vom Wasser*, vol. 90, p. 295–309, 1998.
- [152] J. E. Drewes, T. Heberer, et K. Reddersen, « Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse », *Water Sci. Technol.*, vol. 46, n° 3, p. 73–80, 2002.
- [153] H.-J. Stan, T. Heberer, et M. Linkerhägner, « Occurrence of clofibric acid in the aquatic system— is the use in human medical care the source of the contamination of surface, ground and drinking water? », *Vom Wasser Weinh.*, vol. 83, p. 57–68, 1994.
- [154] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, et R. Fanelli, « Presence of therapeutic drugs in the environment », *The Lancet*, vol. 355, n° 9217, p. 1789-1790, mai 2000.
- [155] J.-M. Pépin, « Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement », PhD Thesis, Université de Sherbrooke., 2006.
- [156] G. Nentwig, M. Oetken, et J. Oehlmann, « Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates—the example of carbamazepine and clofibric acid », in *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer, 2004, p. 195–208.
- [157] B. Ferrari, N. Paxeus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric, « Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, n° 3, p. 359–370, 2003.
- [158] J.-W. Kim *et al.*, « Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*) », *J. Toxicol. Sci.*, vol. 34, n° 2, p. 227–232, 2009.
- [159] B. Quinn, F. Gagné, et C. Blaise, « An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* », *Sci. Total Environ.*, vol. 389, n° 2-3, p. 306–314, 2008.
- [160] B. Nunes, F. Carvalho, et L. Guilhermino, « Effects of widely used pharmaceuticals and a detergent on oxidative stress biomarkers of the crustacean *Artemia parthenogenetica* », *Chemosphere*, vol. 62, n° 4, p. 581–594, 2006.
- [161] D. R. Dietrich, S. F. Webb, et T. Petry, « Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment », *Toxicol. Lett.*, vol. 131, n° 1-2, p. 1–3, 2002.

- [162] R. A. Brain *et al.*, « Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum* », *Aquat. Toxicol.*, vol. 70, n° 1, p. 23–40, 2004.
- [163] B. W. Brooks *et al.*, « Waterborne and sediment toxicity of fluoxetine to select organisms », *Chemosphere*, vol. 52, n° 1, p. 135–142, 2003.
- [164] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtiera, et M. Rubino, « Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products », *Sci. Total Environ.*, vol. 348, n° 1-3, p. 93–101, 2005.
- [165] P. C. Okkerman, C. P. Groshart, et A. Pijnenburg, « Chemical study on estrogens », *Rapp. 2001028*, 2001.
- [166] A. Lange *et al.*, « Sexual reprogramming and estrogenic sensitization in wild fish exposed to ethinylestradiol », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 4, p. 1219–1225, 2009.
- [167] C. A. Harris *et al.*, « The consequences of feminization in breeding groups of wild fish », *Environ. Health Perspect.*, vol. 119, n° 3, p. 306–311, 2010.
- [168] N. Ruaux, « Les perturbateurs endocriniens en 12 projets », 2012.
- [169] M. Collette-Bregand, A. James, C. Munshy, et G. Bocquene, « Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques-Etat des lieux et perspectives », 2009.
- [170] C. Moubareck, N. Bourgeois, et F. Doucet-Populaire, « L'utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine », *Environ. Risques Santé*, vol. 2, n° 2, p. 97–104, 2003.
- [171] J. A. McLachlan, E. Simpson, et M. Martin, « Endocrine disrupters and female reproductive health », *Best Pract. Res. Clin. Endocrinol. Metab.*, vol. 20, n° 1, p. 63–75, 2006.
- [172] C. De Palma *et al.*, « Ibuprofen-arginine generates nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effects », *Pharmacol. Res.*, vol. 60, n° 4, p. 221–228, 2009.
- [173] J. V. Aranda et R. Thomas, « Systematic review: intravenous ibuprofen in preterm newborns », in *Seminars in Perinatology*, 2006, vol. 30, p. 114–120.
- [174] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, et B. Gaetano, « Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 30, n° 3, p. 499–509, 2002.
- [175] N. Lindqvist, T. Tuhkanen, et L. Kronberg, « Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters », *Water Res.*, vol. 39, n° 11, p. 2219–2228, 2005.
- [176] C. S. Yong *et al.*, « Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxamer 188 and menthol », *Int. J. Pharm.*, vol. 269, n° 1, p. 169–176, 2004.
- [177] S. L. Ambuludi, « Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes: étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique », PhD Thesis, Université Paris-Est, 2012.
- [178] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. H. Lützhøft, et S. Jørgensen, « Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review », *Chemosphere*, vol. 36, n° 2, p. 357–393, 1998.
- [179] H. J. De Lange, W. Noordoven, A. J. Murk, M. Lürling, et E. Peeters, « Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals », *Aquat. Toxicol.*, vol. 78, n° 3, p. 209–216, 2006.
- [180] F. Pomati, A. G. Netting, D. Calamari, et B. A. Neilan, « Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor* », *Aquat. Toxicol.*, vol. 67, n° 4, p. 387–396, 2004.
- [181] M. Cleuvers, « Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects », *Toxicol. Lett.*, vol. 142, n° 3, p. 185–194, 2003.

- [182] J. Beausse, « Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 23, n° 10-11, p. 753–761, 2004.
- [183] T. Scheytt, P. Mersmann, R. Lindstädt, et T. Heberer, « Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments », *Chemosphere*, vol. 60, n° 2, p. 245–253, 2005.
- [184] K. Fent, A. A. Weston, et D. Caminada, « Ecotoxicology of human pharmaceuticals », *Aquat. Toxicol. Amst. Neth.*, vol. 76, n° 2, p. 122-159, févr. 2006.
- [185] T. A. Ternes, « Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers », *Water Res.*, vol. 32, n° 11, p. 3245–3260, 1998.
- [186] H.-R. Buser, T. Poiger, et M. D. Müller, « Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 15, p. 2529–2535, 1999.
- [187] M. Winkler, J. R. Lawrence, et T. R. Neu, « Selective degradation of ibuprofen and clofibrac acid in two model river biofilm systems », *Water Res.*, vol. 35, n° 13, p. 3197–3205, 2001.
- [188] E. Zuccato, S. Castiglioni, et R. Fanelli, « Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment », *J. Hazard. Mater.*, vol. 122, n° 3, p. 205–209, 2005.
- [189] D. Ashton, M. Hilton, et K. V. Thomas, « Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom », *Sci. Total Environ.*, vol. 333, n° 1-3, p. 167–184, 2004.
- [190] R. Andreozzi, M. Raffaele, et P. Nicklas, « Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment », *Chemosphere*, vol. 50, n° 10, p. 1319–1330, 2003.
- [191] A. S. Mestre, J. Pires, J. M. F. Nogueira, et A. P. Carvalho, « Activated carbons for the adsorption of ibuprofen », *Carbon*, vol. 45, n° 10, p. 1979–1988, 2007.
- [192] P. Banerjee, P. Das, A. Zaman, et P. Das, « Application of graphene oxide nanoplatelets for adsorption of ibuprofen from aqueous solutions: evaluation of process kinetics and thermodynamics », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 101, p. 45–53, 2016.
- [193] A. Joss *et al.*, « Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment », *Water Res.*, vol. 39, n° 14, p. 3139–3152, 2005.
- [194] M. Zupanc *et al.*, « Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, n° 4, p. 1104–1112, 2013.
- [195] P. H. Roberts et K. V. Thomas, « The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment », *Sci. Total Environ.*, vol. 356, n° 1-3, p. 143–153, 2006.
- [196] M. J. Quero-Pastor, M. C. Garrido-Perez, A. Acevedo, et J. M. Quiroga, « Ozonation of ibuprofen: a degradation and toxicity study », *Sci. Total Environ.*, vol. 466, p. 957–964, 2014.
- [197] R. K. Szabó, C. Megyeri, E. Illés, K. Gajda-Schranz, P. Mazellier, et A. Dombi, « Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 84, n° 11, p. 1658–1663, 2011.
- [198] J. C. C. da Silva, J. A. R. Teodoro, R. J. de C. F. Afonso, S. F. Aquino, et R. Augusti, « Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina* », *J. Mass Spectrom.*, vol. 49, n° 2, p. 145–153, 2014.
- [199] F. Mendez-Arriaga, S. Esplugas, et J. Gimenez, « Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton », *Water Res.*, vol. 44, n° 2, p. 589–595, 2010.
- [200] J. Choina *et al.*, « Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of the pharmaceutical ibuprofen », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 274, p. 108–116, 2014.

- [201] Z. Lei, J. Wang, L. Wang, X. Yang, G. Xu, et L. Tang, « Efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution using novel visible-light responsive graphene quantum dot/AgVO₃ nanoribbons », *J. Hazard. Mater.*, vol. 312, p. 298–306, 2016.
- [202] I. Michael *et al.*, « Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, p. 1015–1027, 2014.

Chapitre II

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

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

II.1. Réactifs et solvants

- Sulfate de Fer ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Riedel-de Haën
- Acide malique, Biochem, 99%
- Acide malonique, Biochem, 99%
- Acide sulfurique, Prolabo, 96%
- Hydroxyde de Sodium, prolabo, 98%
- Peroxyde d'hydrogène, Scharlau, 30%
- Isopropanol, Scharlau, 99.8%
- Chloroforme, Prolabo, 99%
- 1,10-phenanthroline, Prolabo, > 99%
- acétate de sodium, Prolabo, 99%
- Sel de Mohr, Labosi, 99 %
- Tétrachlorure de titane, Flucka, 98%
- Benzène, Prolabo, 99.7%
- Phénol, Flucka, ~ 90%
- Dichromate de potassium, Prolabo, 99%
- Sulfate de mercure, Prolabo, 98%
- Sulfate d'argent, Fluka, 99%
- Sulfate de cuivre héptahydraté, pro analysis Merck, 99%
- Sulfate de calcium dihydraté, pro analysis Merck, 99%
- Sulfate de manganèse, Sigma-Aldrich,
- Sulfate de magnésium, Sigma-Aldrich,

II.2. Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure fournie par un appareil milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) de résistivité ($R = 18 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$). Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA, HI 8521 ». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7 et 10. La précision des mesures est de l'ordre de 0,01 unité. Dans la majorité des expériences réalisées, nous avons utilisé de l'acide sulfurique (0.5M) ou

de la soude NaOH (1N) pour ajuster le pH à des valeurs précises. La force ionique des solutions n'a pas été contrôlée.

❖ **Solution mère de l'ibuprofène (IBP) ($2 \times 10^{-4} \text{M}$)**

Une masse de 0,0206 g de l'IBP a été dissoute dans 500 ml d'eau à température ambiante et maintenue sous agitation en absence de lumière pendant 2 jours pour obtenir la concentration voulue de l'IBP.

❖ **Solution mère de Fe(III)**

Une masse de 0.1999g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a été dissoute dans 50 ml d'eau pour obtenir la concentration de $2 \times 10^{-2} \text{M}$, la solution doit être utilisée immédiatement après préparation.

❖ **Solution mère d'acide malonique (10^{-2}M)**

0,206g d'acide malonique a été dissoute dans 100 ml d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

❖ **Solution mère d'acide malique (10^{-2}M)**

0,1328g d'acide malique a été dissoute dans 100 ml d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

II.3. Solution pour les dosages

II.3.1. Dosage du Fe(II)

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

La solution tampon a été préparée dans une fiole de 1000 ml par mélange de 600 ml d'une solution 1N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1N) et complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

❖ **1,10-phénanthroline (1 g.L^{-1})**

Une quantité de 1g de 1,10-phénanthroline a été dissoute dans 1000 ml d'eau. Une protection contre la lumière a été utilisée. La solution a été agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux.

II.3.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

❖ **Solution acide de chlorure de titanium**

10 ml de TiCl_4 a été diluée dans 1 litre d'une solution (2N) d'acide sulfurique.

II.3.3. Dosage des radicaux hydroxyle

❖ **Solution mère du benzène ($2 \times 10^{-2} \text{M}$)**

0,89 ml du benzène a été dilué dans 500 ml d'eau pure. La solution a été agitée pour assurer sa dissolution complète.

II.3.4. Demande chimique en oxygène (DCO)

❖ Solution acide de sulfate d'argent

0,66 g de sulfate d'argent cristallisé a été dissoute dans 100 ml d'acide sulfurique concentré (36 N).

❖ Solution de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3}M$)

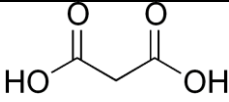
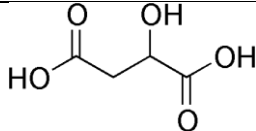
2,4518 g de dichromate de potassium a été dissoute dans 1000 ml d'eau à température ambiante, isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

II.4. Préparation des complexes

II.4.1. Propriété physicochimique des acides

Les acides carboxyliques sont les composants importants des complexes Fe(III)-Carboxylate étudiés dans ce travail. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés physiques de ces acides carboxyliques. Ces acides comprennent l'acide malonique et l'acide malique. Le *tableau II.1* énumère leurs constantes de dissociation.

Tableau II.1. Propriété physicochimiques des acides carboxyliques.

Acide	Formule brute	pKa	Structure
Acide malonique	$C_3H_4O_4$	$pK_{a1} = 2,83$ $pK_{a2} = 5,69$	
Acide malique	$C_4H_6O_5$	$pK_{a1} = 3,46$ $pK_{a2} = 5,10$	

II.4.2. Synthèse des complexes

La synthèse des complexes Fe(III)-malonate et Fe(III)-malate est effectuée en utilisant la méthode du ratio molaire [1]. Cette méthode est basée sur les mesures spectrophotométriques. Nous maintenons constante la concentration des ions métalliques en solution aqueuse (dans notre cas le Fe^{3+}) et la concentration de l'acide relatif est augmentée dans l'expérience. L'absorbance de la solution aqueuse augmente avec l'augmentation de la concentration en acide jusqu'à ce qu'elle devienne stable, ce qui indique que les ions métalliques sont totalement complexés par l'acide.

II.5. Dispositifs d'irradiations

II.5.1. Irradiation monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été effectuées à l'aide d'un dispositif équipé d'un tube en pyrex chemisé d'eau au centre d'un cylindre et placé sur une plaque d'agitation magnétique, il est entouré de trois lampes du type Philips HPW 125 (*Figure II.1*)

La lampe utilisée comme source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure moyenne pression dont l'émission, filtrée par un globe noir se situe principalement à 365 nm. Il existe d'autres composantes dont le pourcentage est faible : 313 nm (2 %), 334 nm (6,5 %), 405 nm (2,7 %) et 434 nm (1,3 %). La composante infrarouge de l'émission de la lampe est totalement absorbée par l'eau entourant le réacteur.

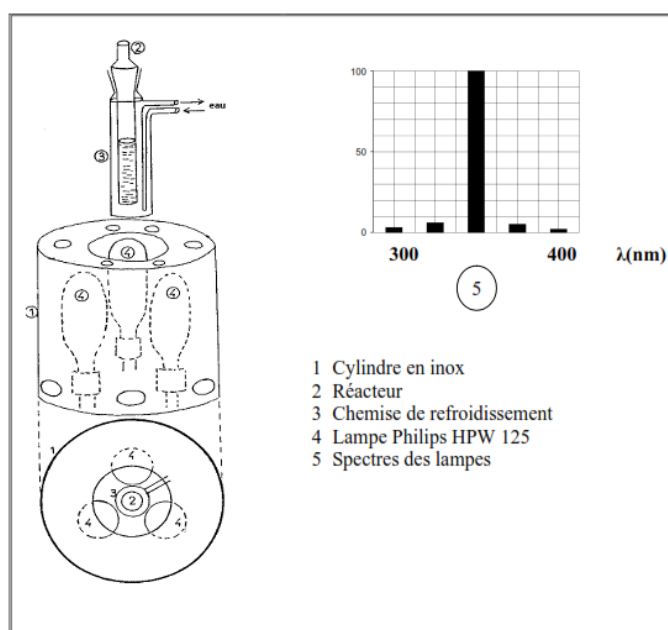


Figure II.1. Dispositif d'irradiation monochromatique à 365nm

II.5.2. Irradiation polychromatique (300 nm <math><\lambda</math> <math>< 450\text{ nm}</math>)

Le dispositif d'irradiation polychromatique à 300 nm <math><\lambda</math> <math>< 450\text{ nm}</math> 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.2*). 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.2*). 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.

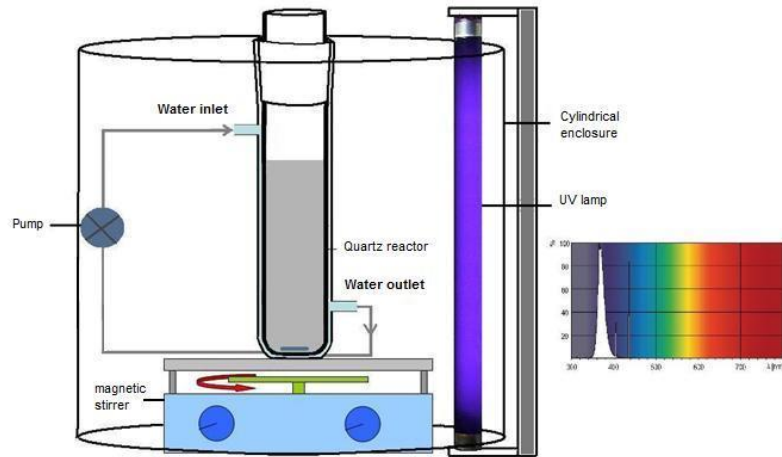


Figure II.2. Dispositif d'irradiation polychromatique $300\text{nm} < \lambda < 450\text{nm}$.

II.5.3. Irradiation à 310 nm

Les irradiations à 310 nm ont été réalisées dans une enceinte métallique, équipée d'un réacteur cylindrique en pyrex ($d_{\text{int}}= 2\text{cm}$, $d_{\text{ext}}= 3\text{cm}$, $l = 56\text{cm}$ et 60cm)(*Figure II.3*). Les solutions ont été refroidies par une circulation d'eau et maintenues sous agitation durant l'expérience. Le réacteur est entouré de 6 lampes de type Duke Sun Lamp GL 20 W ayant un maximum d'émissions vers 310 nm. Le spectre d'émission est présenté sur la même figure.

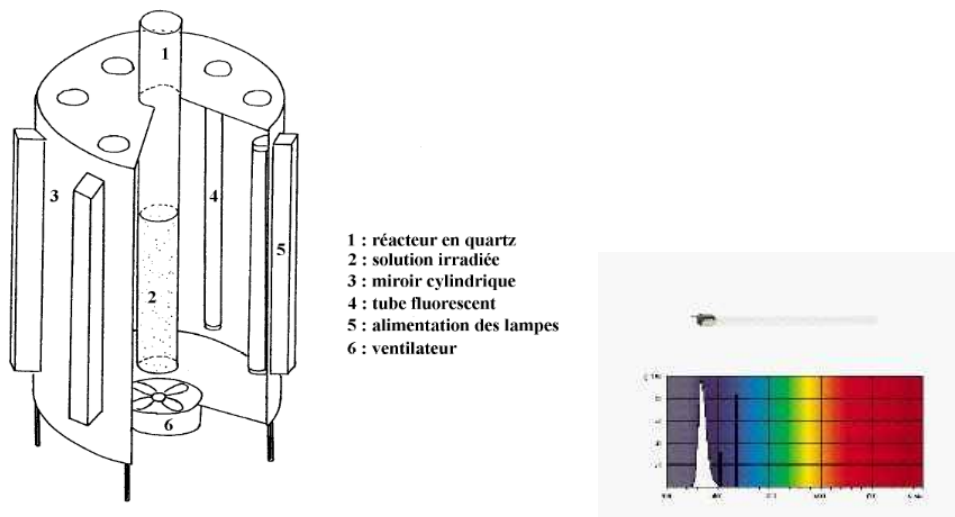


Figure II.3. Dispositif d'irradiation monochromatique à 310nm

II.5.4. Irradiations en lumière solaire naturelle

Les tests sous rayonnement solaire naturel ont été effectués pendant des journées ensoleillées à Constantine (Algérie), latitude $36^{\circ} 20' \text{ N}$, longitude $6^{\circ} 37' \text{ E}$. Les expériences ont été

effectuées dans un réacteur cylindrique en pyrex placé verticalement. Le mélange réactionnel a été agité en continu avec un barreau magnétique.

II.6. Techniques d'analyse

II.6.1. Analyse par spectroscopie UV/visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type « Thermo scientific spectrophotometer » contrôlé par le logiciel «Thermo INSIGHT» pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.



Figure II.4. Spectrophotomètre UV-visible «Thermo scientific».

II.6.2. Analyse chromatographique liquide à haute performance

La quantification des réactifs a été réalisée par chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC-20C system fonctionnant en mode isocratique (*Figure II.5*), équipé d'une colonne Supelco HC-C18 (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm) et d'un détecteur UV-Visible. Le système est contrôlé par le logiciel « Lab creation » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes.

Les phases mobiles utilisées dans la recherche sont les suivantes:

- ✓ Pour analyser le l'IBP et ses photoproduits, un mélange d'une solution aqueuse d'acide acétique à 0,01% et d'acétonitrile (40/60, v/v) a été utilisé comme phase mobile, le débit utilisé au cours de l'analyse est de 1,0 mL min⁻¹, la longueur de détection a été fixée à 220nm.
- ✓ Lors de la quantification des radicaux •OH, La formation du phénol à partir du benzène a été contrôlée à 270 nm et l'éluant était un mélange acétonitrile/eau (30/70, v/v) et le débit est de 1,0 ml.min⁻¹.



Figure II.5. Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC20

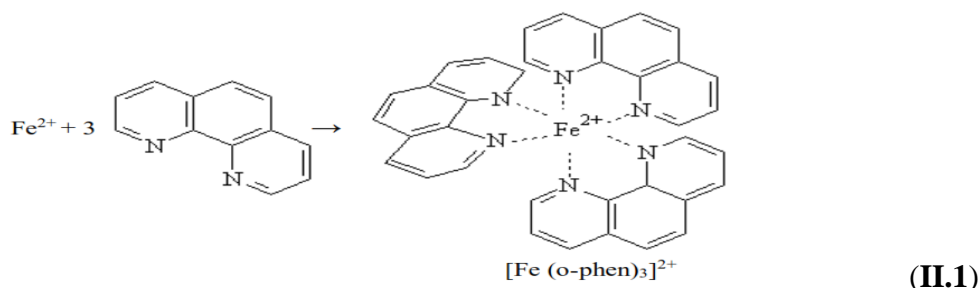
II.6.3. Analyse par spectrométrie de masse

L'identification des photoproduits a été réalisée à l'aide d'une HPLC Thermo Accela équipée d'un détecteur PDA, couplée à un spectromètre de masse Thermo LTQ OrbitrapDiscovery utilisant l'ionisation ESI et fonctionnant en mode de balayage complet ($R > 30000$). La séparation a été effectuée en utilisant une colonne Phenomenex Luna C18 (150 mm x 4,6 mm x 5 μ m).

II.7. Méthodes de dosage chimiques

II.7.1. Dosage de Fe(II)

Dans le but de doser les ions Fe^{2+} lors de l'irradiation, une méthode de dosage colorimétrique à l'ortho-phénanthroline a été utilisée [2]. En présence d'ortho-phénanthroline, les ions Fe^{2+} réagissent avec apparition d'un complexe stable de coloration rouge-orangé (**Eq II.1**). La concentration en ions Fe^{2+} d'une solution peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance après réalisation d'une courbe d'étalonnage (**Figure II.6**). Le coefficient d'extinction molaire ϵ à 510 nm est de $11725 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [2].



Les solutions à doser ont été préparées dans des fioles de 10 ml. Des volumes de 2 ml de tampon acétate (pH= 4,5), 1 ml de 1,10-phénanthroline (1g/l) et 2 ml de l'échantillon ont été introduits. La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Après

agitation, le mélange est conservé à l'obscurité pendant 1h. L'absorbance est ensuite mesurée à 510 nm. La concentration en Fe^{2+} de la solution à doser est calculée selon l'Eq II.2

$$[Fe^{2+}] = \frac{(A_{mesurée} - A_{blanc}) \times 10}{2 l \epsilon_{510}} \quad (\text{II.2})$$

A : Absorbance

l : Trajet optique ($l=1\text{cm}$)

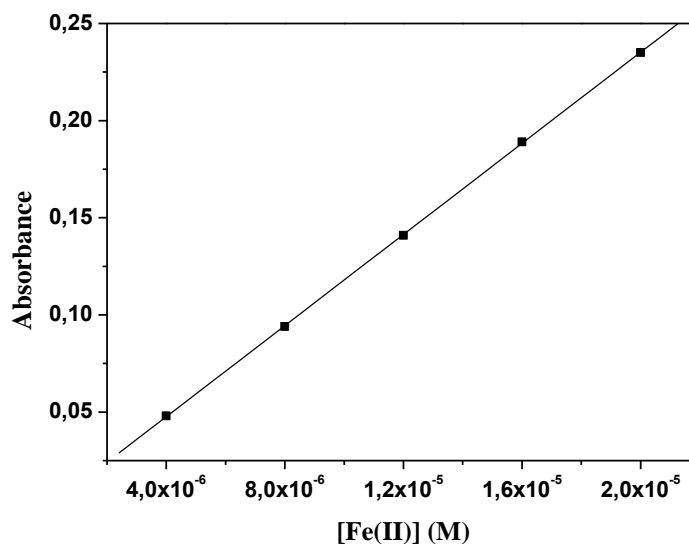
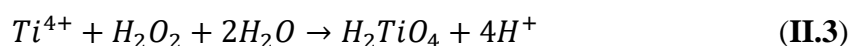


Figure II.6. Courbe d'étalonnage du Fe(II)

II.7.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

Nous avons déterminé la concentration du peroxyde d'hydrogène par la méthode colorimétrique au chlorure de titane [3], le principe de cette technique repose sur la formation immédiate d'un complexe jaune très stable à température ambiante suite à la réaction des ions Ti^{4+} avec le peroxyde en milieu acide pour produire l'acide pertitanique (H_2TiO_4), selon la réaction :



Mode opératoire

Dans une fiole jaugée de 10 ml, les volumes suivants ont été introduits :

- 0,8 ml d'une solution acide de chlorure de titane
- 0,8 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N).
- 4 ml de l'échantillon à analyser.
- Un volume d'eau ultra pure pour compléter la solution jusqu'au trait de jauge.

Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ 10 min pour que tout le peroxyde d'hydrogène réagisse. La lecture de l'absorbance s'effectue à 410 nm. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\varepsilon_{410} = 737 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [3].

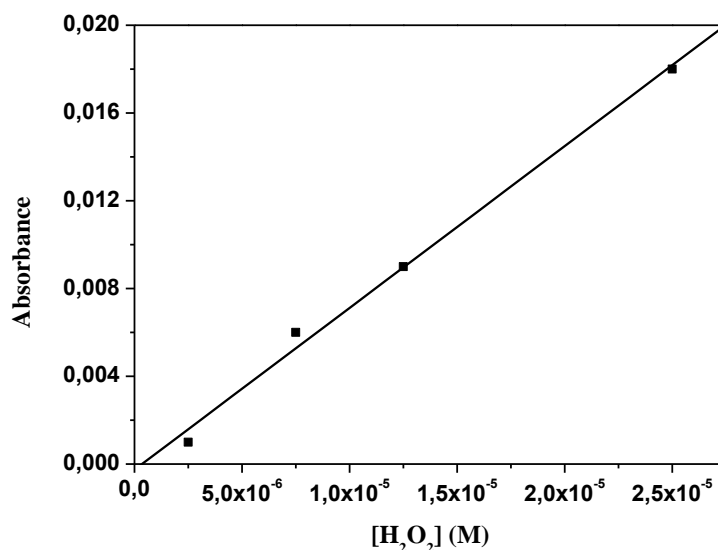


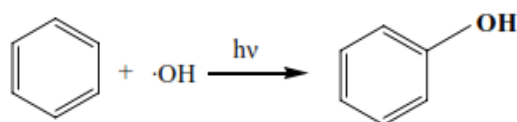
Figure II.7. Courbe d'étalonnage de H₂O₂

La concentration de H₂O₂ est calculée par la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{(A_{mesurée} - A_{blanc}) \times 10}{4 l \varepsilon_{410}} \quad (\text{II.4})$$

II.7.3. Dosage des radicaux hydroxyle

Le piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par des fortes concentrations en benzène (7mM) a été utilisé pour déterminer le rendement de formation de radicaux $\bullet\text{OH}$. L'hydroxylation du benzène par les $\bullet\text{OH}$ pour produire du phénol est un processus assez sélectif compte tenu de la grande réactivité du benzène avec $\bullet\text{OH}$ ($k \approx 8 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)[4], [5].



L'oxydation du benzène induite par les $\bullet\text{OH}$ forme le phénol avec un rendement de presque 100% [6]–[8] et donc les concentrations de radicaux hydroxyle formés photochimiquement ont été déterminées par l'équation (II.5), où $C_{\text{phénol}}$ est la concentration du phénol à l'instant (t).

$$C_{HO\cdot} = C_{phénol} \quad (II.5)$$

La concentration de phénol a été déterminée par interpolation de la droite d'étalonnage représentée sur la *Figure II.8*.

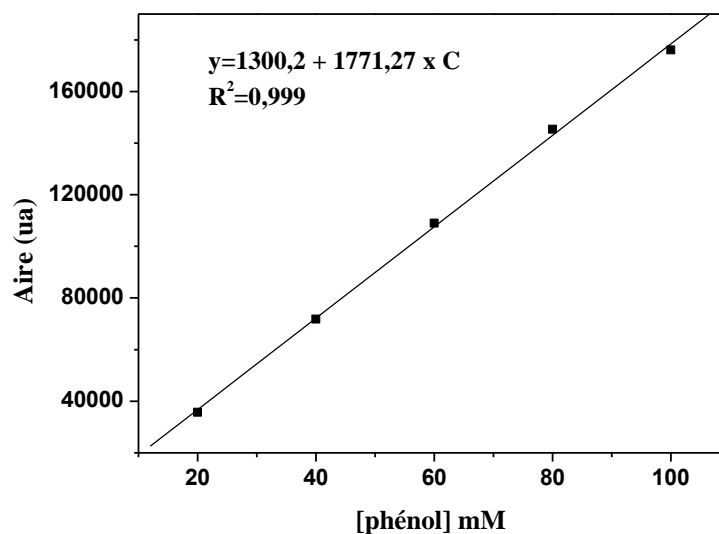


Figure II.8. Courbe d'étalonnage du phénol

II.7.4. Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

Dans ce travail, la DCO a été mesurée selon la méthode décrite par *Thomas et Mazas*[9], en utilisant le dichromate de potassium comme oxydant. Le principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques présentes dans l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalents résiduel.

Mode opératoire :

Introduire dans des tubes à essai :

- 3 ml de la solution acide.
- 0,1g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon (ou d'eau distillée pour le blanc).
- 1 ml de dichromate de potassium.

Après fermeture hermétique et homogénéisation, les tubes sont placés dans un bloc chauffant de modèle WTW CR 3200 pendant 2 h à 148°C (*Figure II.9*). La solution est laissée refroidir pendant environ 1 heure.

L'absorbance de cette solution est mesurée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 440nm (longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium).

La droite d'étalonnage, représentant la DCO, en fonction de l'absorbance est représentée sur la *figure II.10*.



Figure II.9. Bloc chauffant.

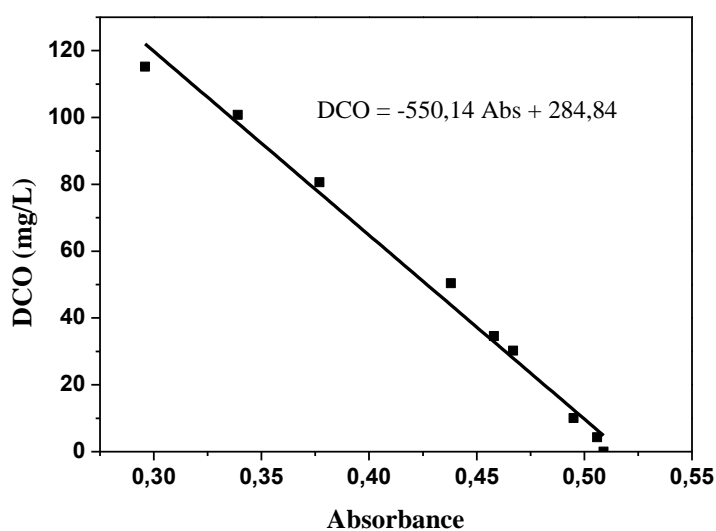


Figure II.10. Courbe d'étalonnage de la DCO.

II.7.5. Carbone organique total

Les mesures de carbone organique total (COT) ont été effectuées dans un analyseur Shimadzu TOC-5000 équipé d'un détecteur de gaz infrarouge non dispersif (NDIR) et d'un

échantillonneur automatique Shimadzu ASI 5000A. Le tube de combustion a été rempli de catalyseur (platine) pour la détermination du carbone total ($T = 953 \text{ K}$). L'eau ultra-pure et de l'air synthétique de haute pureté à un débit de 150ml/min ont été utilisés. Le standard utilisé pour la détermination du carbone total utilisé est le phtalate acide de potassium ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), le carbonate et bicarbonate de potassium pour le carbone inorganique.

II.8.Démarche expérimentale

La phototransformation d'un produit pharmaceutique par les complexes organique de Fe(III) en solution aqueuse homogène a été étudiée. Au cours de ce travail l'ibuprofène (IBP) a été choisi pour son utilisation intense dans la vie courante et pour le risque qu'il présente à l'environnement.

La synthèse des complexes organique de Fe(III) (Fe(III)-malonate et Fe(III)-malate) était la première étape dans ce travail. Dans la suite la caractérisation de ces complexes par les méthodes spectroscopiques était nécessaire.

Le comportement photochimique des complexes organiques de Fe(III) a été étudié dans une seconde étape, où les irradiations par le biais de lampes émettant dans un domaine du proche visible (365nm). Le suivi par spectroscopie permet de suivre la photolyse des complexes. Par ailleurs la formation du Fe(II) issu de la photolyse des complexes été également suivi. Au même titre, le peroxyde d'hydrogène généré par ce processus photochimique a été suivi pour mettre en évidence la réaction de Fenton.

Dans une autre partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution du système polluant-complexes de Fe(III). Nous avons tout d'abord suivi la stabilité des mélanges (complexe et polluant), à l'obscurité et à température ambiante, afin de nous affranchir de tout processus autre que photochimique. Le suivi de l'interaction des constituants du mélange a été réalisé par spectrophotométrie et par CLHP. Après cette étape, l'étude photochimique de ces mélanges a été amplement accomplie.

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

- La concentration initiale en complexe de Fe(III),
- La concentration du substrat,
- La longueur d'onde d'irradiation,
- Le pH,
- L'oxygène,

Tous ses facteurs permettent de donner un éclaircissement sur le processus photocatalyse et par voie de conséquence proposer un mécanisme réactionnel de la dégradation du polluant.

L'apport extérieur de H_2O_2 sur la cinétique de la réaction photochimique du système complexe-polluant a été examiné au même titre que le système précédent en tenant compte de l'effet de paramètres importants sur le cours de la réaction.

En se basant sur les résultats obtenus en termes cinétique et mécanistique ainsi que sur l'étude analytique nous avons proposé un mécanisme réactionnel de dégradation de ce polluant.

Pour suivre la minéralisation du polluant par le processus photochimique, la demande chimique en oxygène (DCO) dans les mélanges complexe-polluant a été examinée sous irradiation artificielle à 365nm.

Pour mieux comprendre le comportement photochimique dans le milieu aquatique, les mélanges complexe-polluant ont été exposés au rayonnement solaire pendant des journées ensoleillées. L'effet de certains métaux et les substances humiques sont également pris en compte.

Références

- [1] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-caoxylate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [2] Y. Zuo, « Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, n° 15, p. 3123–3130, 1995.
- [3] G. Eisenberg, « Colorimetric determination of hydrogen peroxide », *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 15, n° 5, p. 327–328, 1943.
- [4] J. Kochany et J. R. Bolton, « Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 2, p. 262–265, 1992.
- [5] P. Xian-Ming, M. N. Schuchmann, et C. von Sonntag, « Oxidation of benzene by the OH radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution », *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 289–297, 1993.
- [6] B. C. Faust et J. M. Allen, « Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 6, p. 1221–1224, 1993.
- [7] J. M. Joseph, R. Varghese, et C. T. Aravindakumar, « Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe (III)-hydroxy complex: a quantitative assessment », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 146, n° 1-2, p. 67–73, 2001.
- [8] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, N. Deng, E. M. Glebov, et N. M. Bazhin, « Determination of hydroxyl radicals from photolysis of Fe (III)-pyruvate complexes in homogeneous aqueous solution », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 89, n° 1, p. 183–192, 2006.
- [9] O. Thomas et N. Mazas, « La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués », *Analisis*, vol. 14, n° 6, p. 300–302, 1986.

Chapitre III

CARACTERISATION DES COMPLEXES ET DU SUBSTRAT

III. CARACTERISATION DES COMPLEXES ET DU SUBSTRAT

Les complexes dont la synthèse a été décrite dans le chapitre précédent ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible dans le but de montrer leurs propriétés spectrales étant donné que ces derniers vont servir dans le processus photochimique qui vise à dégrader des polluants organiques. De nombreuses références ont rapporté les propriétés physiques et chimiques des complexes Fe(III)-Carboxylate, en particulier des complexes Fe(III)-oxalate, Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA et Fe(III)-Citrate. Cependant, peu de rapports bibliographiques ont fait état de description se rapportant à la spectroscopie UV-Visible des complexes Fe(III)-malonate (Fe(III)MO) et Fe(III)-malate (Fe(III)MA)

III.1. Caractérisation du complexe Fe(III)MO

Le spectre UV-Visible du complexe a été enregistré lors du mélange Fe(III) et ligand malonate où la concentration du ligand est variable alors que la concentration du fer est maintenue constante en utilisant la méthode du ratio décrite dans la partie expérimentale.

La *figure III.1(a)* montre la variation du spectre d'absorption UV-Visible des solutions aqueuses avec l'augmentation de la concentration en acide malonique (de 0 à 2mM. La bande caractéristique du complexe Fe(III)MO, située à 270 nm a été choisie comme étant la bande principale lors du suivi de ces mélanges. L'apparition d'un point isobestique situé à 315nm confirme la transformation des constituants du mélange.

La *figure III.1(b)* montre l'évolution de l'absorbance à 270 nm, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en acide. Lorsque la concentration en acide est proche de 1,2mM, elle devient stable. Cette observation indique que Fe(III) a été totalement complexé par l'acide malonique. Le rapport molaire entre le Fe(III) et l'acide malonique noté $[Fe(III)]/[acide\ malonique]$ est égal dans ces conditions à 1/4.

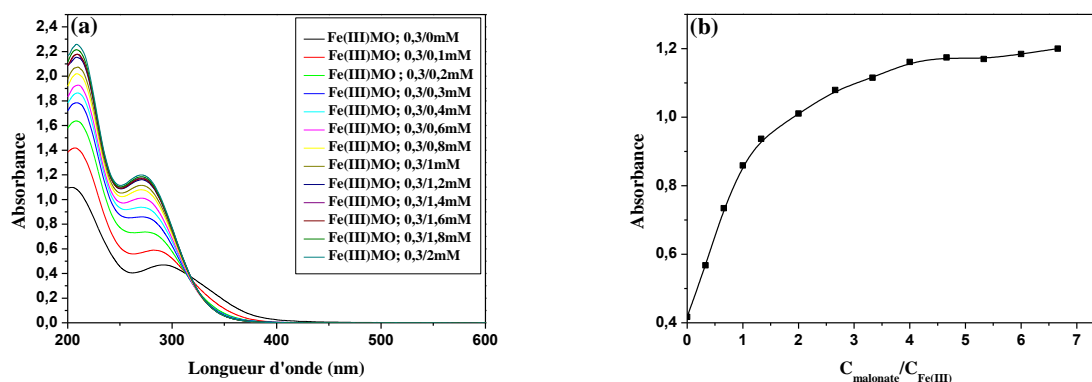


Figure III.1. (a) Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges acide malonique et Fe(III) en solution aqueuse;
(b) L'évolution de l'absorbance à 270nm en fonction de la concentration en acide malonique.

III.1.1. Détermination de la stœchiométrie et la constante de stabilité

La stœchiométrie et les constantes de stabilité du complexe sont déduites à partir de l'équation suivante[1]:

$$\text{Log} \left(\frac{A_i}{A_{\max} - A_i} \right) = n \text{Log} C_L + \text{Log} \beta \quad (\text{III.1})$$

A_i : l'absorbance correspondant à la partie croissante de la courbe de saturation (**Figure III.1(b)**).

A_{\max} : l'absorbance correspondant au palier de la courbe de saturation.

β : constante de stabilité.

C_L : la concentration en ligand correspondant à chaque A_i .

n : rapport stœchiométrique (C_L / C_M).

La stœchiométrie du complexe Fe(III)MO déduite de la **figure III.2** est 2/1, avec une constante de stabilité égale à $\text{Log} \beta = 13,13$.

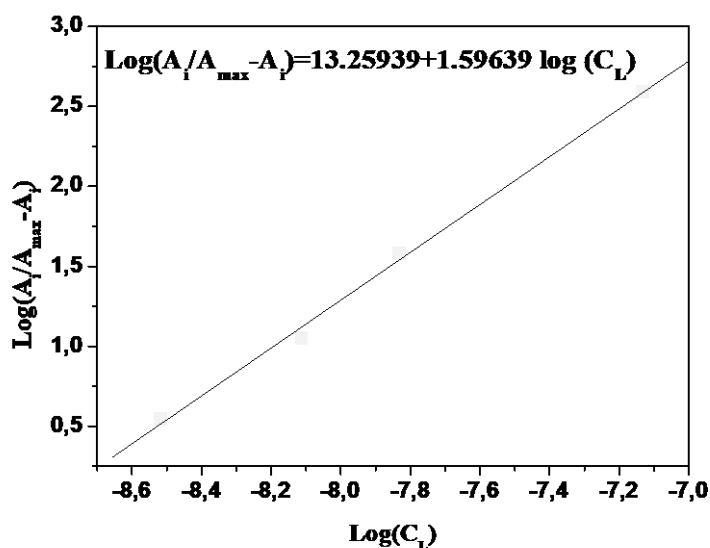


Figure III.2. Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité.

En comparant les valeurs obtenues aux constantes de formation des différentes formes de complexe Fe(III)MO relevés de la bibliographie, récapitulés dans le **tableau III.1**, il s'avère que notre résultat est en accord avec la littérature pour l'espèce $\text{Fe}(\text{MO})_2^-$.

Tableau III.1. Constante de stabilité des différentes formes du complexe Fe(III)MO

Complexe	Constante de stabilité $\log \beta$
$\text{Fe}(\text{malonate})^+$	7,52[2]
$\text{Fe}(\text{malonate})_2^-$	13,29 [2]
$\text{Fe}(\text{malonate})_3^{3+}$	16,93[2]

III.1.2. Caractéristiques spectrales

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM) (pH=2,8) est illustré sur la *figure III.3*. Il présente une absorption très faible dans le domaine du visible, cette absorbance devient importante en se rapprochant des courtes longueurs d'onde.

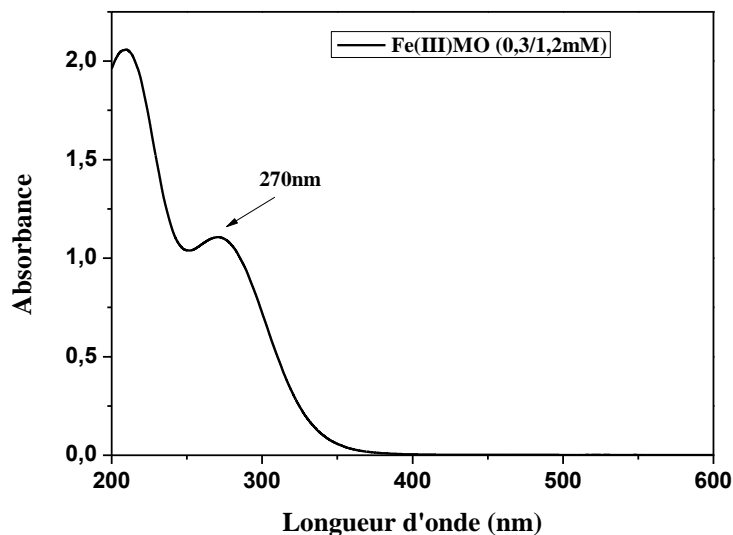


Figure III.3. Spectre UV-Visible du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH= 2,8)

Les coefficients d'extinction molaire du complexe à différentes longueurs d'ondes ont été déduits lors de l'accomplissement de la courbe d'étalonnage du complexe à différentes concentrations. Les valeurs obtenues sont représentées dans le *tableau III.2* :

Tableau III.2. Coefficient d'extinction molaire du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM) à différentes longueur d'onde.

Longueur d'onde	Valeurs expérimentales ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Résultats théoriques ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
270 nm	3513 ± 200	-
308 nm	1786 ± 200	2721[3]
351 nm	173 ± 50	210[3]

III.1.3. Spéciation du complexe

L'effet du pH sur la spéciation du complexe Fe(III)MO a été réalisé étant donné la dépendance de ce facteur sur le processus photochimique.

Afin de déterminer la valeur du pKa du complexe par la méthode spectroscopique, différentes valeurs de pH ont été utilisées.

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions contenant le complexe de Fe(III)MO (0,3/1,2mM) varient en fonction de l'augmentation du pH entre 2,8 et 6,5 (**Figure III.4(a)**). Il est à noter qu'à partir de pH = 4,5, une bande d'absorption commence à apparaître dans le domaine visible, conjuguée à une déformation de la bande UV situé à 270nm puis tend à disparaître. L'apparition d'un point isobestique à 309nm signifie qu'une transformation dans la solution se produit.

Par ailleurs à pH > 5,5, une précipitation d'hydroxyde ferrique a été observée qui traduit la décomplexation de Fe(III)MO [2].

La variation de l'absorbance à 360nm présentée sur la **figure III.4(b)**, permet de déduire le pKa du complexe dont la valeur voisine 5,9.

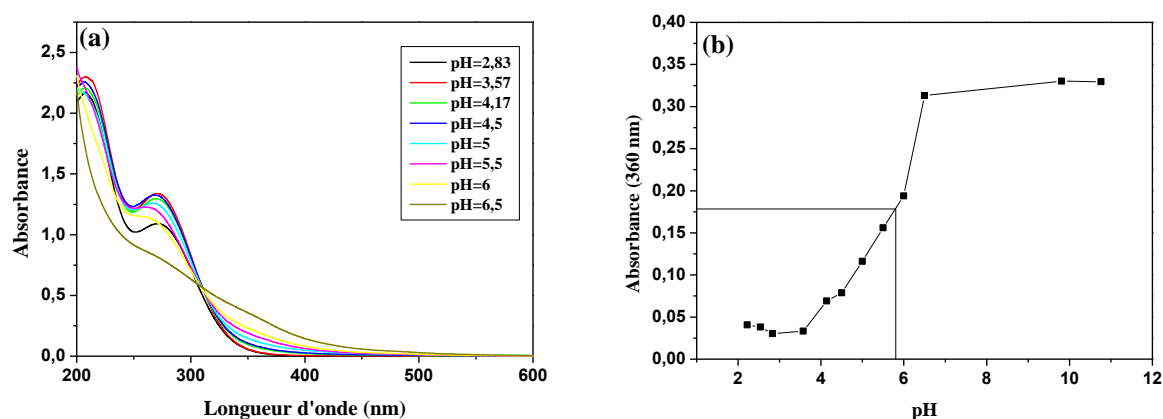


Figure III.4. (a) Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du complexe Fe(III)MO en fonction du pH.

(b) Variation de l'absorbance à 360nm en fonction du pH.

Nous avons déterminé la spéciation d'une solution aqueuse de Fe(III) (0,3mM) en présence de l'acide malonique à l'aide du programme Visual MINTEQ. La **figure III.5** présente le diagramme de spéciation du Fe(III) en présence de l'acide malonique en fonction du pH. La figure en insert montre que la concentration des aqua complexe diminue en présence de l'acide malonique.

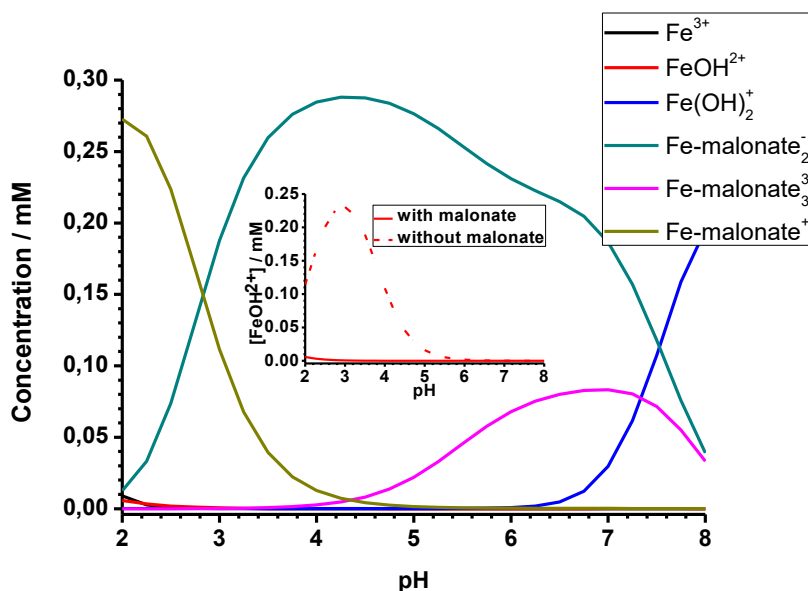


Figure III. 5. Spéciation du Fe(III) en présence d'acide malonique en solution aqueuse. Insert. $[\text{FeOH}^{2+}]$ en présence et en absence du malonate. $[\text{Fe(III)}] = 0,3\text{mM}$, $[\text{malonate}] = 1,2\text{mM}$.

III.1.4. Caractéristiques chromatographiques

a) Caractérisation du complexe par CLHP

Par chromatographie liquide, le pic du complexe Fe(III)MO sort à un temps de rétention $t_r=2,3$ min pour les conditions décrites dans la partie expérimentale (**Figure III.6**)

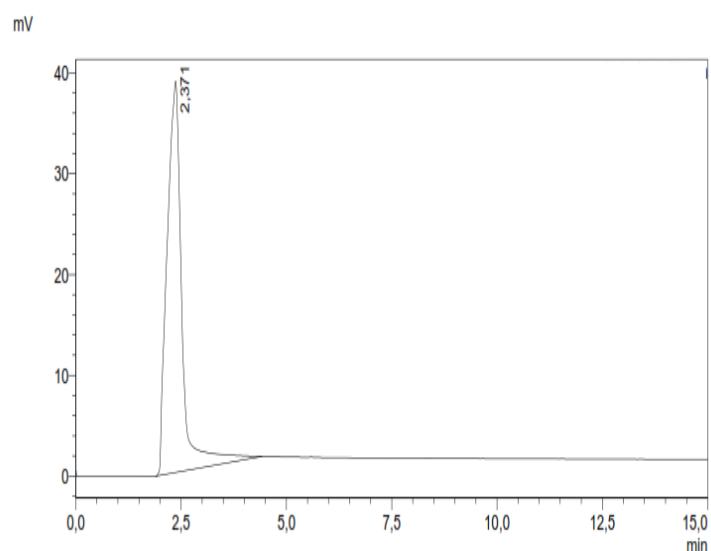


Figure III.6. Chromatogramme du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH= 2,8)
ACN/H₂O 60/40 + 0,01% acide acétique
 $\lambda = 220\text{nm}$

b) Caractérisation du complexe par CLHP/SM

Le spectre de masse obtenu du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM) (pH = 2,8) est illustré sur la *figure III.7*. Il présente un pic intense $m/z = 259$ attribué à l'espèce $[\text{Fe}(\text{malonate})_2]^-$. Ce résultat concorde avec la stœchiométrie proposée précédemment.

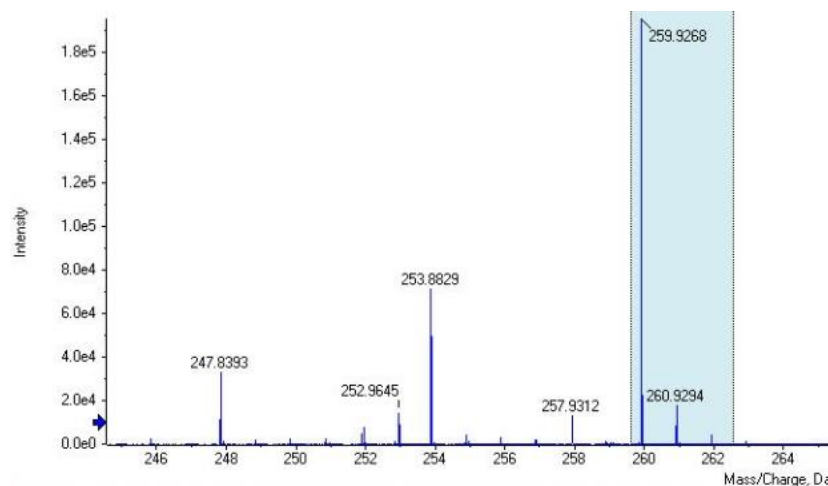


Figure III.7. Spectre de masse du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH = 2,8)

III.1.5. Stabilité du complexe

Afin d'étudier la stabilité du complexe Fe(III)MO, une solution contenant du complexe (0,3/1,2mM) (pH=2,8) a été conservée à l'obscurité et à température ambiante pendant 7 jours. La *figure III.8* qui montre l'évolution du spectre en fonction du temps de vieillissement, laisse penser que le complexe Fe(III)MO est stable en solution aqueuse.

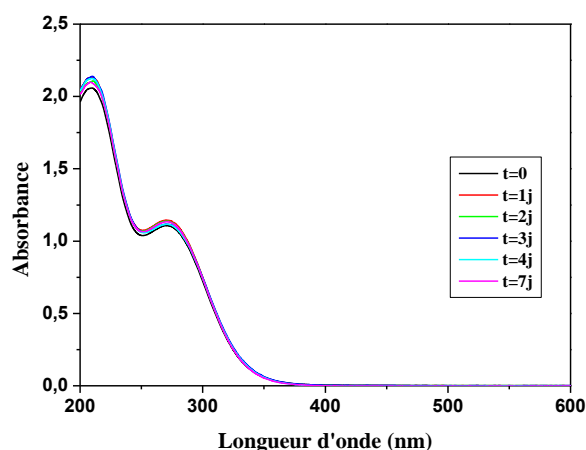


Figure III.8. Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe(III)MO en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante, (0,3/1,2mM ; pH=2,8).

Dans la suite du travail, la solution mère du complexe (0,9/3,6mM) a été maintenue au réfrigérateur à une température de 6°C pour une conservation prolongée.

III.2. Propriété photochimique du complexe Fe(III)MO

Dans cette partie, nous avons pu en fonction du système d'irradiation utilisé, suivre les cinétiques de la photolyse du complexe. Ces études ont été réalisées principalement par spectrophotométrie UV-Visible. Comme on l'a vu dans la partie bibliographique, la photolyse des complexes organiques de Fe(III) est sensée libérer le Fe(II) par réduction du Fe(III) selon un mécanisme de transfert de charge LMCT lors de la réaction photochimique. Ce fait peut être suivi par spectroscopie UV-Visible vu les variations appréciables du point de vue absorbabilité des espèces disparues et apparues simultanément.

III.2.1. Photolyse à 365nm monochromatique

Une solution aqueuse contenant le complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8) a été irradiée à 365 nm en milieu aéré à l'aide d'une lampe à globe noir monochromatique. Au cours de l'irradiation des prélèvements de 3ml ont été effectués et analysés. La *figure III.9(a)* qui représente les spectres d'absorption du mélange enregistrés à différents temps d'irradiation montre une diminution de l'absorbance tout au long du spectre avec l'apparition d'un point isobestique à 330nm. La cinétique de photolyse estimée au niveau de la bande caractéristique située à 270nm montre qu'elle est lente où 90% du complexe a disparu après 240 min d'irradiation *figure III.9(b)*. La faible absorbance du complexe à la longueur d'onde d'irradiation (365nm) explique ce fait.

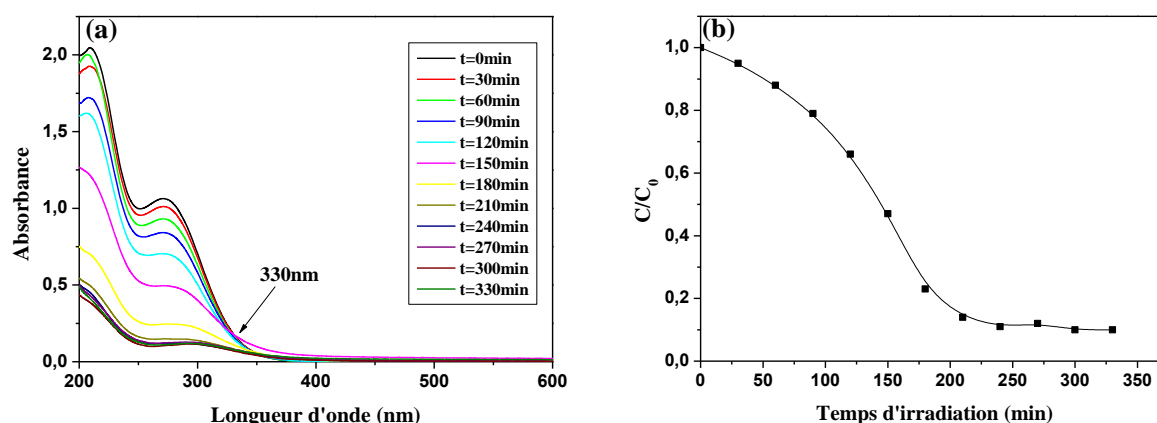


Figure III.9. (a) Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8) lors de l'irradiation à 365nm. (b) Cinétique de disparition du complexe

Comme il a été reporté dans la partie bibliographique, la photolyse des complexes organiques génère en général du Fe(II) issu du transfert de charge entre le ligand et le métal ainsi que le H₂O₂ qui peuvent réagir et engendrer la réaction Fenton ou le like-Fenton. C'est dans cette optique que le suivi de ces paramètres au cours du processus photochimique a été jugé utile.

III.2.1.1. Formation du Fe(II) et de H₂O₂

Lors de la photolyse du complexe, le Fe(II) formé est suivi par dosage complexométrique à l'orthophénantroline. La cinétique de formation de cet élément se distingue par la présence d'une phase d'induction où une faible concentration a été observée. Cependant, pour des durées plus longues (5 heures), la cinétique augmente et atteint une valeur maximale ($1,6 \times 10^{-4}$ M) (*Figure III.10*). La formation rapide de Fe(II) observée dans la deuxième phase est attribuée à l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, qui devient dominante lorsque le ligand malonate diminue.

Dans une seconde étape, nous avons vérifié le second élément impliqué dans le procédé Fenton décrit par les auteurs dans la photolyse d'un complexe organique de Fe(III) : il s'agit du peroxyde d'hydrogène. Nous l'avons alors suivi par la méthode colorimétrique au chlorure de titane (cf chapitre II.6.2). Les résultats ne montrent dans ce cas, aucune formation de peroxyde (*Figure III.10*) ce résultat inattendu représente une exception comportementale de ce complexe par rapport à ce qui a été établi par la règle qui stipule que la photolyse de ces complexes génère le H₂O₂[4-5].

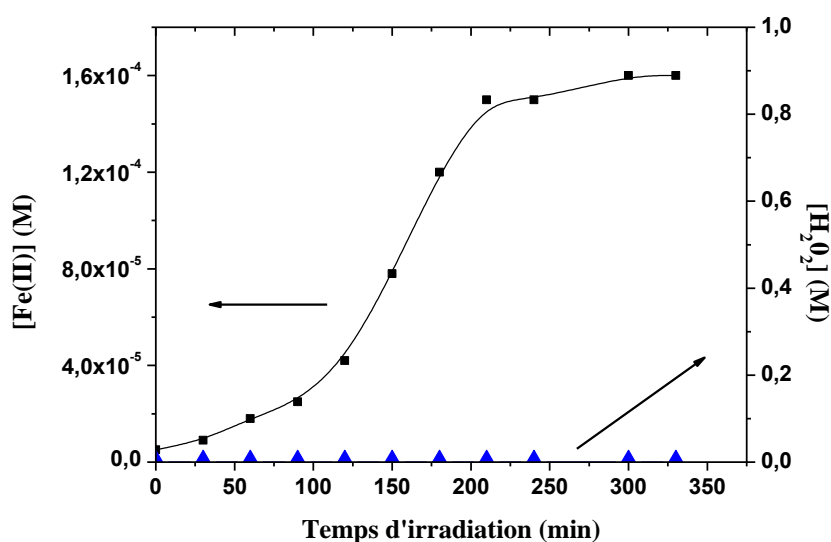
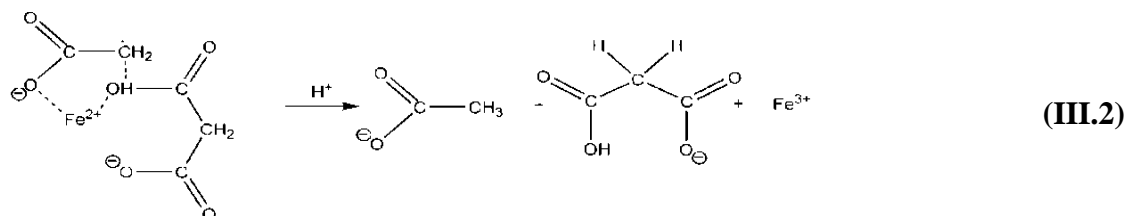


Figure III.10. Formation du Fe(II) et H₂O₂ lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8).

Xiao et col (2013)[5] reportent que les résultats obtenus dans le cas du Fe(III)MO ne sont pas fréquents et représentent une exception dans la photolyse des complexes organique. En effet ils ont proposé un autre mécanisme par lequel le Fe(III)MO évolue lorsqu'il est soumis à une irradiation lumineuse. Il stipule que la photolyse du complexes Fe(III)MO génère un radical oxydant $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ (identifié par RPE) qui réoxyde le Fe(II) photogénéré, sans formation de H₂O₂, ils confirment également que l'absence de radicaux $\bullet\text{OH}$ est une conséquence de ce fait.

Cette hypothèse est confirmée dans notre cas vu que dans nos conditions expérimentales l'absence de trace de H_2O_2 dans la solution conjuguée à une formation de Fe(II) quasi-nulle au début de la photolyse.

Un mécanisme d'extinction (dite aussi de désactivation ou quenching mécanisme) est proposé par Z. Wang [6] qui implique un ligand libre et le radical $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ formé lors de la photolyse du complexe selon la réaction (III.2):



III.2.1.2. Formation des radicaux hydroxyle

En général, la photolyse des complexes organiques de Fe(III) conduit à la formation de radicaux hydroxyle via le procédé de Fenton. Ces derniers ont été suivis en utilisant la méthode décrite dans le chapitre II. D'après la *figure III.11* la formation des $\bullet\text{OH}$ a montré que leur concentration est très faible par rapport à d'autres complexe trouvés dans la littérature où la valeur relevée dans notre cas est 10 fois inférieure à celle obtenue dans le cas des complexes Fe(III) -pyruvate et le Fe(III) -citrate (**Tableau III.3**) [7].

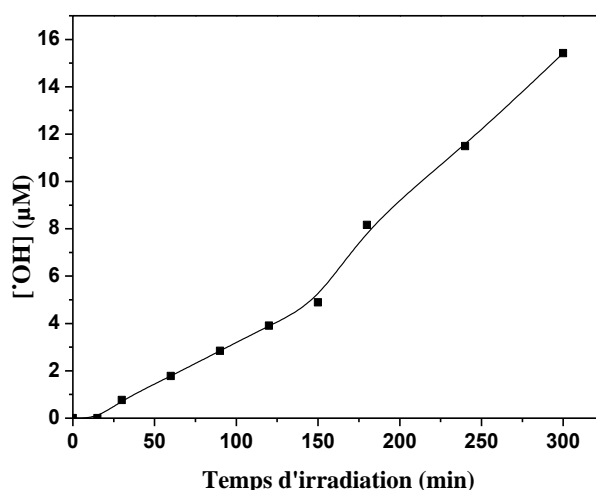


Figure III.11. Formation des radicaux hydroxyle lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8).

Comme la formation des $\bullet\text{OH}$ est exclue par la voie Fenton la concentration de ces radicaux décelés dans ce cas est attribuée à la photolyse des espèces Fe(OH)^{2+} qui deviennent

majoritairement présents dans la solution après la dégradation du ligand sous irradiation. Ce résultat confirme une fois de plus l'hypothèse de la formation du radical $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tableau III.3. Formation de $\bullet\text{OH}$ lors de la photolyse des complexes organiques de Fe(III) à 365nm.

Complexe	Concentration (μM) F(III)/ligand	pH	$[\bullet\text{OH}]$ (μM)
Fe(III)-pyruvate	60/30	3	120
Fe(III)-citrate	60/30	3	100
Fe(III)-tartrate	60/30	3	130

III.2.1.3. Etude paramétrique et mécanistique

Plusieurs paramètres ont une influence sur l'évolution du processus photochimique tant sur le plan cinétique que sur le plan mécanistique. Nous nous sommes limités aux plus importants d'entre eux.

- *Influence du pH initial*

Le pH a un effet important sur la photolyse des complexes Fe(III)-carboxylate puisqu'il affecte directement sa spéciation et influe donc de manière significative sur le processus photochimique, car les espèces ont des réactivités différentes.

L'irradiation du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM) à différentes valeurs de pH montre que lorsque le pH augmente, la photolyse ralentit, comme il est illustré sur la *figure III.12*. Ceci peut être attribué à la distribution des espèces du complexe et à leurs réactivités. En effet, d'après le diagramme de spéciation du complexe proposé par *salvado et al* [2], à pH= 2,8 l'espèce la plus dominante est $\text{Fe}(\text{malonate})_2^-$, qui s'avère l'espèce la plus active (cf chapitre. I.5.1.1).

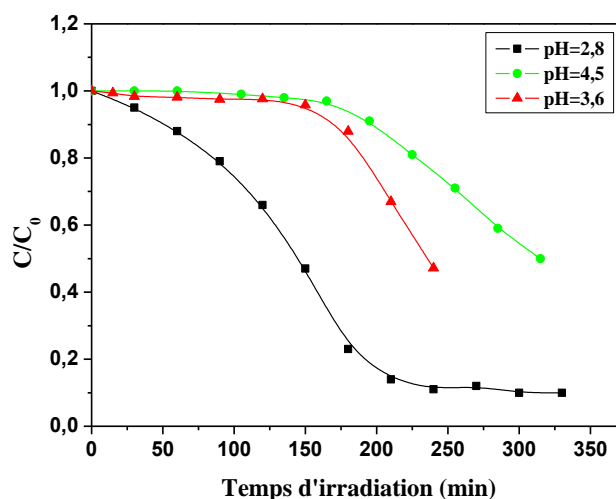


Figure III.12. Cinétiques de disparition du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM) à différentes valeurs de pH.

Parallèlement, le suivi de la formation du Fe(II) lors de l'irradiation du complexe à différents pH montre également un impact significatif de ce paramètre sur la cinétique de formation du Fe(II). En effet comme il est illustré sur la *figure III.13*, les cinétiques ont la même tendance et laissent ressortir deux phases dont la première a été attribuée à une phase d'induction dans la durée diminue quand le pH est au bas de sa valeur, cependant la seconde phase est caractérisée par une cinétique d'autant plus rapide que le milieu est acide. Par ailleurs, la teneur maximale en Fe(II) est obtenue à un pH=2,8.

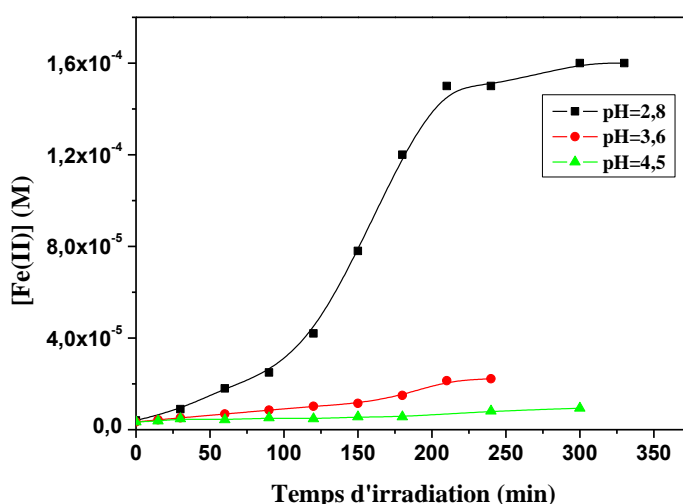


Figure III.13. Formation du Fe(II) lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM) à différents valeurs de pH.

- *Effet de la concentration d'oxygène*

Comme l'oxygène représente très souvent un paramètre important dans le processus de dégradation photochimique d'un composé, nous avons étudié son effet lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO sous irradiation à 365nm. Pour désoxygéner la solution, un barbotage à l'azote a été réalisé pendant 20 min avant l'irradiation.

Les résultats représentés sur la *figure III.14(a)* laissent penser que la carence en oxygène ralentit la photolyse. Cette inhibition, bien que non totale, montre que l'oxygène est un facteur important dans le processus photolytique. *Z. Wang (2010)*[6] stipule que, le manque d'oxygène défavorise la formation du radical peroxy comme il est proposé sur le schéma réactionnel dans la *figure III.15*. Et favorise un mineur chemin de la décomposition du complexe appelé mécanisme d'extinction.

La formation de Fe(II) représentée sur la *figure III.14(b)*, est caractérisée par une période d'induction au début de la réaction qui est toujours présente en raison de l'implication du

mécanisme d'extinction décrit ultérieurement qui fonctionne même en absence de dioxygène [6].

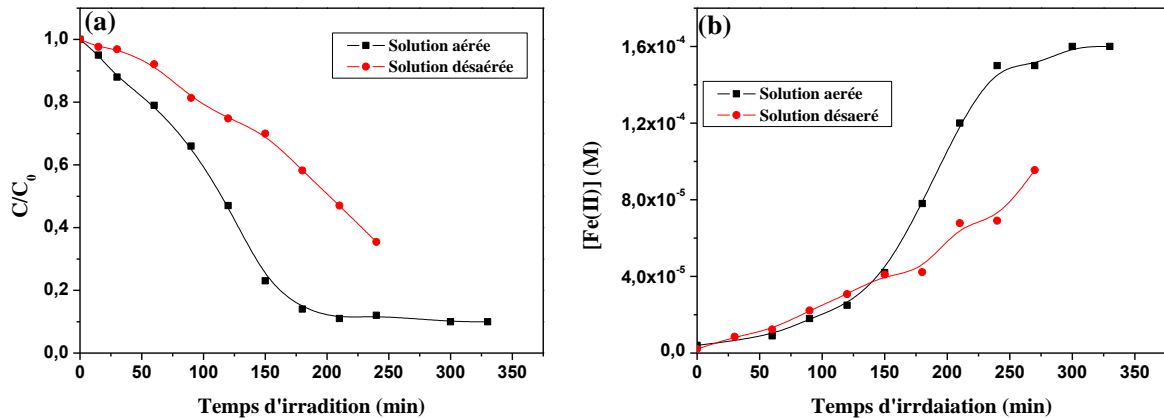


Figure III.14. (a) Cinétique de disparition du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH= 2,8) en présence et en absence d'oxygène. (b) Formation du Fe(II).

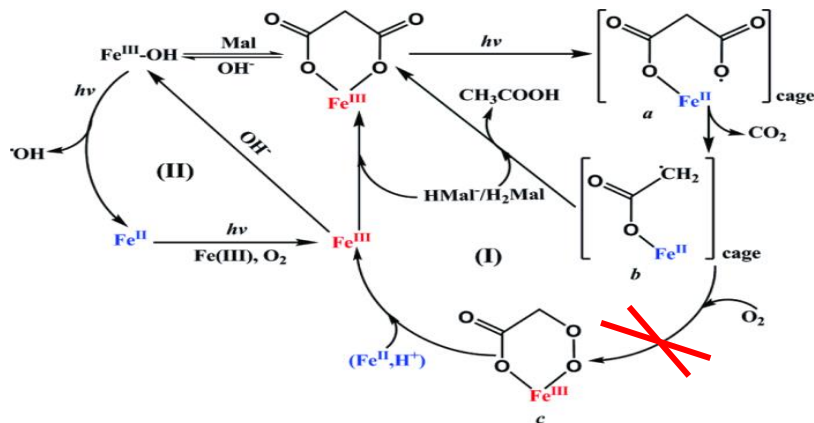


Figure III.15. Mécanisme de la photolyse du complexe Fe(III)MO[6]

- **Influence de la source d'irradiation**

Il est tout à fait admis que le processus photocatalytique est tributaire de la source d'irradiation que ce soit en termes de flux photonique ou de la nature d'irradiation qu'elle soit naturelle ou simulée. Les réactions réalisées sur les mêmes mélanges et irradiées avec des lampes émettant à 365nm mono et polychromatique et solaire.

En examinant les cinétiques de photolyse dans les différents cas, il s'avère l'existence d'une disparité comportementale en termes de vitesse de réaction sans toutefois que l'allure ne soit modifiée comme il est montré sur la *figure III.16(a)*.

La formation du Fe(II) a été suivie dans les mêmes conditions. La **figure III.16(b)** montre que les cinétiques de formation du Fe(II) ont la même tendance que la disparition du complexe néanmoins la formation est plus importante lors de l'irradiation solaire.

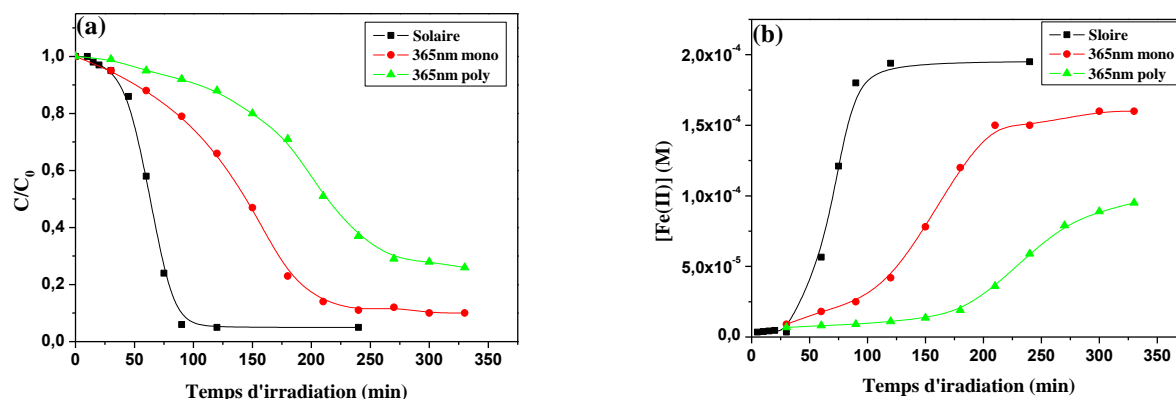


Figure III.16. (a) Cinétiques de dégradation de Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8) sous différentes sources d'irradiation (365nm mono, poly, solaire). (b) Formation du Fe(II)

- *Influence de l'isopropanol*

Pour mettre en évidence l'implication des radicaux hydroxyle, l'irradiation du complexe Fe(III)MO à 365nm en présence d'isopropanol dans les mêmes conditions a montré un changement comportemental de la photolyse du complexe. En effet comme le montre la **figure III.17(a)** l'inhibition de cette réaction est d'autant plus importante que la concentration de l'isopropanol est importante où 5% inhibe totalement la photolyse.

Cette constatation est bien corrélée à la formation du Fe(II) où aucune formation n'est détectée dans ce cas (**Figure III.17(b)**). Cette inhibition peut s'expliquer par la désactivation de l'état excité du complexe.

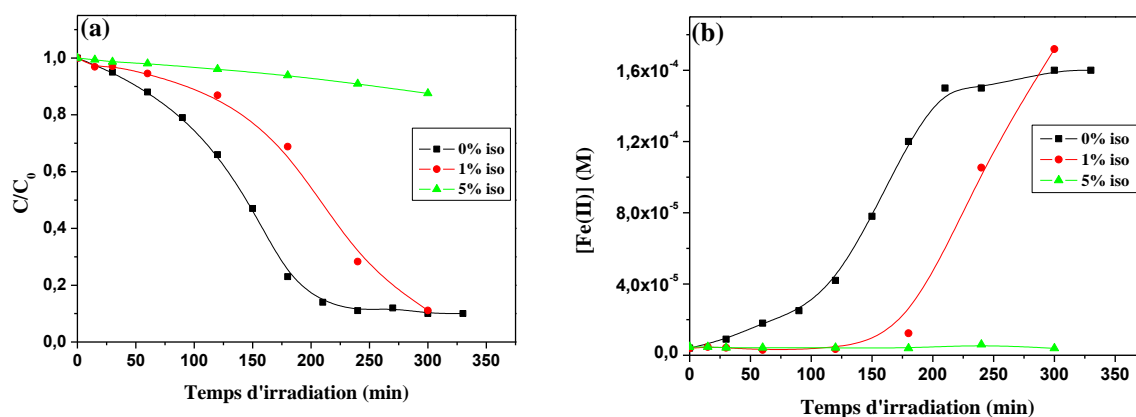


Figure III.17. (a) Disparition du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8) en présence d'isopropanol. (b) Formation du Fe(II).

III.2.1.4. Minéralisation

Afin de vérifier la persistance du complexe Fe(III)MO dans l'environnement, la minéralisation d'une solution contenant le complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH= 2,8) a été suivie sous irradiation naturelle. La *figure III.18* montre qu'une minéralisation de 50% est atteinte au bout de 5 heures d'irradiation comparée à 98% de sa dégradation durant le même temps.

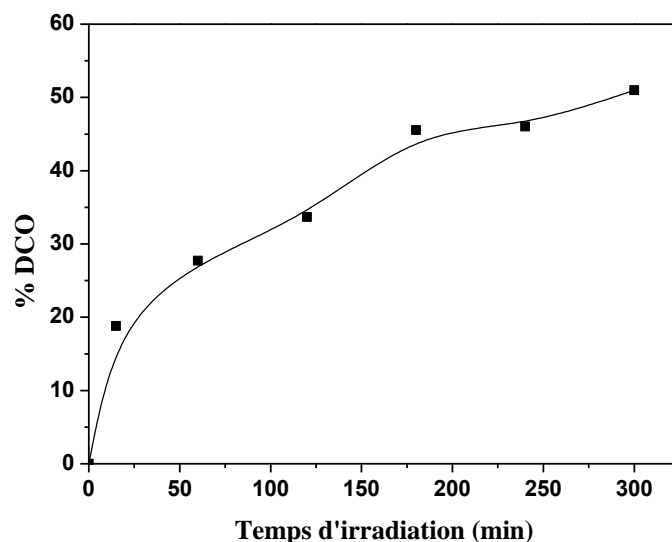


Figure III.18. Suivi de la DCO du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8) sous irradiation naturelle.

III.3. Caractérisation du complexe Fe(III)MA

Comme dans le premier cas, la caractérisation du complexe est une étape nécessaire après la synthèse, nous allons dans le cas du complexe Fe(III)MA suivre la même procédure et comparer dans la suite son comportement sous irradiations lumineuse avec le complexe précédent.

Nous avons suivi la variation du spectre d'absorption UV-Visible des solutions aqueuses contenant du Fe(III) (0,3mM) lors de l'augmentation successive de la concentration en acide malique de 0 à 1mM. La *figure III.19* montre l'augmentation de l'absorbance au cours de ce mélange. L'absorbance à 350nm relevée de la *figure III.19 insert* montre une augmentation jusqu'à atteindre un palier lorsque la concentration de l'acide malique atteint 0,6mM. Le rapport molaire entre le Fe(III) et l'acide malique est alors 1/2.

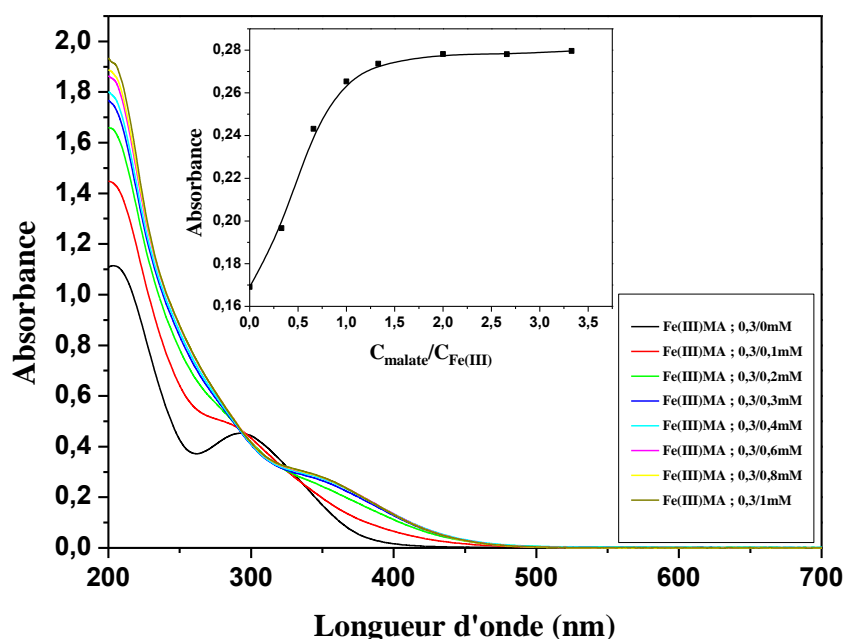


Figure III.19. Spectres d'absorption UV-Visible des mélanges acide malique et Fe(III) en solution aqueuse; **Insert.** L'évolution de l'absorbance à 350nm en fonction de la concentration de l'acide malique

III.3.1. Détermination de la stœchiométrie et la constante de stabilité

La stœchiométrie du complexe Fe(III)MA est déterminée selon la méthode de saturation de la même manière que le premier complexe. D'après la *figure III.20*, les résultats trouvés convergent vers un rapport $C_L/C_M = 2/1$ avec une constante de stabilité $\log\beta = 20,85$.

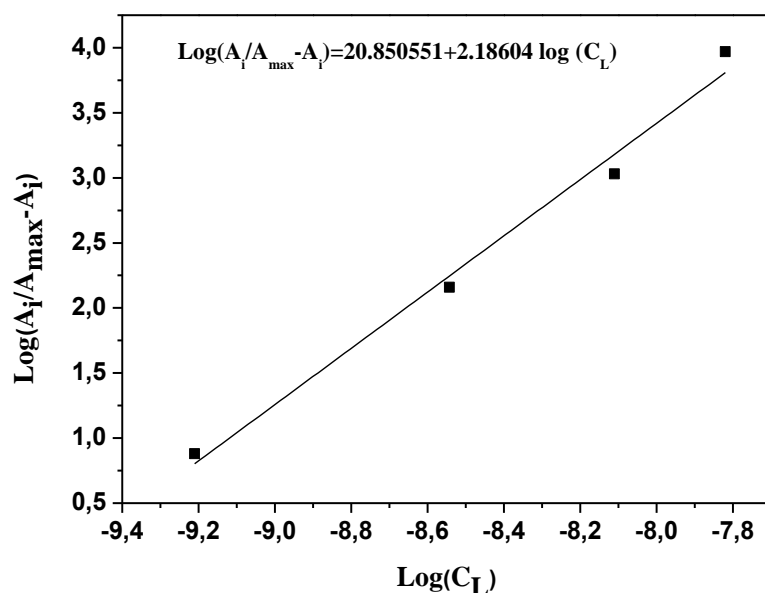


Figure III.20. Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité.

Plusieurs auteurs ont déterminé les constantes de stabilité du Fe(III)MA sous différentes formes (**Tableau III.4**). Le résultat trouvé par *Vucosav et al (2010)* [8] s'approche le mieux de notre résultats.

Tableau III.4. Constante de stabilité des différentes formes du complexe Fe(III)MA

Complexe	Constante de stabilité $\log\beta$
Fe(malate) ⁺	12,66[8] ; 7,13[9]
Fe(malate) ₂	15,21[8]
Fe ₂ (malate) ₂	12,85[9]
Fe ₂ (malate) ₃ ²⁻	17,85[9]
Fe ₃ (malate) ₅ ⁵⁻	25,97[9]

III.3.2. Caractéristiques spectrales

Le spectre UV-visible du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM) (pH=3,04) présente une absorption importante dans le domaine UV, cependant en s'approchant du visible l'absorbance diminue. L'épaulement situé vers 350nm est une caractéristique du complexe qui peut être attribué à l'interaction entre le fer et le groupement carboxyle du ligand [10] *figure III.21*.

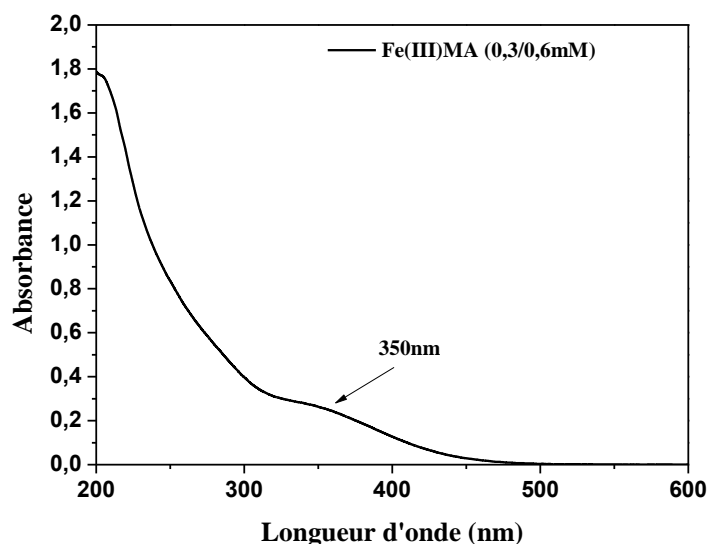


Figure III.21. Spectre UV-Visible du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04).

Les coefficients d'extinction molaire du complexe à différentes longueurs d'ondes ont été déduits des courbes d'étalonnage reportant l'absorbance en fonction de la concentration du complexe. Le *tableau III.5* regroupe les résultats obtenus à différentes longueurs d'onde.

Tableau III.5. Coefficient d'extinction molaire du complexe Fe(III)MA à différentes longueur d'onde.

Longueur d'onde	Résultats expérimentaux	Résultats théoriques
	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
313 nm	1724 ± 200	1202[3]
350 nm	940 ± 50	-
366 nm	200 ± 50	735[3]

III.3.3. Spéciation du complexe

Des variations dans les spectres en fonction du pH étudié dans la gamme du pH entre 2,5 et 6,9 ont été observées sur la **figure III.22**. En effet l'apparition de deux points isobestiques à 333 et 355 nm sont révélatrices de transformation d'espèces dans le mélange.

L'absorbance à 280 nm et 310 nm augmentent rapidement avec l'augmentation du pH. Ce fait correspond à la formation des dimères et des trimères, signalés par *Timberlike* [9], qui absorbent dans ce domaine. Par ailleurs, au-delà du pH= 6,9 les spectres restaient pratiquement inchangés.

La valeur du pKa évaluée par la méthode de variation de l'absorbance à 334nm est de 3,5 (**Figure III.22. insert**).

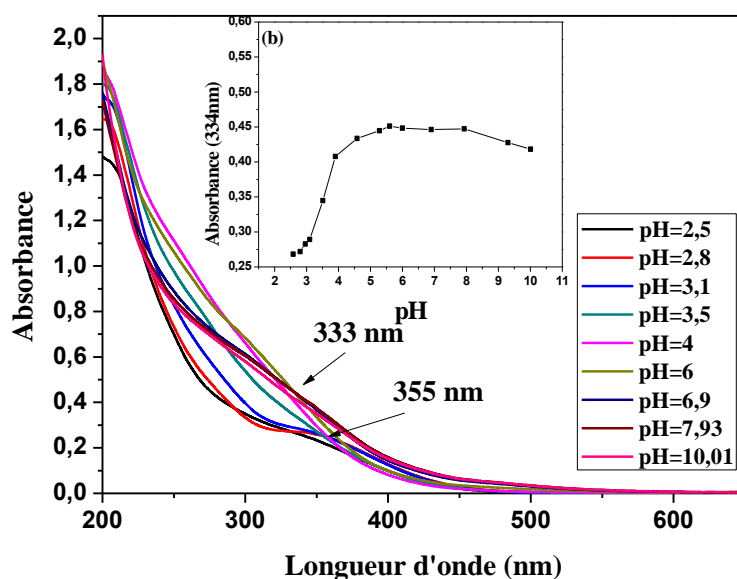


Figure III.22. Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du complexe Fe(III)MA en fonction du pH. **Insert.** Variation de l'absorbance à 334nm en fonction du pH

III.3.4. Caractéristiques chromatographiques

a) Caractérisation du complexe par CLHP

La *figure III.23* représente le chromatogramme d'une solution 0,3/0,6mM du complexe Fe(III)MA à pH libre (pH=3,04), le pic correspondant sort à $t_r=2,2$ min

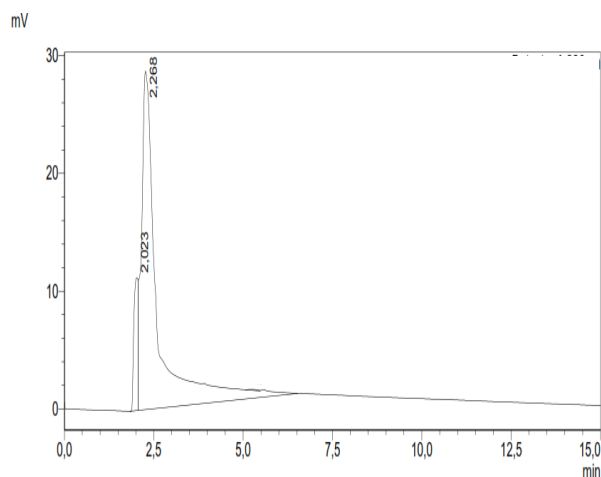


Figure III.23. Chromatogramme du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04) ACN/H₂O 60/40 + 0,01% acide acétique ; $\lambda = 220$ nm.

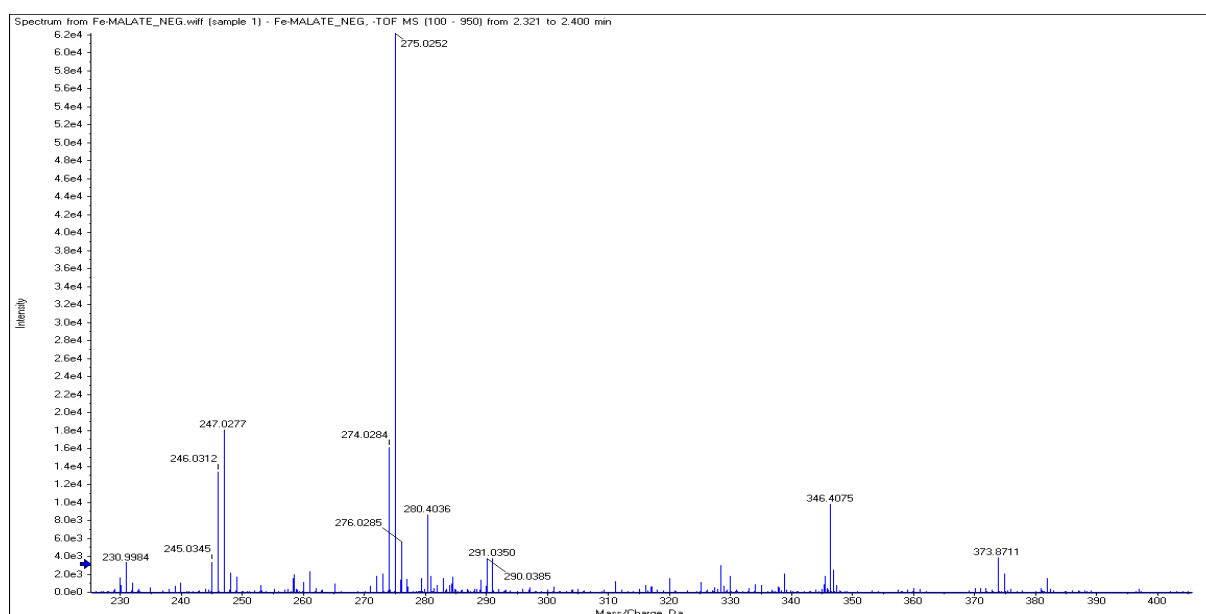
b) Caractérisation du complexe par CLHP/SM

Les spectres de masse obtenus pour une solution du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM) (pH=3,04) sont présentés dans la *figure III.24*. Trois pics sont identifiés.

$m/z = 246$ Correspond à l'espèce Fe₂(malate)

$m/z = 319$ Correspond à l'espèce Fe(malate)₂

$m/z = 373$ Correspond à l'espèce Fe₂(malate)₂



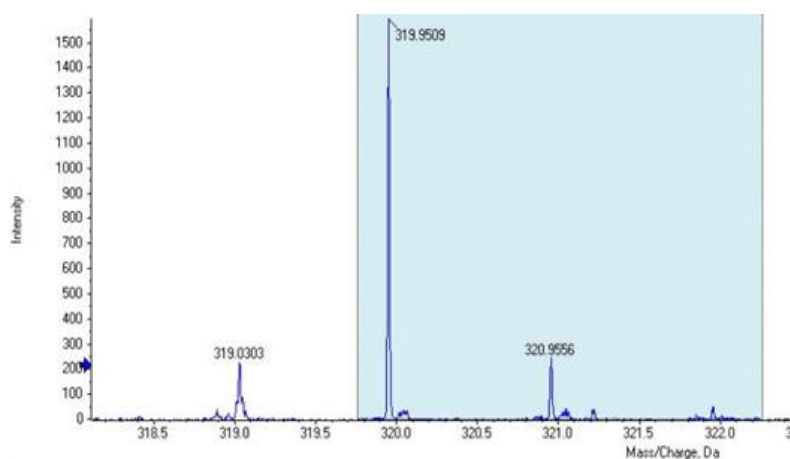


Figure III.24. Spectre de masse du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04)

III.3.5. Stabilité du complexe

Le suivi d'une solution du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04) a été réalisé à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine. Les spectres d'absorption UV-Visible à différents temps de vieillissement ne révèlent aucune évolution spectrale décelable (**Figure III.25**). Ceci montre que le complexe Fe(III)MA est stable en solution aqueuse. Pour la suite du travail, la solution mère du complexe (0,9/3,6mM) a été maintenue au réfrigérateur à une température de 6°C pour une conservation prolongée.

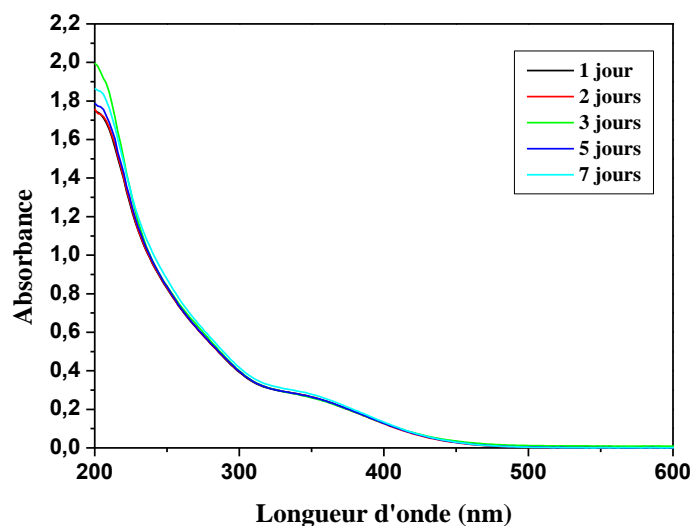


Figure III.25. Evolution du spectre UV-Visible d'une solution contenant le complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04) en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante.

III.4. Propriétés photochimiques du complexe Fe(III)MA

III.4.1. Photolyse à 365nm monochromatique

La photolyse du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM; pH=3,04) sous irradiation à 365 nm en solution aqueuse et en milieu aéré a été suivie par spectrophotométrie. La *figure III.26(a)* reporte l'évolution du spectre du mélange lorsqu'il subit l'effet de l'irradiation au cours du temps. En effet dans les 30 premières minutes d'irradiation une forte diminution de l'absorbance a été observée tout au long du spectre. De plus, l'apparition d'une nouvelle bande à 283 nm confirme la phototransformation du complexe. Ainsi la présence du point isobestique confirme ce fait.

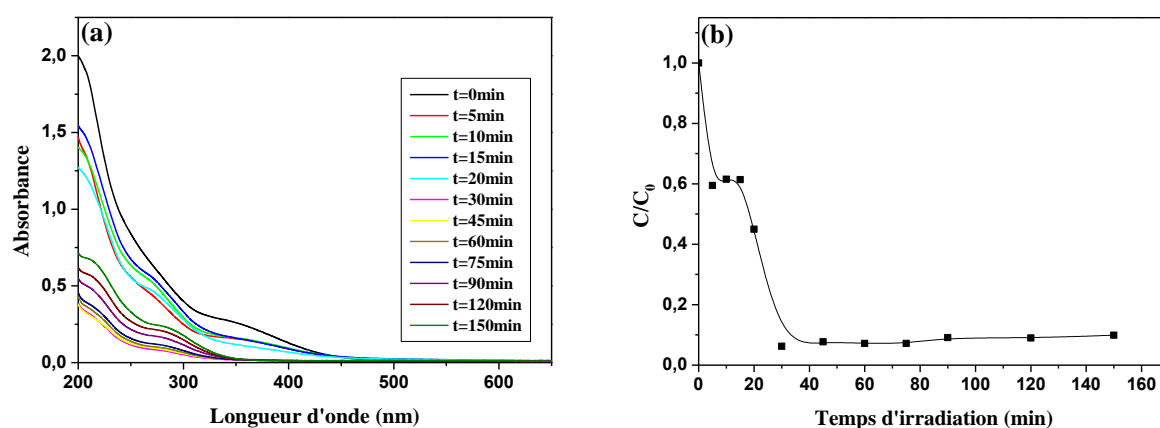


Figure III.26. (a) Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04) lors de l'irradiation à 365nm. (b) Cinétique de disparition du complexe.

La cinétique de disparition a été suivie par UV-Visible et relevée au niveau de la bande 350nm montre l'existence de deux phases, la première très rapide puis ralentit au bout de 10min puis une seconde phase caractérisée par une diminution rapide pour atteindre 90% de dégradation en 30min. (*Figure III.26(b)*).

III.4.1.1. Formation du Fe(II) et de l'H₂O₂

Comme dans le cas du complexe Fe(III)MO, la cinétique de formation du Fe(II) a été suivie durant la photolyse. En examinant la cinétique de formation illustrée sur la *figure III.27*, il ressort une parfaite corrélation entre la formation du Fe(II) et H₂O₂ et la disparition du complexe.

La cinétique de formation du Fe(II) montre la présence des deux phases dont la première est rapide suivie d'une seconde où la teneur en Fe(II) diminue légèrement. Une concentration maximale de $1,7 \times 10^{-4}$ M a été obtenue après 30min.

La cinétique de formation de H_2O_2 a montré une similitude avec celle de Fe(II) où un plateau atteint après 60 minutes cumule une concentration de $4,75 \times 10^{-5} \text{ M}$.

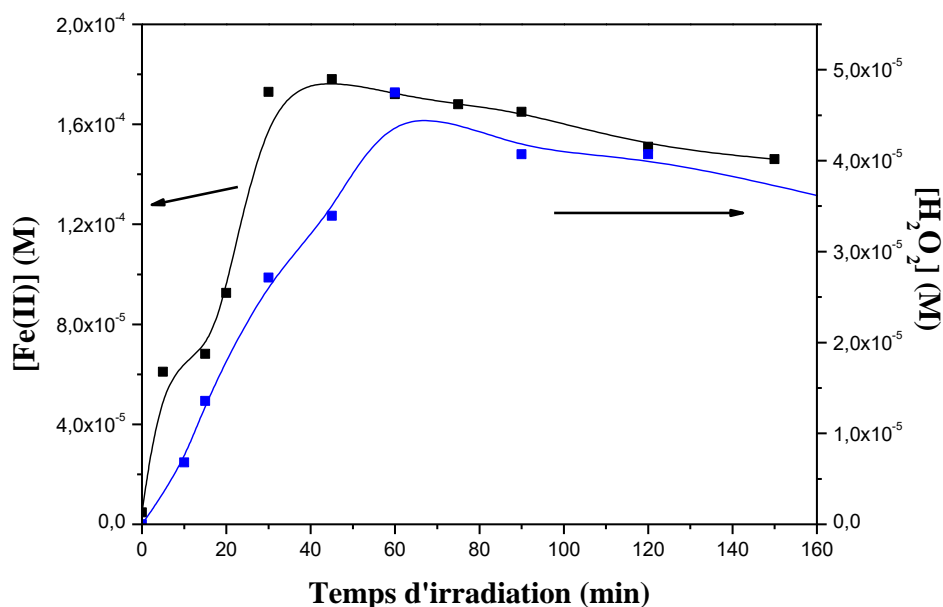


Figure III.27. Formation du Fe(II) et H_2O_2 lors de la photolyse du complexe Fe(III)MA ($0,3/0,6\text{mM}$; $\text{pH}=3,04$).

III.4.1.2. Formation des radicaux hydroxyle

La concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$ générés lors de la photolyse du complexe Fe(III)MA sous irradiation à 365 nm est représentée sur la **Figure III.28**. Les résultats montrent que la concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$ est très importante par rapport à celle trouvée lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO (**Figure III.11**),

Cette valeur de $160\mu\text{M}$ est presque similaire aux valeurs trouvées avec d'autres complexes (**Tableau III.3**).

Il faut noter que dans le cas du complexe Fe(III)MA la génération du Fe(II) et H_2O_2 lors de sa photolyse à 365nm a produit les radicaux $\bullet\text{OH}$ par le biais de la réaction Fenton.

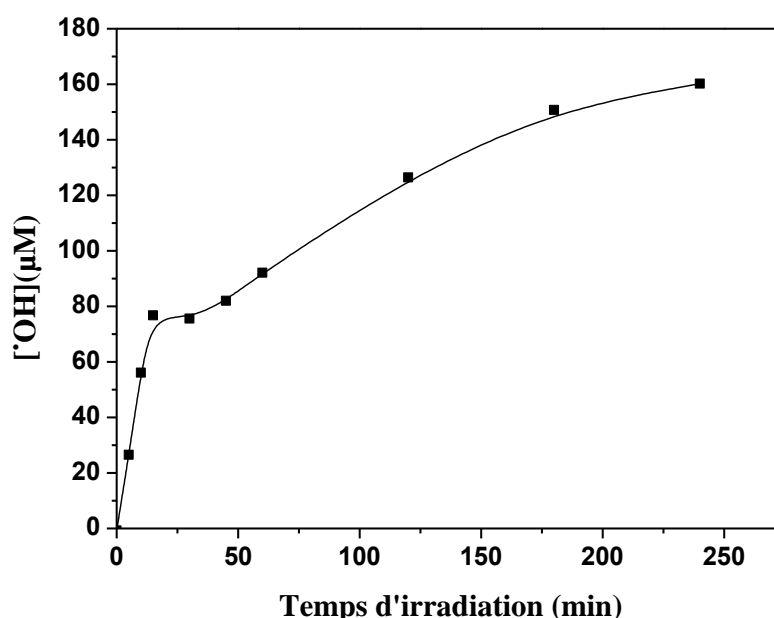


Figure III.28. Quantification des radicaux hydroxyle lors de la photolyse du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04).

III.4.1.3. Etude paramétrique et mécanistique

- *Influence du pH initial*

La photolyse du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM) a été réalisée en solution aqueuse à différentes valeurs de pH (3,04 ; 4,36 ; 5,06 ; 7,22). Les résultats présentés sur la *figure III.29(a)* indiquent que la disparition du complexe Fe(III)MA sous irradiation dépend du pH initial de la solution. En effet, les cinétiques ont gardé une allure presque identique cependant la cinétique est de plus en plus freinée lorsque le pH augmente. Cela pourrait s'expliquer également par la spéciation du complexe et la photoréactivité des différentes espèces.

La formation du Fe(II) dans chaque cas a été suivie et montre que le pH exerce un effet considérable sur la formation du Fe(II). En effet les résultats présentés sur la *figure III.29(b)* montrent clairement que le pH le plus bas est le plus favorable à la formation de Fe(II).

Ce résultat attendu aura une conséquence sur l'efficacité du processus où la formation de •OH pendant la photolyse de Fe(III)MA à différentes valeurs de pH a confirmé que la concentration la plus élevée a été obtenue à pH = 3 (*Tableau III.6*).

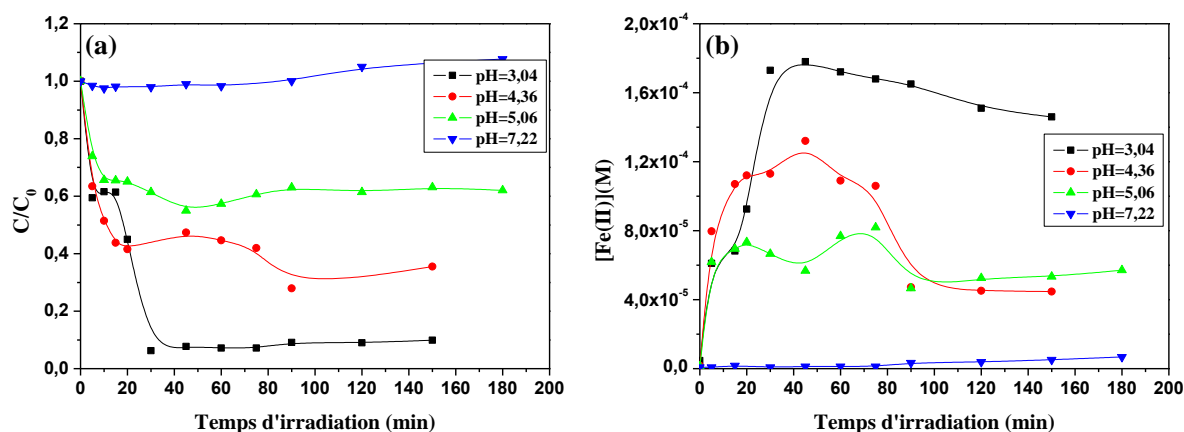


Figure III.29. (a) Cinétique de disparition du complexe Fe(III)MA à différentes valeurs de pH. (b) Formation du Fe(II).

Tableau III.6. Formation des radicaux $\bullet\text{OH}$ lors de la photolyse du Fe(III)MA à différentes valeurs de pH

pH	3.04	4.3	5.11	7.2
$[\bullet\text{OH}]$ (μM) après 180 min	150	33	16	2

- *Effet de la concentration en oxygène*

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas du Fe(III)MO, la disparition du complexe Fe(III)MA en milieu désaéré est très rapide dès le début de la réaction par rapport à la solution aérée. Ainsi environ 90% du complexe a disparu après 10 min d'irradiation par rapport au milieu aéré qui a nécessité 30min pour atteindre le même taux d'élimination *figure III.30 (a)*. De plus, la formation du Fe(II) est caractérisée par une allure différente que celle observée dans le cas du milieu aéré avec une cinétique plus rapide et une concentration plus importante où le plateau obtenu après 18 min d'irradiation atteint $1,9 \times 10^{-4}$ M alors que dans le milieu aéré une concentration de $1,7 \times 10^{-4}$ M est obtenue après 45 min. (*Figure III.30(b)*),

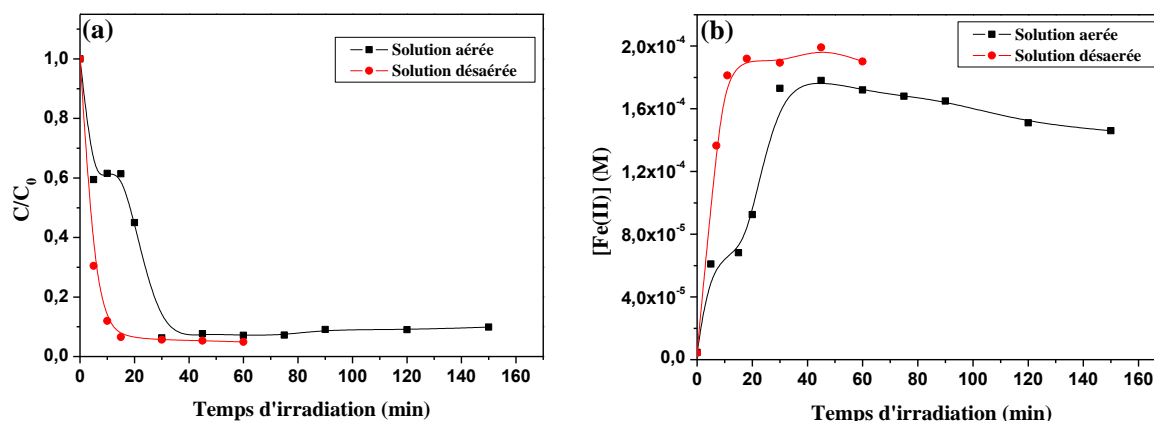
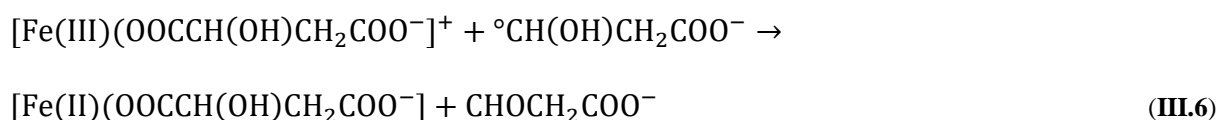
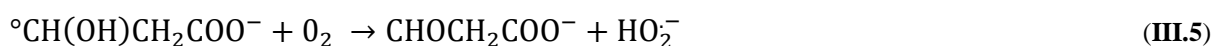
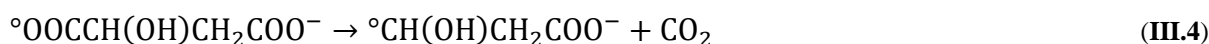
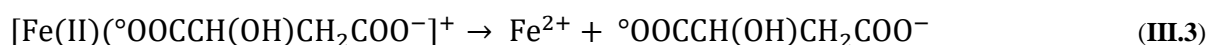


Figure III.30. (a) Cinétiques de disparition du complexe Fe(III)MA(0,3/0,6mM ; pH=3,04) en présence et en absence d'oxygène. (b) Formation du Fe(II).

Certains auteurs ont attribué ce fait à la structure du ligand. En effet *Weller et al (2013)* ont signalé que le Fe(III)MA est capable de subir un transfert de charge (LMCT) sur deux sites différents à savoir le groupe carboxylate ou le groupe hydroxyle déprotoné[3].

L'absence d'oxygène a donc favorisé le LMCT au niveau du groupe carboxylate en C1 (réactions **III.2** – **III.6**) où le radical formé après l'étape de décarboxylation attaque le complexe parent selon la réaction (**III.6**) en donnant lieu à un complexe Fe(II)-ligand. La faible constante de stabilité de ce complexe rapportée par *Vucosav et al (2010)* ($\log K = 2,25$)[8] confirme la disparition du complexe Fe(III)MA et la formation du Fe(II).



- **Influence de la source d'irradiation**

L'effet de la source d'irradiation a été examiné afin de comprendre le comportement photochimique du complexe sous irradiation naturelle. Le chevauchement entre le spectre solaire et le spectre du complexe permet de mettre en évidence la faisabilité du processus pour la dégradation des polluants (*Figure III.31*).

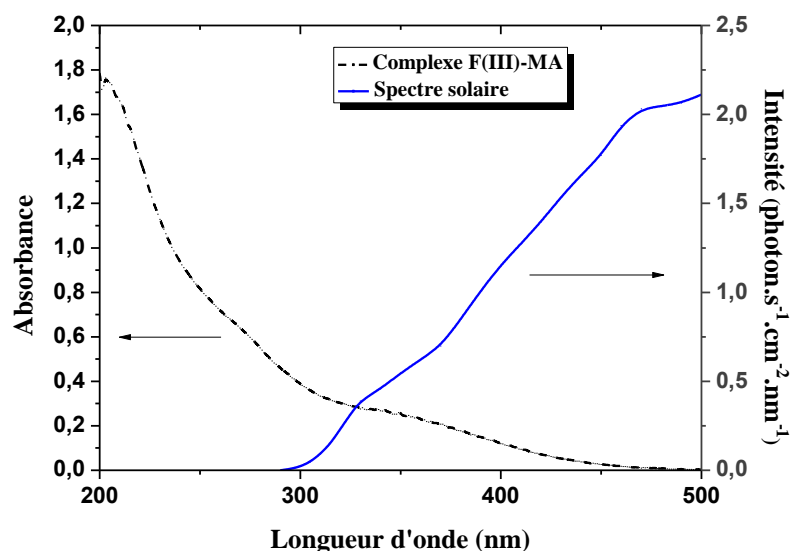


Figure III.31. Recouvrement du spectre solaire avec le spectre du complexe Fe(III)MA

Lors de l'irradiation en lumière solaire la disparition du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04) la photolyse suit une cinétique de même allure que celle observée lors de l'irradiation artificielles à 365nm des solutions aérées. Cependant la cinétique est plus rapide (*Figure III.32(a)*). Cela est dû au rayonnement solaire qui possède un très large spectre regroupant les rayons UV et visibles.

La formation du Fe(II) est aussi plus rapide en lumière solaire, mais la concentration obtenue au plateau est la même pour les deux sources (*Figure III.32(b)*).

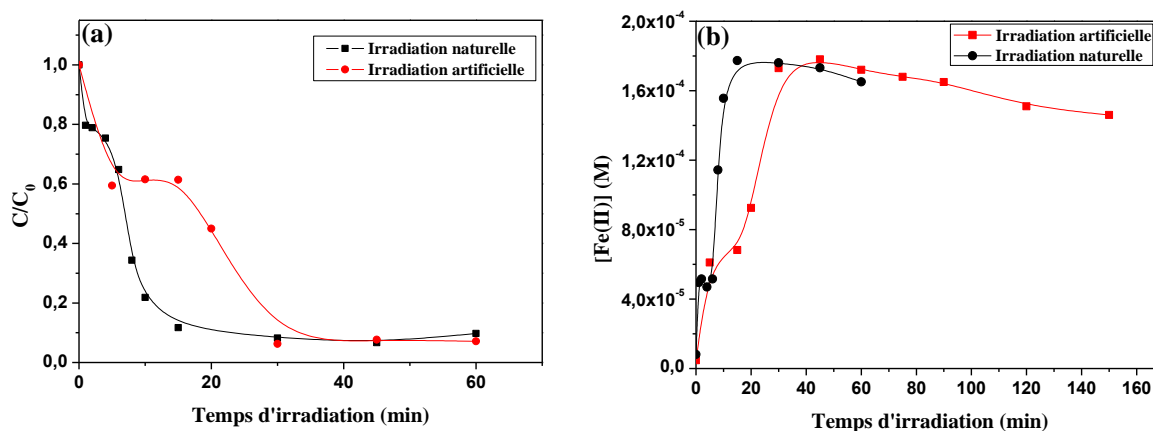


Figure III.32. (a) Disparition du complexe Fe(III)MA sous irradiation artificielle et naturelle (0,3/0,6mM ; pH=3,01). (b) Formation du Fe(II).

- **Influence de l'isopropanol**

Afin de mettre en évidence l'implication des radicaux $\bullet\text{OH}$ dans la photolyse du complexe, on a ajouté de l'isopropanol à 1-5% (v / v) utilisés comme piègeur de radicaux, à une solution contenant Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,2).

Les résultats illustrés sur la *figure III.33* montrent que l'ajout de l'isopropanol inhibe la réaction au cours des 15 premières minutes, cette inhibition a mis en évidence l'implication d'espèces radicalaire dans le processus. Toutefois, au-delà de ce temps, la cinétique de disparition ne dépend pas de la teneur en isopropanol.

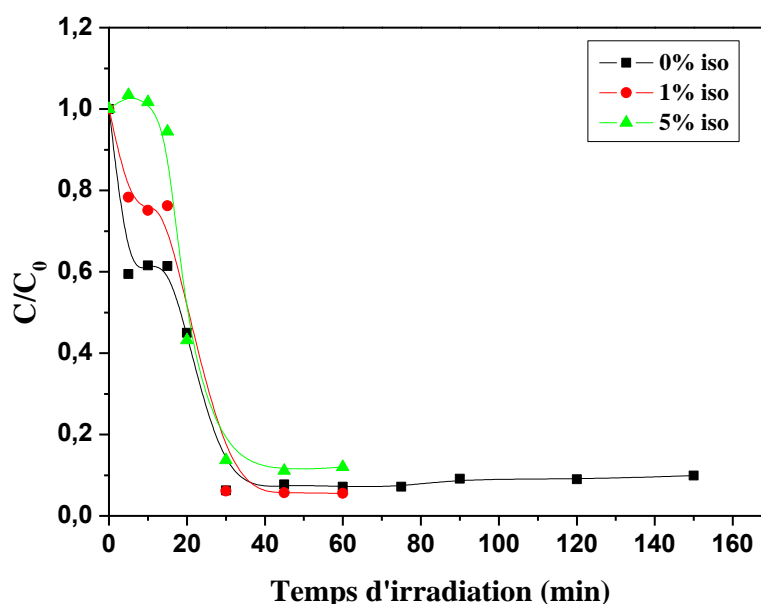


Figure III.33. Disparition du complexe Fe(III)MA en présence et en absence d'isopropanol

Dans le même temps, le suivie de la formation du Fe(II) dans ces conditions a montré que l'addition d'isopropanol n'avait aucun effet sur sa photogénération. Le *tableau III.7* récapitule les concentrations au plateau

Tableau III.7. Formation du Fe(II) lors de la photolyse du complexe Fe(III)MA en présence d'isopropanol.

proportion de l'isopropanol	0%	1%	5%
concentration du Fe(II) au plateau (10^{-4} M)	1,73	1,72	1,71

- **Influence du chloroforme**

Afin de déterminer l'implication du radical $\text{HO}_2\bullet / \text{O}_2^{\bullet -}$ dans le processus de la photolyse, des expériences ont été réalisées avec ou sans addition de chloroforme. L'ajout de ce dernier qui

piège les radicaux superoxydes inhibe partiellement la photolyse (*Figure III.34*), ce résultat montre que les ions superoxydes jouent un rôle partiel dans la photolyse du complexe.

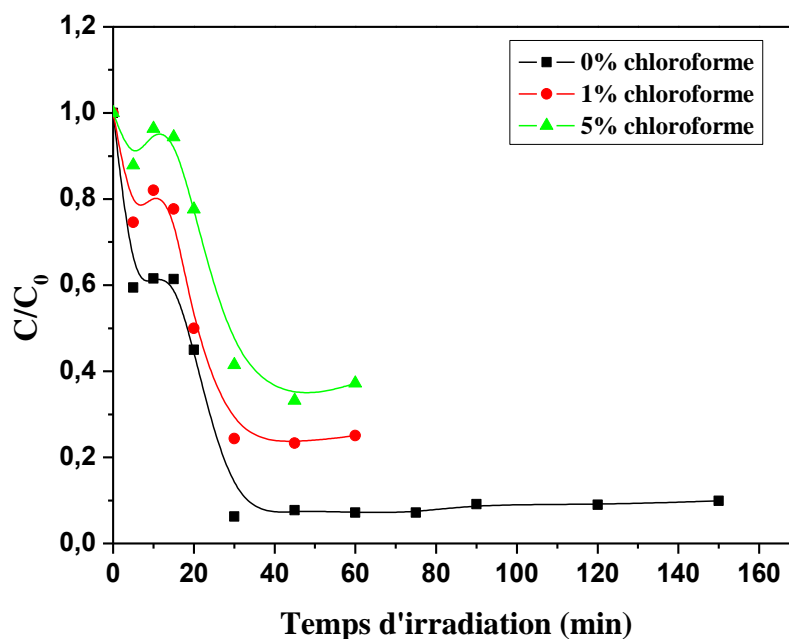


Figure III.34. Disparition du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,2) en présence et en absence du chloroforme.

L'ajout du chloroforme n'a aucun effet sur la concentration du Fe(II) photogénéré au plateau (*Tableau III.8*).

Tableau III.8. Concentration du Fe(II) formé au plateau.

Proportion du Chloroforme	0%	1%	5%
Concentration du Fe(II) (10^{-4} M)	1,73	1,8	1,81

III.4.1.4. Minéralisation

Le suivi de la minéralisation du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04) sous irradiation solaire illustré sur la *figure III.35* montre un taux de minéralisation égal à 70% au bout de 5 heures d'irradiation.

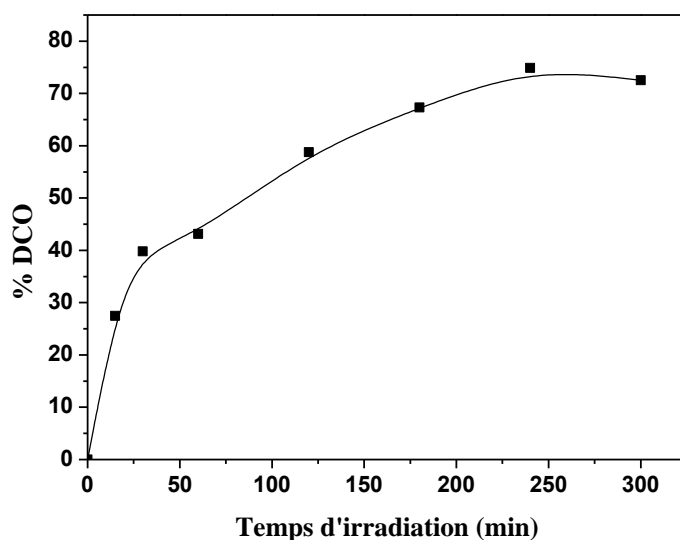


Figure III.35. Minéralisation du complexe F(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3,04) en lumière solaire.

III.5. Présentation des Propriétés de l'ibuprofène (IBP) en solution aqueuse

L'ibuprofène (2-(4-isobutylphényl) propanoïque) est le premier des médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) dérivé de l'acide propionique à être commercialisé dans la plupart des pays. Il est principalement utilisé pour soulager les symptômes de l'arthrite, la dysménorrhée primaire, la pyrexie et comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation. Ce médicament est largement utilisé dans le monde entier où plusieurs études ont prouvé sa présence dans les effluents des stations d'épuration et dans les eaux naturelles. De ce fait donc il a été choisi comme substance modèle dans notre travail.

L'échantillon utilisé lors de notre travail est délivré par l'industrie pharmaceutique et analysé par RMN pour confirmer sa structure.

Le spectre RMN de l'IBP présenté sur la *figure III.37* a été exploré et les constantes de couplages obtenus correspondent parfaitement à la structure de la molécule.

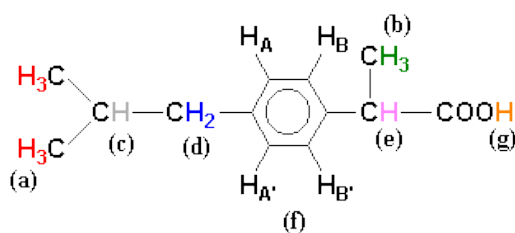


Figure IV.36. Structure de l'IBP.

Les **6 protons équivalents (a)** à **0,9 δ** des deux groupements méthyles apparaissent sous la forme d'un doublet car ils ont un seul voisin en (c).

Les **3 protons équivalents (b)** à **1,55 δ** du groupement méthyle apparaissent sous la forme d'un doublet car ils ont un seul voisin en (e).

Le **proton (c)** à **1,9 δ** apparaît sous la forme d'un hexuplet car il a 5 voisins en (a) et (d).

Les **2 protons équivalents (d)** à **2,5 δ** du groupement méthylène apparaissent sous la forme d'un doublet car ils ont un seul voisin en (c).

Le **proton (e)** à **3,8 δ** apparaît sous la forme d'un quadruplet car il a 3 voisins en (b).

Les **4 protons du noyau aromatique (f)** apparaissent deux à deux à **7,2 δ** et à **7,3 δ** et prennent la forme d'un multiplet.

Le **proton (g)** à **12,03 δ** apparaît sous la forme d'un singulet car il n'a aucun voisin. Ce proton est très déblindé c'est-à-dire qu'il est appauvri en électron. Ce pic est aplati et large car son temps de relaxation est plus long que celui d'un proton normal.

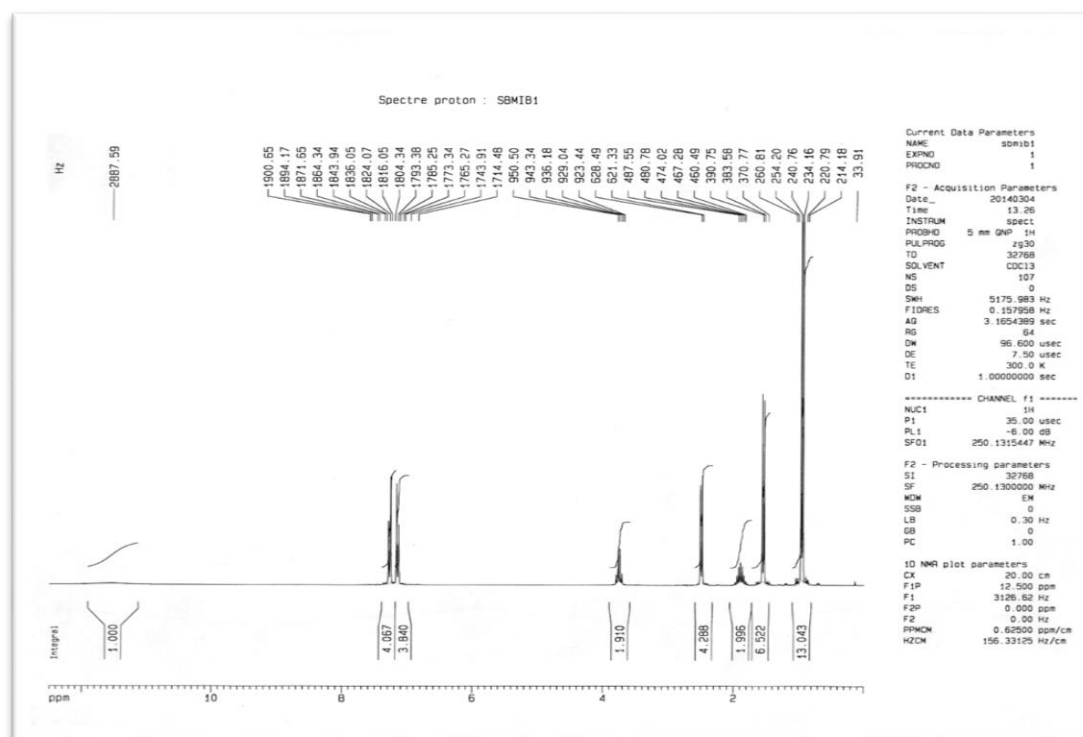


Figure III.37. Spectre RMN de l'IBP

III.5.1. Propriétés spectrales de l'IBP en solution aqueuse

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution d'IBP (0,05mM ; pH= 4,5) est présenté sur la **figure III.38**. Il montre deux bandes d'absorption dont le maximum d'absorption de la première est situé à 222nm et le second de faible intensité situé à 260nm.

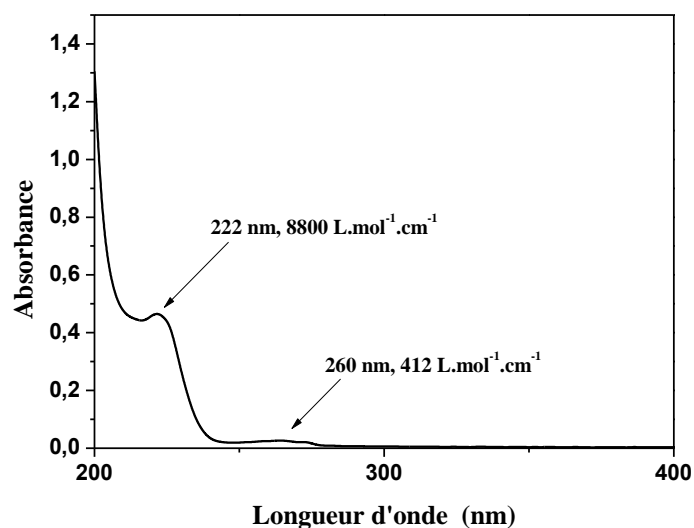


Figure III 38. Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de l'IBP (0,05mM ; pH= 4,5)

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution d'IBP à différentes concentrations est représenté dans la *figure III.39*. Le coefficient d'extinction molaire de l'IBP à 222nm déduit vaut $8800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

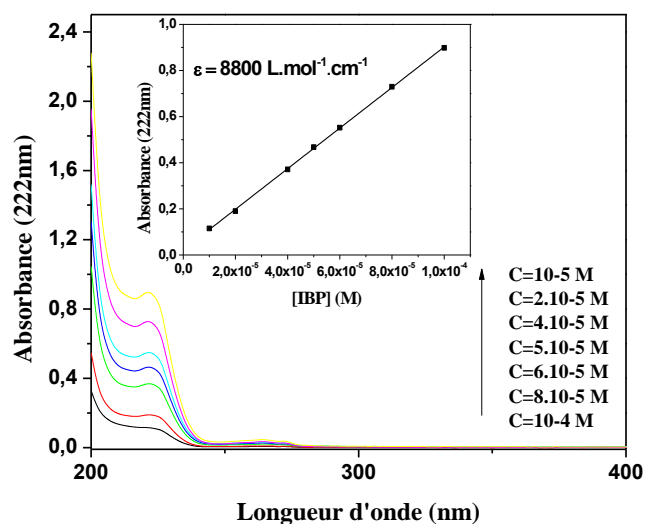


Figure III.39. Spectres UV-Visible de l'IBP en solution aqueuse à différentes concentrations
Insert. Courbe d'étalonnage.

III.5.2. Effet du pH

Il a été rapporté que l'ibuprofène est un acide faible avec un pKa de 4,5[11]. Une expérience a été réalisée pour confirmer cette valeur. La *figure III.40* présente les spectres UV-visible de l'IBP (0,05mM) en fonction du pH allant de 1,94 à 9,75. D'après l'allure des spectres on observe un faible déplacement bathochrome de la bande principale à des pH < 4,5.

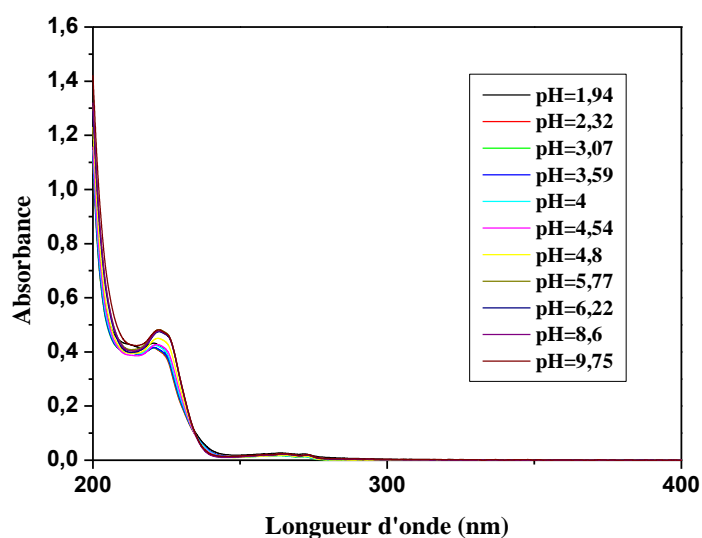


Figure III.40. Evolution du spectre UV-Visible de l'IBP en fonction du pH.

Par la suite, nous avons tracé la variation de l'absorbance à 220 nm en fonction du pH. D'après la *figure III.41*, la valeur du pKa déterminée graphiquement vaut 4,6. Ce résultat est en parfait accord avec celui donné par la littérature (la valeur théorique du pKa = 4,54 à 25°C) [11].

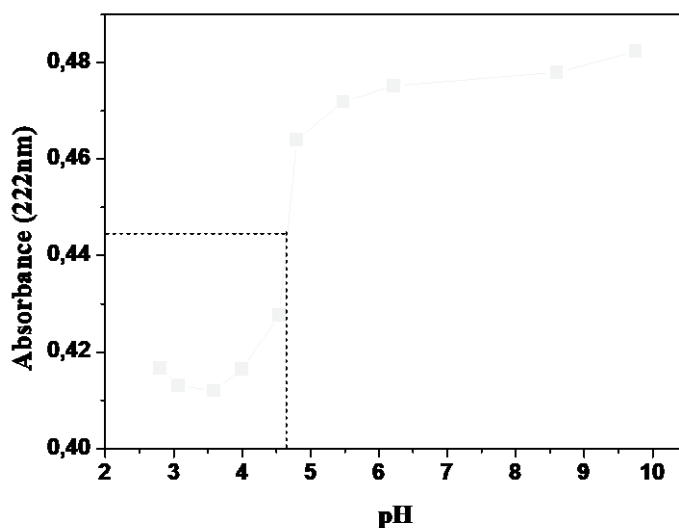


Figure III.41. Variation de l'absorbance de l'IBP (0,05mM) à 222nm en fonction du pH.

III.5.3. Stabilité de l'ibuprofène

Nous avons suivi par spectrophotomètre UV-Visible l'évolution d'une solution aqueuse contenant de l'IBP (0,05mM) à l'obscurité et à température ambiante pendant un mois.

Les résultats obtenus montrent que l'IBP est stable en solution aqueuse durant cette période.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé et caractérisé deux complexes organique de Fe(III), à savoir le Fe(III)MO et Fe(III)MA. Dans nos conditions expérimentales, nous avons démontré dans le cas du premier complexe que le Fe(III) peut être complexé par l'acide malonique avec un rapport molaire $C_L/C_M = 1/4$ et une stœchiométrie 2/1 avec une constante de stabilité $\log\beta=13,13$. Dans le second complexe, l'acide malique peut complexer le Fe(III) avec un rapport molaire $C_L/C_M = 1/2$ et sa stœchiométrie et de 2/1 avec une constante de stabilité $\log\beta=20,85$. Les deux valeurs obtenues de la constante de stabilité montrent que le complexe Fe(III)MA est le plus stable.

Les pKa de ces deux complexes déterminés expérimentalement valent 5,9 et 3,5 pour Fe(III)MO et Fe(III)MA respectivement. Les deux complexes sont stables en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante dans nos conditions expérimentales.

Le suivi du comportement photochimique des deux complexes a été réalisé sous irradiation à 356nm monochromatique, les complexes présentent des photoréactivités différentes. En effet, Dans le cas du Fe(III)MA, la photolyse est rapide et génère des radicaux hydroxyle par le procédé de Fenton, contrairement à la photolyse du complexe Fe(III)MO qui est lente et génère un radical oxydant $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ sans formation de H_2O_2 ni de $\bullet\text{OH}$.

La photolyse en lumière solaire est plus prononcée dans le cas des deux complexes en raison du large spectre d'émission solaire émettant dans l'UV-Visible.

Le pH affecte la photolyse des deux complexes, l'oxygène à des effet opposés sur la photolyse des deux complexes, dans le cas du complexe Fe(III)MO l'absence d'oxygène affecte la photolyse par contre pour le complexe Fe(III)MA la photolyse est accéléré.

L'addition de l'isopropanol inhibe la photolyse et la formation du Fe(II) du complexe Fe(III)MO, alors que dans le cas du complexe Fe(III)MA seulement la première phase est inhibée. Le chloroforme inhibe partiellement la photolyse du complexe Fe(III)MA

Afin de vérifier la persistance des complexes dans l'environnement des études sur la minéralisation ont été réalisées et ont montré que le complexe Fe(III)MO est plus persistant que le complexe Fe(III)MA.

Dans une seconde étape l'IBP a été caractérisée par différentes méthodes analytiques (RMN et spectrophotométrie UV-Visible). Les résultats obtenus ont bien confirmé sa structure. L'étude de la stabilité a montré que cette substrat en solution aqueuse présentent une parfaite stabilité dans nos conditions expérimentales.

Références

- [1] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [2] V. Salvadó, X. Ribas, V. Zelano, G. Ostacoli, et M. Valiente, « The chemistry of iron in biosystems—III. Complex formation between Fe(III) and malonic acid in aqueous solutions », *Polyhedron*, vol. 8, n° 6, p. 813–818, 1989.
- [3] C. Weller, S. Horn, et H. Herrmann, « Photolysis of Fe (III) carboxylato complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, p. 24–36, 2013.
- [4] N. SERAGHNI, N. DEBBACHE, R. ZOUAGHI, et T. SEHILI, « DEGRADATION OF 3-METHYLPHENOL PHOTOINDUCED BY THE COMPLEX Fe (III)-CITRATE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE », *Sci. Technol. Sci. Exactes*, n° 37, p. 37–43, 2013.
- [5] D. Xiao, Y. Guo, X. Lou, C. Fang, Z. Wang, et J. Liu, « Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction », *Chemosphere*, vol. 103, p. 354–358, 2014.
- [6] Z. Wang, X. Chen, H. Ji, W. Ma, C. Chen, et J. Zhao, « Photochemical cycling of iron mediated by dicarboxylates: special effect of malonate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 1, p. 263–268, 2009.
- [7] L. Wang, « Photodégradation de polluants organiques induite par des complexes Fe (III)-carboxylate en solutions aqueuses », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [8] P. Vukosav, V. Tomišić, et M. Mlakar, « Iron (III)-Complexes Engaged in the Biochemical Processes in Seawater. II. Voltammetry of Fe (III)-Malate Complexes in Model Aqueous Solution », *Electroanalysis*, vol. 22, n° 19, p. 2179–2186, 2010.
- [9] C. F. Timberlake, « 975. Iron–malate and iron–citrate complexes », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 5078–5085, 1964.
- [10] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [11] Y. Tsume, P. Langguth, A. Garcia-Arieta, et G. L. Amidon, « In silico prediction of drug dissolution and absorption with variation in intestinal pH for BCS class II weak acid drugs: ibuprofen and ketoprofen », *Biopharm. Drug Dispos.*, vol. 33, n° 7, p. 366–377, 2012.

Chapitre IV

ETUDE

PHOTOCHEMIE DU

SYSTEME

COMPLEXE Fe(III)-IBP

IV. ETUDE PHOTOCHEMIE DU SYSTEME COMPLEXE Fe(III)-IBP

Dans cette partie, l'ibuprofène a été utilisé pour sa grande consommation lors de cette étude afin de montrer la capacité des complexes organiques de Fe(III) à dégrader ce genre de polluants. Les expériences ont été effectuées sous irradiation monochromatique à 365nm. Des paramètres tels que la longueur d'onde d'irradiation, la concentration en complexe, le pH et l'oxygène ont été abordés. Dans le système combiné complexe/IBP/H₂O₂, l'introduction du peroxyde d'hydrogène a modifié le comportement du mélange, donc l'étude de ce système de façon approfondie a été examinée. Nous détaillons dans la suite les paramètres de choix de ce mélange.

Comme les deux complexes ont eu des comportements photochimiques différents lors de leurs photolyse, les mélanges complexes/substrat ont été examinés chacun à part que ce soit en termes cinétique ou mécanistique.

IV.1. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP

La mise en mélange du substrat et le complexe peut introduire des interactions en absence de lumière puisque le Fe(III) est susceptible de donner des réactions d'oxydoréduction même à température ambiante. Cette réaction en absence de lumière peut prendre au cours de ce manuscrit l'appellation de réaction thermique.

Avant de commencer les études photochimiques, nous avons vérifié le vieillissement de la solution du mélange Fe(III)MO/IBP à l'obscurité et à température ambiante pour mettre en évidence l'existence d'une éventuelle réaction.

IV.1.1. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP en absence de lumière

Le spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM/0,05mM ; pH=2,8) à différents temps de vieillissement (*Figure IV.1(a)*) ne montre aucune évolution spectrale pendant le suivi du mélange à l'obscurité et à température ambiante. Par ailleurs la quantification de l'IBP par CLHP (*Figure IV.1(b)*) ne montre aucune perte de ce produit. Ceci confirme l'absence d'interaction entre ces deux composés en solution aqueuse et en absence de lumière.

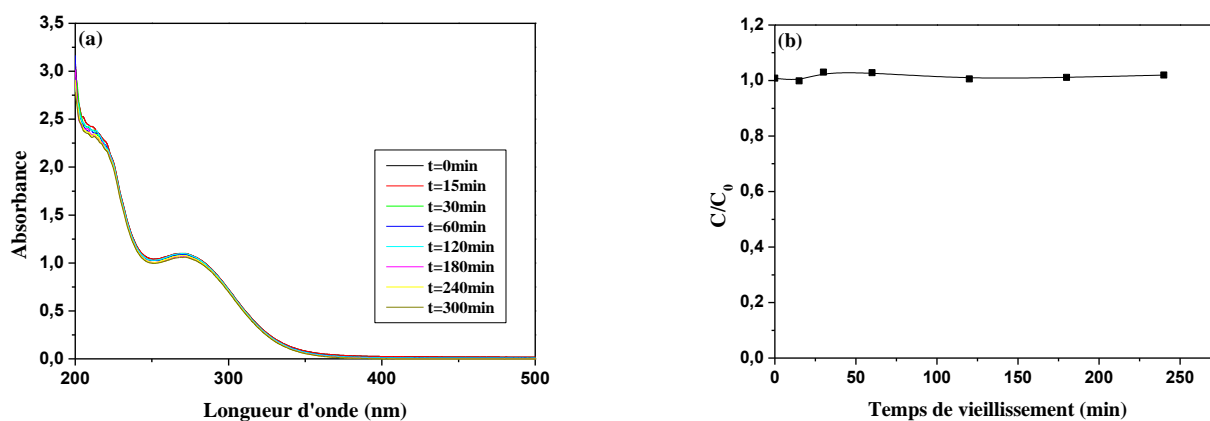


Figure IV.1. (a) Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) à l'obscurité et à température ambiante
(b) Cinétique de dégradation de l'IBP.

IV.1.2. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP sous irradiation à 365nm

La *figure IV.2* montre le spectre du mélange Fe(III)MO/IBP ainsi que le spectre d'émission solaire. Le chevauchement entre les deux spectres montre que le mélange absorbe une partie de l'irradiation rendant ainsi le processus photocatalytique de ce système réalisable dans le milieu naturel.

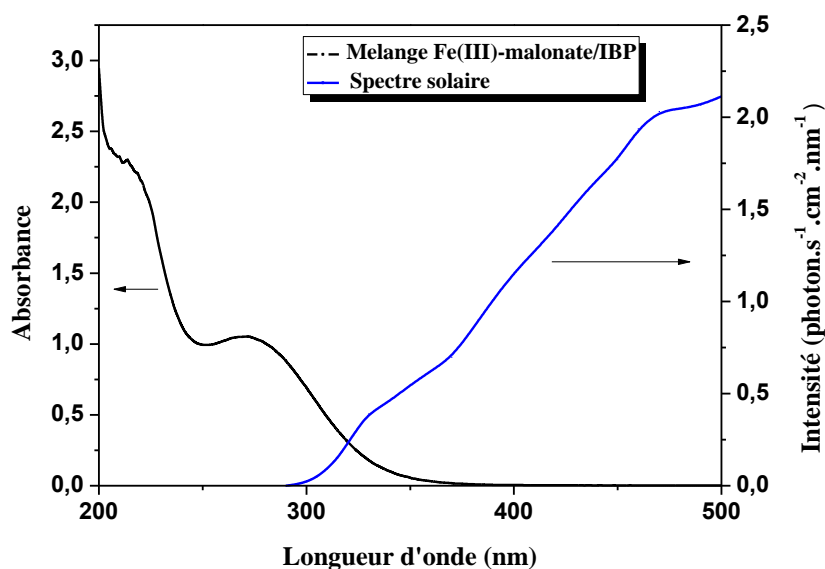


Figure IV.2. Recouvrement du spectre solaire et le spectre du mélange Fe(III)MO/IBP

Les proportions du mélange complexes/substrat ont été inspirées des travaux ultérieurs réalisés au laboratoire LSTE, où la concentration du complexe a été choisie par rapport à celle

trouvé dans l'environnement. Cependant, pour le produit pharmaceutique sa teneur largement plus forte que celle détecté dans les eaux superficielle est imposée par les techniques d'analyse (spectrophotomètre et CLHP).

Le suivi du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH = 2,8) sous irradiation à 365 nm monochromatique a été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible alors que la quantification de la disparition de l'IBP a été réalisée par CLHP. L'évolution du spectre à différents temps d'irradiation (**Figure IV.3**) montre une diminution de l'absorbance tout au long du spectre qui correspond aux transformations simultanées de Fe(III)MO et l'IBP. De plus, la présence d'un point isobestique situé à 330nm est significative d'une transformation photochimique des constituants du mélange.

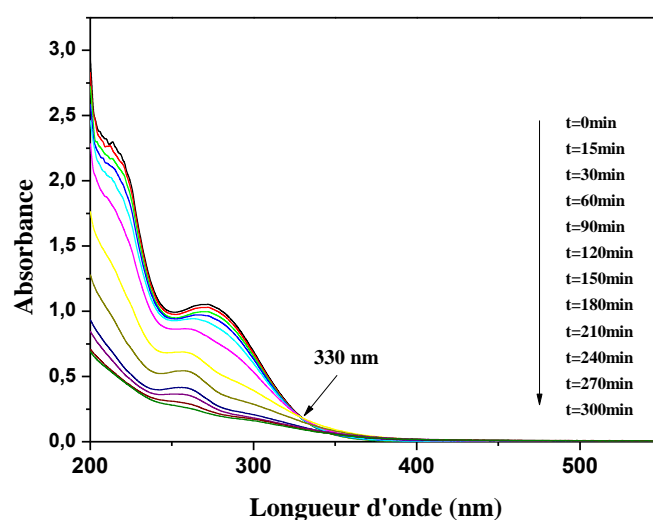


Figure IV.3. Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) lors de l'irradiation à 365nm.

La cinétique de disparition de l'IBP en présence et en absence du complexe Fe(III)MO est représenté sur la **figure IV.4**. En effet, en absence du complexe la photolyse directe de l'IBP à 365nm a montré une élimination quasi nulle qui peut être attribuée à l'absorbance insignifiante de l'IBP à cette longueur d'onde. Cependant, l'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP, a entraîné une dégradation de 98% au bout de 5 heures. Cette cadence de dégradation est assez lente, à cause de la carence du peroxyde d'hydrogène lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO déjà discutée dans le chapitre précédent. Cette carence a eu comme conséquence l'inhibition de la réaction de Fenton, voie qui génère majoritairement les radicaux $\bullet\text{OH}$ responsables de dégradation du substrat.

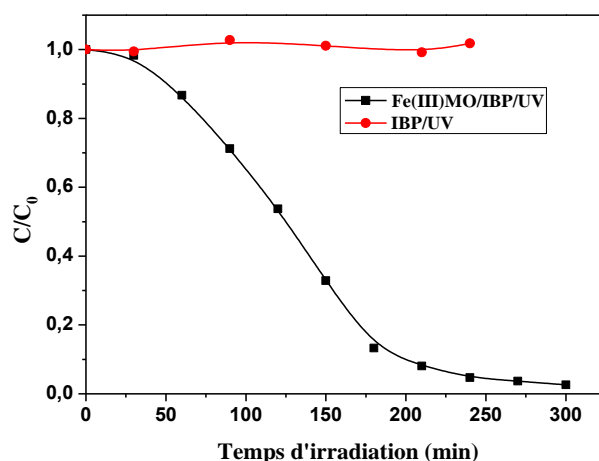


Figure IV.4. Cinétique de dégradation de l'IBP en présence et en absence du complexe Fe(III)MO sous irradiation à 365nm.

Puisque la génération des radicaux $\bullet\text{OH}$ par la réaction de Fenton a été écarté, la dégradation de l'IBP est dû au radical $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ et ceci pour les premières heures, pour des temps d'irradiation plus long vient s'ajouter le radical $\bullet\text{OH}$ généré de la photolyse des espèces monomère du Fe(III). Sachant que la production des $\bullet\text{OH}$ par la photolyse des aquacomplexes a été montrée moins efficace que la réaction de certains complexes, la réaction dans ce cas évolue alors plus lentement. En effet plusieurs auteurs ont exprimé cette constatation par le biais des rendements quantiques de formation du Fe(II) (*Tableau IV.1*).

Tableau IV.1. Rendement quantique de formation de Fe(II) des espèces de Fe(III) [1]

Solution	$\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm)	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$
[Fe(III)] ₀ = 0,1mM	313	0,08
92% Fe(OH) ²⁺	365	0,055
[Fe(III)] ₀ = 0,1mM	313	0,02
10% Fe(OH) ²⁺	365	0,008
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	350	0,01

Formation du Fe(II)

Le Fe(II) issu de la réduction du Fe(III) dans le complexe au cours du processus d'irradiation a été suivi par dosage à l'orthophénantroline (*Figure IV.5*). Au début de la réaction, la formation du Fe(II) est presque nulle et peut être attribuée à une période d'induction liée au mécanisme de désactivation décrit précédemment (cf chapitre III). Après cette période d'induction estimée à 50min la formation du Fe(II) augmente rapidement et atteint un pseudo palier au

bout de 180min, ceci peut être attribué à l'espèce monomère du Fe(III) qui devient prédominante dans la solution.

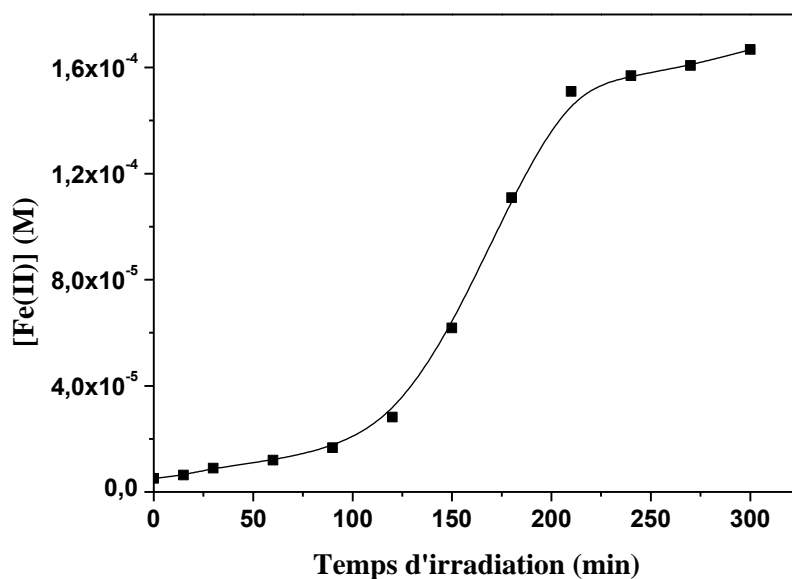


Figure IV.5. Cinétique de formation du Fe(II) lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8).

En examinant la cinétique de disparition du complexe en présence du substrat il s'avère une temporisation dans ce cas *Figure IV.6*. Ce constat explique en partie l'implication des radicaux dans la dégradation du substrat et la photolyse du complexe

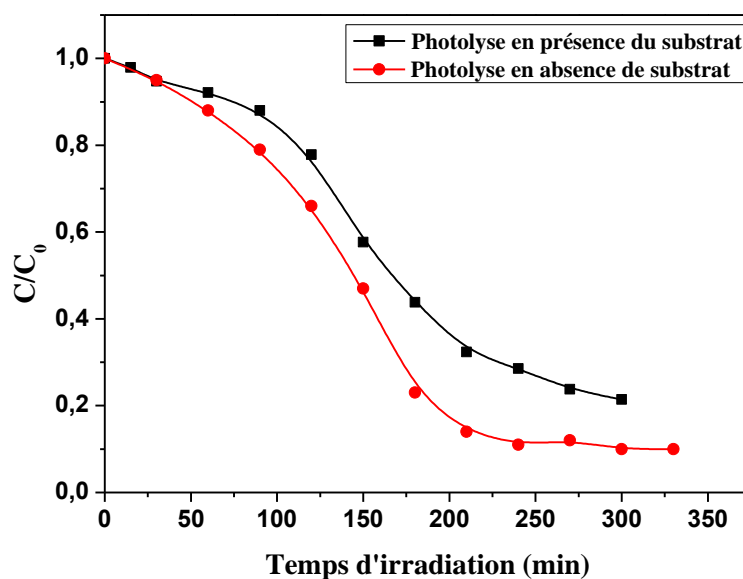


Figure IV.6. Cinétique de photolyse du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM, pH = 2,8) Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM, 0,05mM, pH = 2,8).

IV.1.2.1. Optimisation des paramètres expérimentaux

Plusieurs facteurs ont une influence sur la réaction photochimique en termes cinétique ou mécanistique. Pour cerner ce processus, nous allons donc dans cette partie étudier certains paramètres tel que le pH, la source d'irradiation, la concentration en complexe et en substrat qui sont considérés à notre avis les plus importants.

a) Influence du pH initial de la solution

Le pH est un paramètre très important dans de nombreux types de réactions. Ainsi des expériences ont été réalisées pour mettre en évidence l'effet du pH sur la photodégradation de l'IBP dans le mélange complexe Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM) sous irradiation à 365 nm. La gamme de pH choisie a été de 2,8 à 4,3. Le pH libre a été ajusté à la valeur souhaitée par l'ajout de NaOH. Il apparaît alors que le pH affecte considérablement la réaction comme il est indiqué sur la *figure IV.7(a)* ; l'efficacité de la photodégradation diminue avec l'augmentation du pH. En effet l'IBP a été dégradé à un taux de 98% à un pH de 2,8, alors que ce taux est réduit à 27% et à 22% seulement quand le pH prend la valeur de 3,4 et 4,3, respectivement et ceci au bout de 5 heures.

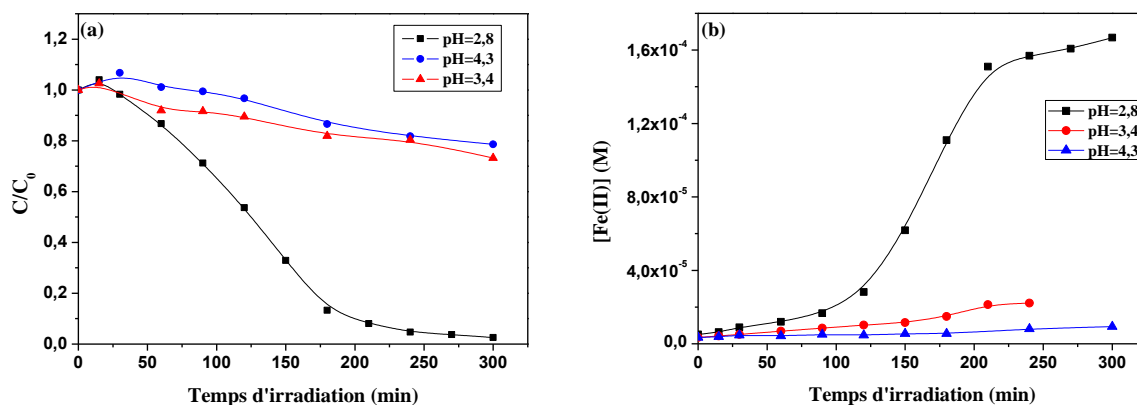


Figure IV.7. (a) Cinétiques de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM) à différentes valeurs de pH. (b) Formation du Fe(II)

La concentration du Fe(II) a également été déterminée dans les mêmes conditions. Comme le montre la *figure IV.7(b)*, le pH influence grandement la formation des espèces de Fe(II). En effet à pH 2,8 la concentration en Fe(II) formé après 3h d'irradiation correspond à environ 50% de la concentration en fer total. Cependant, à pH relativement élevé, la formation de Fe(II) était fortement ralentie, ceci pourrait être dû à la précipitation de Fe(II) et au faible rendement quantique de la photolyse du Fe(III)MO dans ce milieu.

Le tableau IV.2 récapitule les taux d'élimination de l'IBP et la concentration de Fe(II) formé lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP à différentes valeurs de pH.

Tableau IV.2. Taux d'élimination de l'IBP et concentration du Fe(II) au palier en fonction du pH

pH	2,8	3,4	4,3
Taux d'élimination à 200min	98%	27%	22%
Concentration du Fe(II) au palier	$1,6 \times 10^{-4} \text{M}$	$2,2 \times 10^{-5} \text{M}$	$9,38 \times 10^{-6} \text{M}$

Ce fort effet en milieu fortement acide peut s'expliquer par deux raisons principales: la spéciation du complexe Fe(III)MO en fonction du pH et la réactivité de l'espèce radicalaire générée. L'espèce la plus prédominante d'après le digramme de distribution proposé par *Salvado et al (1989)* est $\text{Fe}(\text{MO})_2^-$ [2]. Cette espèce est impliqué photochimiquement puisque les travaux de *Weller et al (2013)*[3] et *Xiao et al (2014)* [4] ont été réalisés dans cette gamme de pH. L'effet de pH a été également constaté par *L. Wang (2008)* qui a obtenu les mêmes résultats en utilisant le tartrate, pyruvate et le citrate [5].

b) Influence de la longueur d'onde d'irradiation

La diversité des longueurs d'onde d'irradiation contenues dans le spectre solaire a une incidence sur le comportement photochimique du mélange en termes d'énergie du photon absorbé. Pour mettre en évidence la contribution de certaines d'entre elles nous avons suivi le comportement photochimique du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) sous irradiations de différentes lampes (365nm monochromatique et polychromatique et 310nm).

Les spectres UV-Visible enregistrés lors de la photodégradation de l'IBP par le complexe Fe(III)MO à différentes longueurs d'onde sont représentés sur la **figure IV.8**. Les résultats montrent une même évolution mais avec des vitesses différentes. La présence du même point isobestique observé pour les trois évolutions montre que la photolyse du complexe se fait de la même manière avec les différentes lampes. Outre cela le spectre enregistré lors de l'irradiation à 310nm montre l'apparition d'une nouvelle bande ceci n'est pas une acception, car pour les autres lampes celle-ci est observé à des temps plus long.

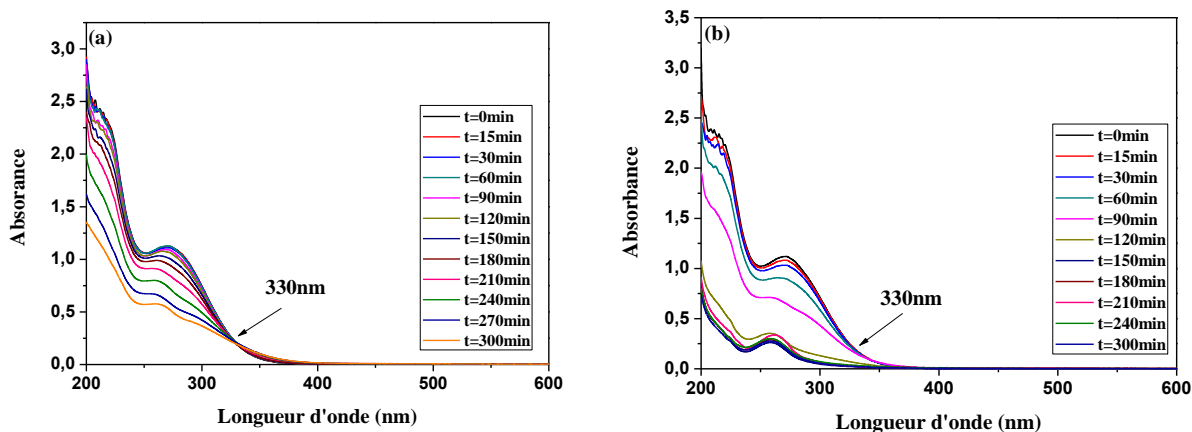


Figure IV.8. Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8). (a) à 365nm polychromatique ; (b) à 310nm.

Les cinétiques de disparition de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP enregistré dans ce cas montrent qu'au début de l'irradiation, à 310nm la réaction est plus rapide puis elle se stabilise à 80% de dégradation. Ce fait est due à la consommation totale du complexe. Par contre sous irradiation à 365nm monochromatique la réaction continue jusqu'à obtention d'une dégradation de 98%. Pour les irradiations à 365nm polychromatique, la lenteur de réaction peut être attribuée à l'intensité de la lampe (*Figure IV.9(b)*).

Le suivi de la formation du Fe(II) est illustré sur la *figure IV.9(b)*, les cinétiques de formation de Fe(II) sont en parfaite corrélation avec les cinétiques de dégradation de l'IBP. Pour les irradiations à 310nm, on observe que la formation du Fe(II) est plus importante et qui atteint un palier au bout de 150min. Ceci est confirmé par la consommation du complexe au cours de cet intervalle de temps et conduit par voie de conséquence à la stabilisation de la cinétique de dégradation au-delà de 150min.

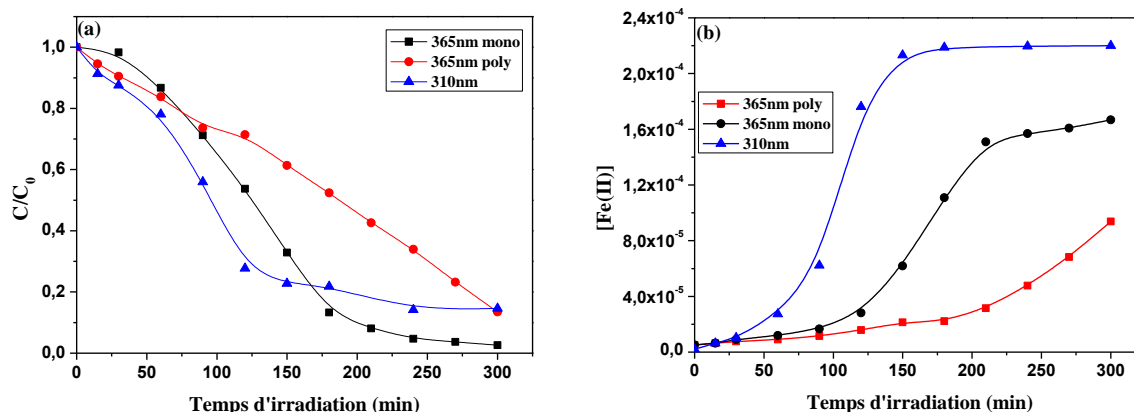


Figure IV.9. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) sous différentes sources d'irradiation
(b) Formation du Fe(II) dans le même mélange.

c) Influence de la concentration en complexe

Des expériences ont été réalisées pour étudier l'effet de la concentration en Fe(III)MO sur la photodégradation de l'IBP en variant les ratios de 0,1/0,4mM à 0,4/1,6mM et en maintenant la concentration en IBP constante (0,05mM). A travers les résultats illustrés sur la **figure IV.10(a)**, il ressort que l'efficacité de la photodégradation de l'IBP augmente avec l'augmentation de la concentration en complexe de 0,1/0,4mM à 0,3/1,2mM. Cependant celle-ci se trouve régressée pour la plus forte concentration 0,4/1,6mM. Une telle inhibition est due aux réactions de compétition entre les substances organiques telles que l'acide malonique, l'IBP et les intermédiaires organiques générés par la photolyse du complexe pour consommer les radicaux actifs. Par conséquent, moins d'espèces actives sont disponibles pour la dégradation de l'IBP. *Seraghni et al (2012)* ont observé le même comportement dans le cas du complexe Fe(III)-citrate [6].

Parallèlement, la formation du Fe(II) photogénéré au cours de ce processus a été suivie dans ces mélanges. Les cinétiques obtenues présentent la même allure avec une cadence d'autant plus marquée que la concentration du complexe est importante (**Figure IV.10(b)**). Les concentrations relevées au niveau du palier sont en faveur de ce fait (**Tableau IV.3**). Outre cela, le temps de la phase d'induction s'écourte en fonction de la concentration en complexe.

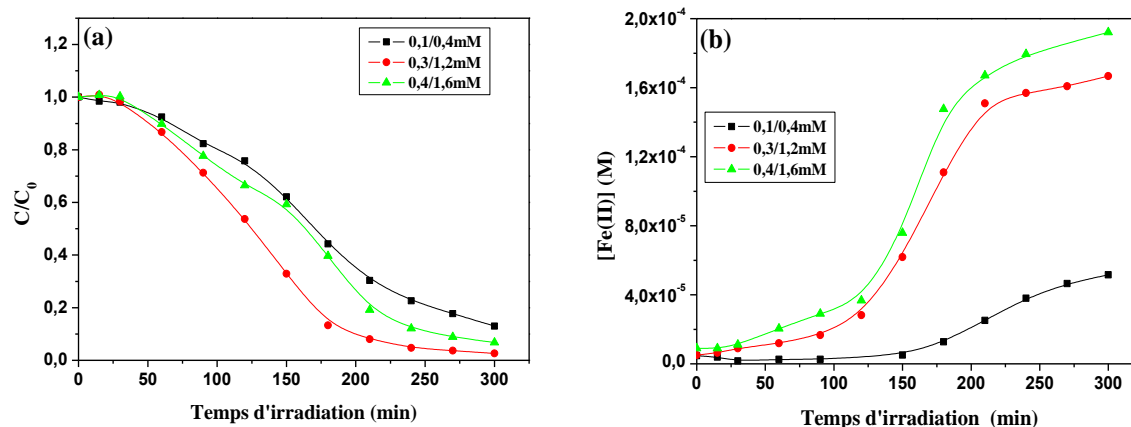


Figure IV.10. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP (0,05mM) en fonction de la concentration en complexe. (b) Formation du Fe(II).

Tableau IV.3. Formation du Fe(II) et durée de la phase d'induction obtenus lors de la dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP en fonction de la concentration du complexe.

Concentration du complexe	0,1/0,4mM	0,3/1,2mM	0,4/1,6mM
Concentration du Fe(II) au palier (M)	$5,16 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-4}$
Temps d'induction (min)	150	90	30

d) Influence de la concentration initiale de l'IBP

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du substrat sur l'efficacité de la réaction, on a fait varier sa concentration en maintenant constante la concentration en complexe (0,3/1,2mM) et le pH (pH=2,8). La dégradation du substrat dans ce cas diminue quand sa concentration augmente *figure IV.11*.

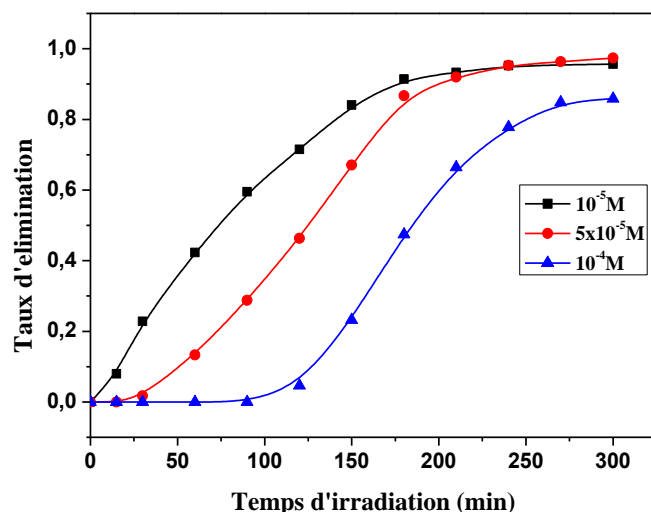


Figure IV.11. Disparition de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP en fonction de la concentration initiale de l'IBP ($\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$).

Ceci peut s'expliquer par la disponibilité des espèces radicalaires photogénérées lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO, quand la concentration en IBP est élevée le nombre de molécules à dégrader augmente dans la solution qui par voie de conséquence augmente la concurrence entre les constituants du mélange.

La formation du Fe(II) a été parallèlement suivie et montre que pour de faible concentration les cinétiques sont presque identiques cependant pour des doses plus fortes en substrat, des dissimilitudes apparaissent en effet la cinétique décroît avec une phase de latence plus longues (*Figure IV.12*)

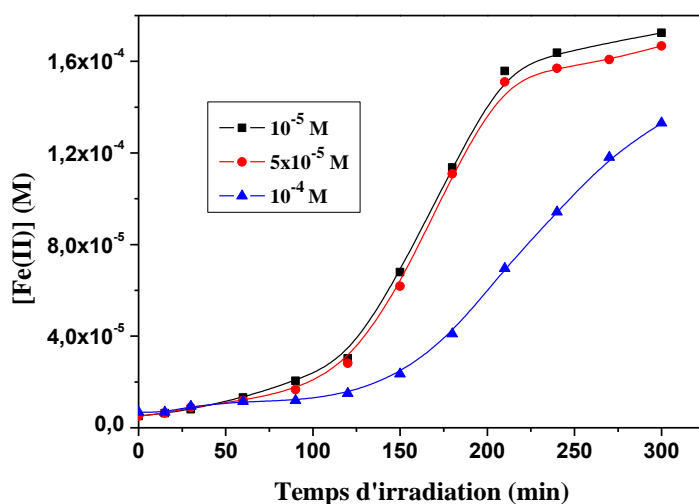


Figure IV.12. Cinétique de formation du Fe(II) lors de la dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP en fonction de la concentration initiale de l'IBP.

IV.1.2.2. Etude mécanistique

a) *Influence de la présence d'oxygène*

Comme nous le savons, l'oxygène est un paramètre très important dans le processus photochimique puisque dans la majorité des voies réactionnelles cet élément est impliqué. De nombreuses études ont prouvé son effet sur la photodégradation des polluants en termes d'orientation de la réaction qui se répercute tant sur les intermédiaires réactionnels que sur la cinétique de disparition du polluant. Il était donc nécessaire d'étudier son effet sur la photodégradation de l'IBP en menant des expériences en solutions aéré et désaéré. Ainsi dans le cas désaéré, nous avons barboté la solution contenant le mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) avec de l'azote avant l'irradiation pendant 30min. Les résultats présentés sur la *figure IV.13(a)* montrent que la photodégradation de l'IBP dépend de l'oxygène. En effet, en milieu aéré le taux de la photodégradation de l'IBP a atteint 98% après 5 heures d'irradiation alors que seulement 40% ont été obtenus en milieu désaéré.

Cette inhibition est due à l'inhibition de la photolyse du complexe en absence d'oxygène qui réduit la formation d'espèces radicalaires capables de dégrader le polluant (cf chapitre III.2.1.3). Cette hypothèse est confirmée par le suivi du Fe(II) (*Figure IV.13(b)*) qui contrairement à ce qui a été attendu sa concentration est au bas de sa valeur et qui ne peut être expliquée que par le ralentissement de la photolyse du complexe dans ces conditions. Notons également que dans le cas de la photolyse du complexe en absence d'oxygène la concentration en Fe(II) obtenue après 300minutes d'irradiation est plus élevée que celle trouvée en présence de l'IBP. pour expliquer cette différence notons que lors de l'étude de l'optimisation des paramètres expérimentaux que l'effet de l'augmentation la concentration du substrat régressait la formation du Fe(II) dans la solution. Ces deux constats privilégient l'hypothèse de la compétition de l'IBP dans le quenching mécanisme dans la réoxydation du Fe(II). (cf chapitre III.2.1.3)

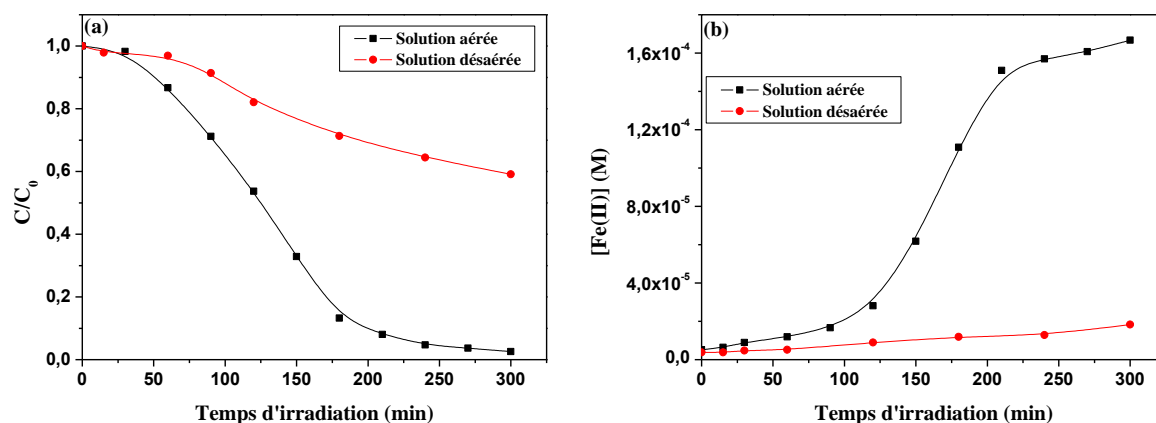


Figure IV.13. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) en présence et en absence d'oxygène. (b) Formation du Fe(II).

b) Influence de l'isopropanol

L'ajout de 1% d'isopropanol dans le mélange Fe(III)MO/IBP(0,3/1,2mM ; 0,05mM) inhibe la réaction photochimique, comme il est montrée sur la *figure IV.14(a)*. L'inhibition de la réaction est en relation étroite avec la photolyse du complexe qui a subi une désactivation en présence de l'isopropanol comme il a été décrit dans le chapitre précédent (cf chapitre III.2.1.3). Ce résultat est en parfaite corrélation avec la formation du Fe(II) qui a fortement baissé en présence de l'isopropanol (*Figure IV.14(b)*). Outre cela, le suivi du Fe(II) trouvée lors de la photolyse du complexe en présence de cet alcool révèle la même cinétique avec des concentrations voisines. Ces résultats confirment la présence d'espèces radicalaires responsables de la dégradation de l'IBP.

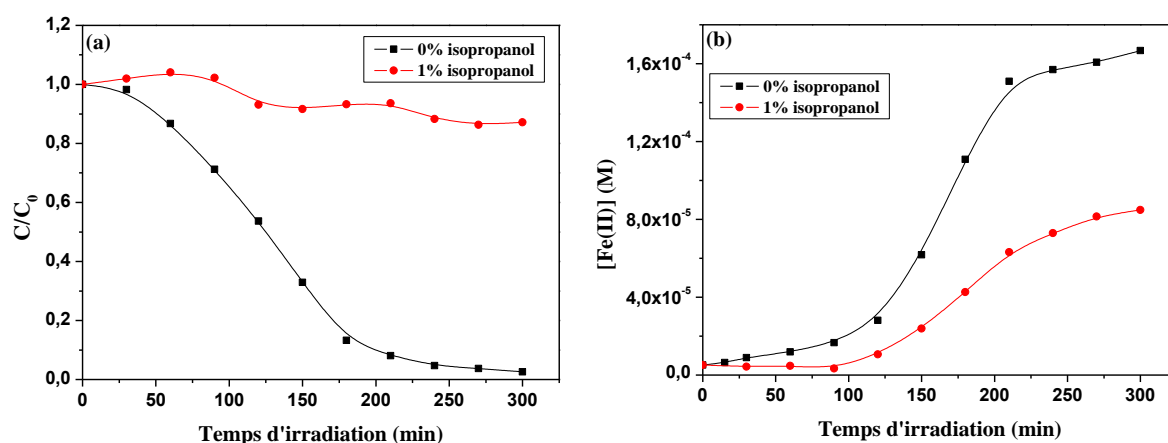


Figure IV.14. Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) en présence et en absence d'isopropanol.

IV.1.2.3. Etude chromatographique et analytique

L'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP à 365nm conduit à un mélange complexe de photoproduits. Des séries de chromatogrammes obtenus au cours du traitement de l'IBP sont présentées sur la *figure IV.15*, ces chromatogrammes mettent en évidence la disparition progressive de la molécule mère, accompagnée de la formation de photoproduits.

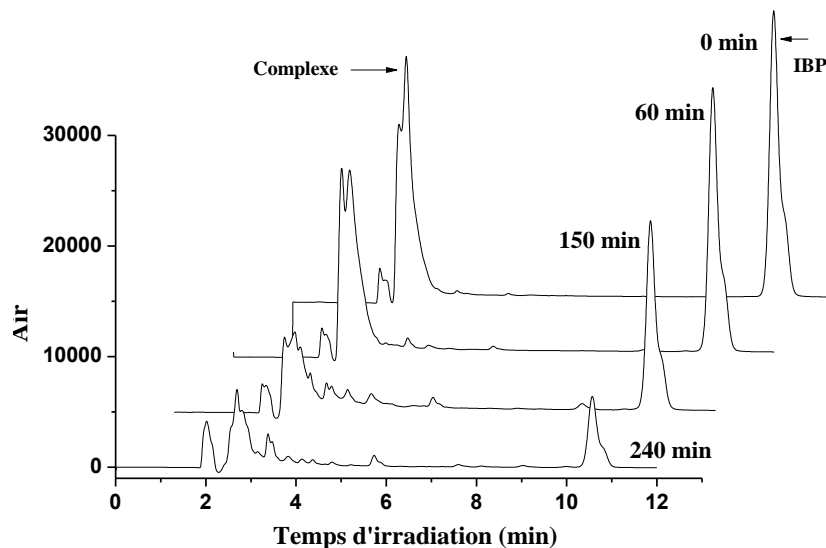


Figure IV.15. Chromatogramme enregistré lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) à 365nm.

Pour identifier ces sous-produits de la photodégradation de l'IBP, les échantillons ont été analysés par HPLC-MS. Le criblage des échantillons traités en mode balayage ESI (-) a permis d'identifier les sept photoproduits présentés dans le *tableau IV.4*.

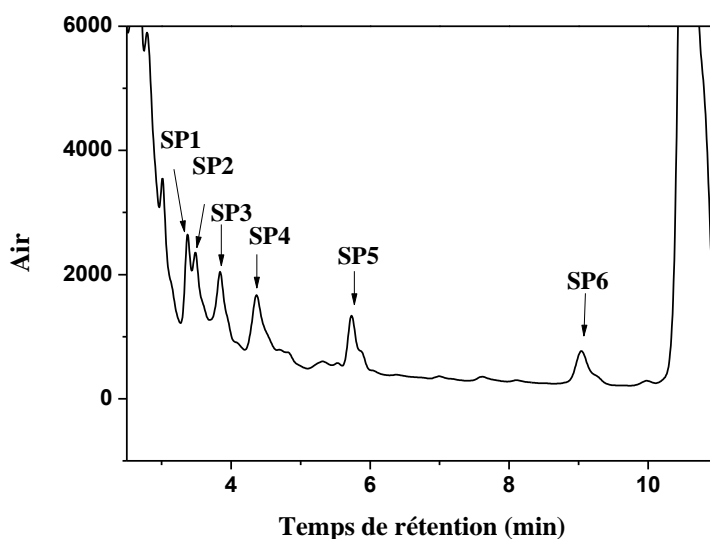
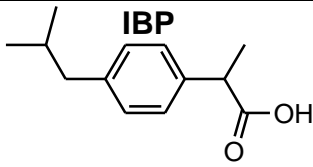
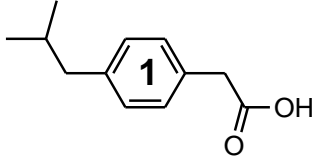
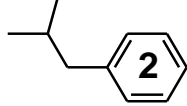
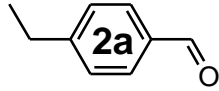
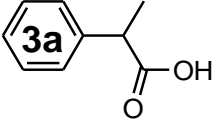
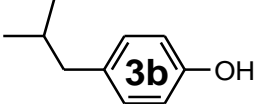
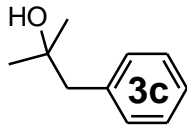
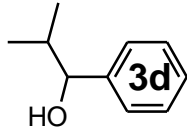
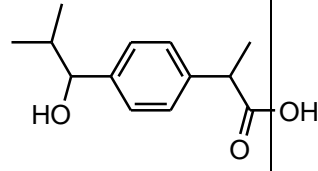
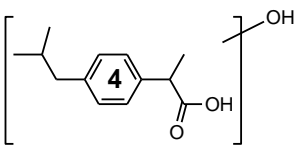
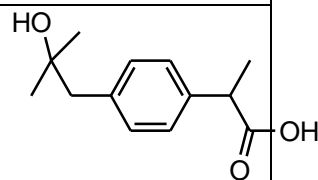
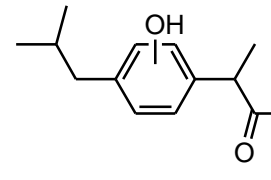
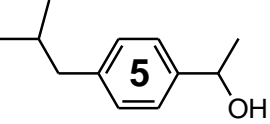
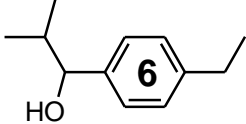
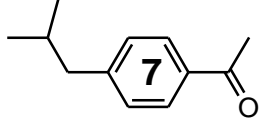


Figure IV.16. Zoom du chromatogramme enregistré après 150min d'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8).

Tableau IV.4. Principaux produits observés avec le système IBP/Fe(III)MO/UVA après 150 min d'irradiation (365 nm) par HPLC-MS (mode de balayage négatif ESI).

Nom	Structure	m/z	Références	
Ibuprofène (IBP) 2-(4-isobutylphényl)propanoïque acid		205		
2-(4-isobutylphényl)acétique acid		191	[7–9]	
Isobutylbenzène		133	[10–12]	
4-éthylbenzaldéhyde			[12–16]	
2-phénylpropanoïque acid		149	[8], [13]	
4-isobutylphénol			[14]	
2-méthyl-1-phénylpropan-2-ol			[17]	
2-méthyl-1-phénylpropan-1-ol			[17]	
2-(4-(1-hydroxy-2-méthylpropyl)phényl)propanoïque acid		21	[7], [14–16], [18–19]	
2-(4-(2-hydroxy-2-méthylpropyl)phényl)propanoïque acid				
2-hydroxy-2-(4-isobutylphényl)propanoïque acid				

2-(3-hydroxy-4-isobutylphenyl)propanoic acid			
1-(4-isobutylphenyl)ethanol		177	[7], [12], [14], [17], [18], [20–24]
1-(4-ethylphenyl)-2-methylpropan-1-ol			[12], [15], [17], [20], [24]
1-(4-isobutylphenyl)ethanone		175	[11], [14], [18], [21], [22]
Structure inconnue	8	277	

En se basant sur ces photoproduits et des preuves expérimentales décrites ultérieurement, nous proposons un mécanisme réactionnel pour la photodégradation de l'IBP en présence du complexe Fe(III)MO lors d'une irradiation UVA à 365 nm, en tenant compte uniquement des photoproduits observés (**Figure IV.17**). L'irradiation du complexe Fe(III)MO conduit à la formation des HO• et •CH₂COOH, en tant que radicaux primaires. Ils réagissent avec l'IBP, ce qui a été clairement observé avec m/z = 205. La déméthylation directe de l'IBP en position α conduit au produit (1), m/z = 191, attribué à l'acide 4-(1-carboxyéthyl) benzoïque, précédemment rapporté par *I. Michael et al* [8], et *Y. Wang et al.*[9]. La scission de la liaison C-C dans le groupe carboxylate du produit (1) conduit au produit (2≡ 2-méthylphénylpropane, m/z = 133), rapporté précédemment par *Mendez-Arriaga et al.*[11]. Une autre scission de la liaison C-C peut conduire à la désalkylation du bras isobutyle de l'IBP, avec clivage du fragment isobutyle conduisant au photoproduit (3), avec m/z = 149, précédemment observée par *I. Michael et al* [8]. Le produit avec m/z = 221 (4) correspond au produit d'addition d'hydroxylé sur l'IBP, où certaines formes isomères sont possibles (**Tableau IV.3**); l'attaque des radicaux HO• étant plus favorable sur le carbone benzylique, comme il est rapporté par *L. He et al.*[14]. La décarboxylation de ce produit peut conduire à la formation de deux produits différents, avec m/z = 177 (5 & 6), en fonction de la position initiale d'attaque de HO• sur l'IBP. L'oxydation de l'alcool (5) à la cétone correspondante produit le photoproduit (7), avec m/z = 175; étonnamment, un processus similaire n'a pas été observé pour le produit (6). Après la perte d'alkyle et/ou l'oxydation, le photoproduit (2a) pourrait être formé à partir des produits (5), (6) et (7).

Enfin, un produit non identifié (8), avec un $m/z = 277$, non rapporté auparavant dans la littérature, a été trouvé; cela correspond probablement aux produits d'agrégation proposés par *Jakimska et al* [20], qui ont trouvé des produits avec un m/z similaire. Des photoproduits alternatifs pourraient être formés par l'attaque de radicaux primaires, c'est-à-dire $\text{HO}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$, ou de radicaux secondaires présents dans le milieu, par exemple. le produit (3b) pourrait résulter de l'hydroxylation du photoproduit (2), ou la perte d'acide propanoïque et de l'hydroxylation dans le produit (4) donne les produits (3c) et (3b). De plus, des photoproduits peuvent être présents provenant de l'hydroxylation du cycle benzénique, par exemple. hydroxylation de (7) pour donner un produit avec les mêmes m/z que (1), ou des isomères de (3b). La nature du radical $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ empêche son addition par produire les composés correspondants dans des quantités pertinentes, probablement des atomes d'hydrogène abstraits conduisant à l'acide acétique, qui finit par se minéraliser.

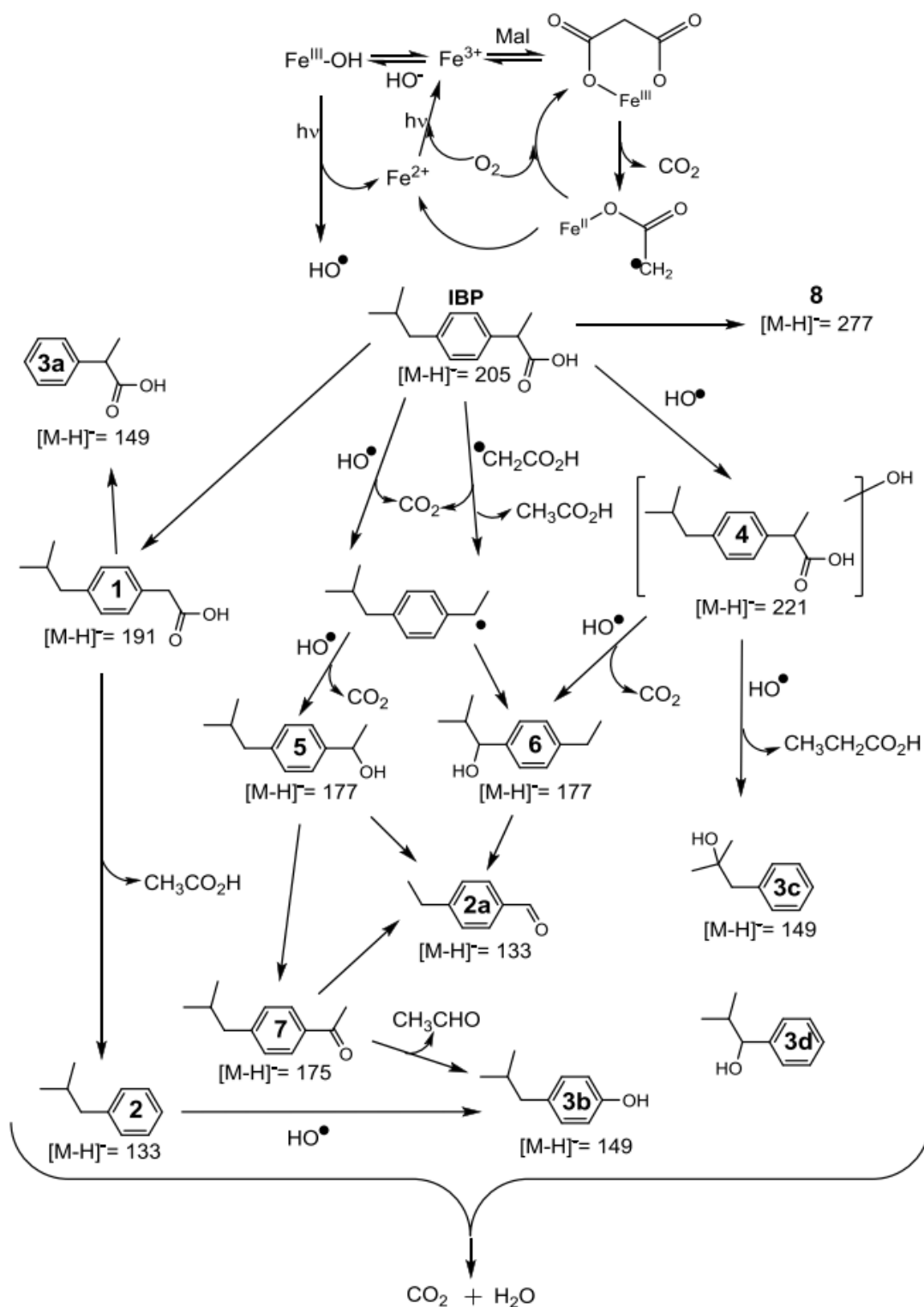


Figure IV.17. Mécanisme proposé de la dégradation de l'IBP par le complexe Fe(III)MO.

IV.1.2.4. Minéralisation

La minéralisation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP a été contrôlée en mesurant à la fois l'efficacité d'élimination du carbone organique total (COT) et de la demande chimique en

oxygène (DCO). La DCO représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique dans l'échantillon tandis que le COT représente la quantité de carbone organique présente dans ce même échantillon. D'après la *figure IV.18* les deux courbes présentent la même allure. L'élimination du COT est retardée par rapport à l'élimination de la DCO, par exemple 240 min d'irradiation suffisent pour une élimination de 40% de la DCO, tandis que 360 min sont nécessaires pour atteindre une efficacité d'élimination du COT similaire. Après 24 heures d'irradiation, l'élimination de la DCO atteint 64%, un temps plus long est nécessaire pour éliminer le même COT. Une telle faible élimination est attribuée à la formation de photoproduits issus de la dégradation de l'IBP plus réfractaires, nécessitant ainsi plus de temps pour se minéraliser.

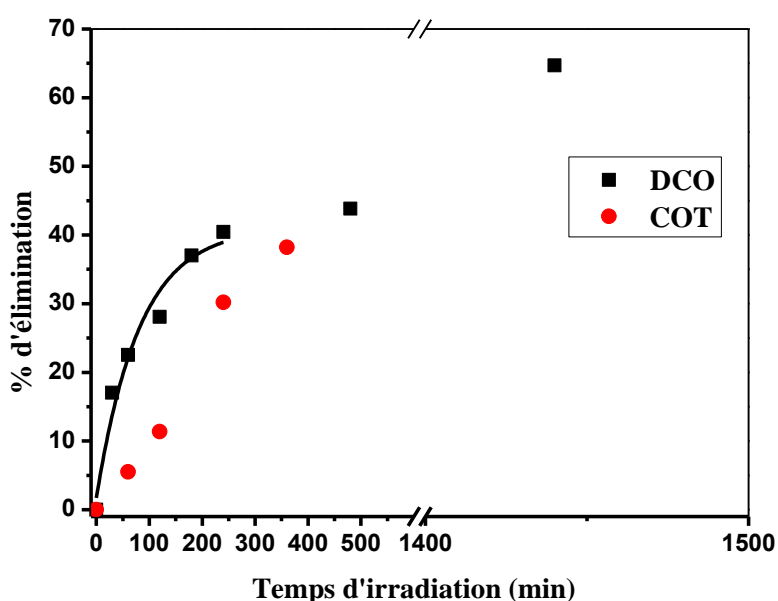


Figure IV.18. Minéralisation de l'IBP lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8 ; $\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$)

IV.2. Etude du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent la photolyse du complexe Fe(III)MO ne génère pas le peroxyde d'hydrogène, donc nous avons jugé utile d'étudier l'ajout de ce réactif au système Fe(III)MO/IBP et voir son effet sur la réaction.

Plusieurs auteurs ont prouvé que le couplage des complexes organiques de Fe(III) avec le peroxyde d'hydrogène en présence de lumière offrira une production supplémentaire de radicaux oxydant accélérant de ce fait la réaction [4], [25].

Avant d'entamer l'étude photochimique du système complexe/IBP/H₂O₂, il est nécessaire de vérifier la stabilité du mélange à l'obscurité et à température ambiante.

IV.2.1. Etude du mélange complexe/IBP/H₂O₂ en absence de lumière

La stœchiométrie du mélange précédant a été conservée pour l'étude du système combiné Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ et la concentration du peroxyde d'hydrogène a été optimisée en ajoutant au système Fe(III)MO/IBP des concentrations successives jusqu'à avoir une concentration optimale.

Le suivi du vieillissement du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM) (*Figure IV.19*) montre qu'en absence de lumière, aucune interaction thermique n'a pu être mise en évidence entre les constituants du mélange et ceci durant notre période d'étude.

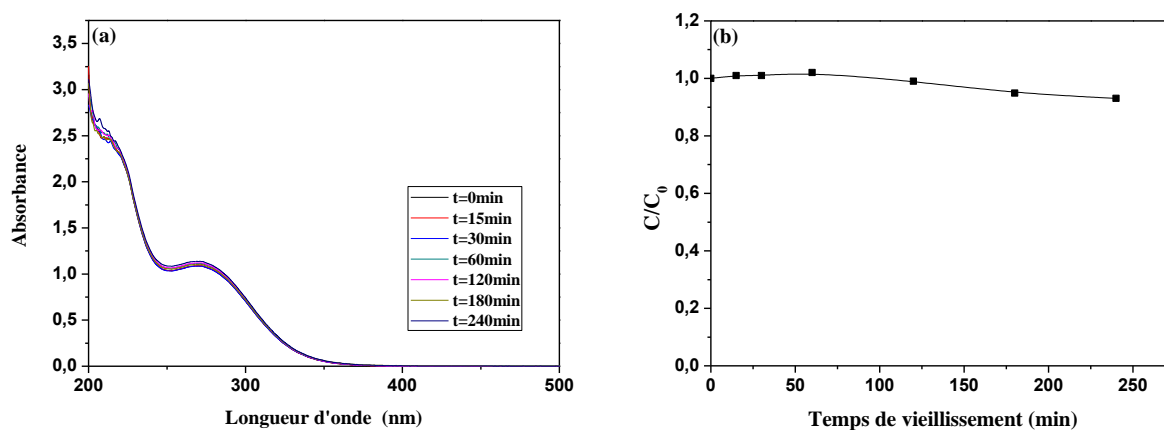


Figure IV.19. (a) Evolution spectrale du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM ; pH=2,8) à l'obscurité. (b) Cinétique de disparition de l'IBP

IV.2.2. Etude photochimique du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂

L'étude du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM) sous irradiation à 365nm a été également suivi par spectrophotomètre et montre une évolution qui ne ressemble pas au système précédent, avec apparition d'un point isobestique différent situé vers 236nm (*Figure IV.20(a)*). La quantification de la disparition de l'IBP par CLHP montre également que la réaction est significativement accélérée en présence de H₂O₂ (*Figure IV.20(b)*). En effet, 98% de l'IBP ont disparu en présence de H₂O₂ par rapport à 29% en son absence après 90 minutes d'irradiation.

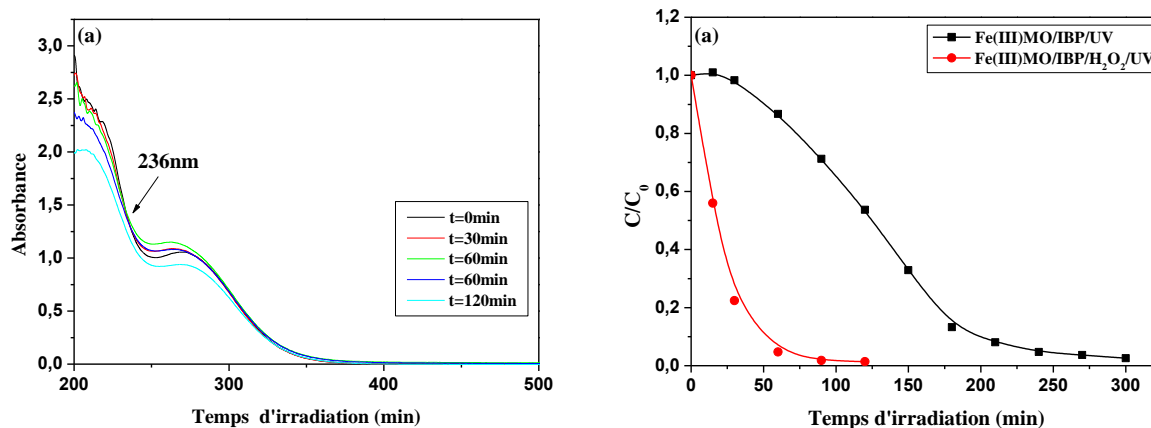


Figure IV.20. (a) Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM ; pH=2,8) lors de l'irradiation à 365nm.
(b) Cinétique de dégradation de l'IBP en présence et en absence de H₂O₂

Cette amélioration est due à une production supplémentaire de radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton et photo-Fenton suite au couplage du complexe Fe(III)MO avec du peroxyde d'hydrogène en présence de lumière qui fournira des radicaux oxydants accélérant ainsi la vitesse de réaction comme la montre la *figure IV.21* [4].

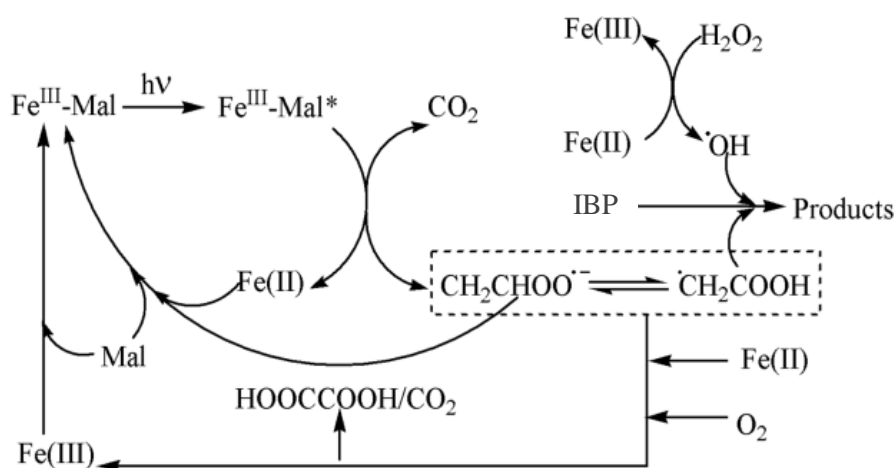


Figure IV.21. Mécanisme de la photolyse du complexe Fe(III)MO en présence de H₂O₂ [4]

Pour confirmer que l'amélioration de la réaction est due à la formation des radicaux hydroxyle, le dosage des •OH a été réalisé. Les cinétiques de formation des •OH en présence

et en absence de H₂O₂ illustrés sur la *figure IV.21* montrent le grand écart entre les deux systèmes.

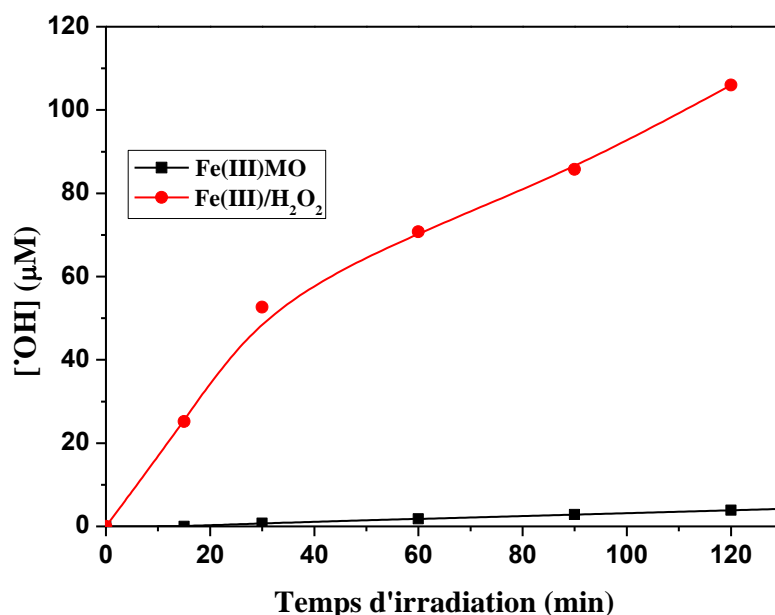


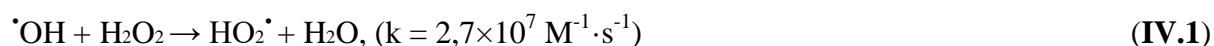
Figure IV.22. Formation des radicaux hydroxyle lors de la photolyse du complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM ; pH=2,8) en présence et en absence de H₂O₂.

IV.2.2.1. Optimisation des conditions opératoire

a) Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Pour bien cerner le système combiné, la concentration en H₂O₂ est un facteur auquel une attention particulière a été donnée au cours du processus photochimique. ainsi des expériences ont été effectuées sur des mélanges Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM à pH =2,8) avec différentes concentrations en H₂O₂, comprises entre 0,1 et 10mM.

Sous irradiation à 365nm, il a été constaté que l'efficacité de dégradation de l'IBP dans le mélange augmente avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène jusqu'à 1mM (*Figure IV.23(a)*). Cependant pour des valeurs plus élevées un repli a été légèrement observé. Cette tendance pourrait s'expliquer par l'effet de piégeage des radicaux hydroxyle générés par le peroxyde d'hydrogène via la réaction (IV.1) Diminuant ainsi l'efficacité de l'élimination de l'IBP [26].



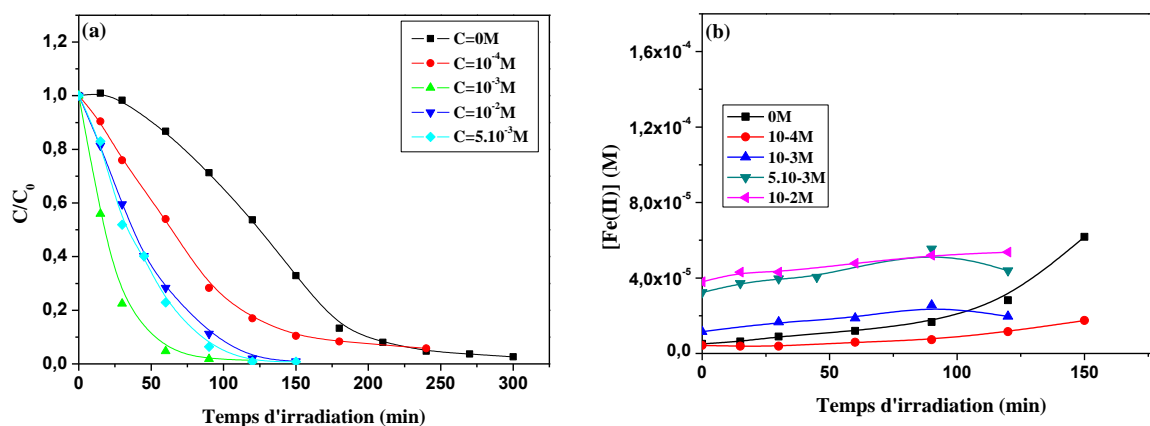


Figure IV.23. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP/ H_2O_2 (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) à différentes concentrations de H_2O_2
(b) Formation du Fe(II).

Au fur et à mesure que $[H_2O_2]$ augmente, la période d'induction devient plus courte, jusqu'à ce qu'un modèle cinétique du premier ordre s'adapte correctement à la dépendance observée (C/C_0) par rapport au temps à 1mM. Les constantes de vitesse du pseudo premier ordre ainsi obtenues sont rassemblées dans le *tableau IV.5*.

Tableau IV.5. Constante cinétique de disparition de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP à différentes concentrations de H_2O_2 .

$[H_2O_2]$ / mM	k / min^{-1}
0,10	$0,012 \pm 0,002$
1,00	$0,051 \pm 0,005$
5,00	$0,021 \pm 0,003$
10,0	$0,019 \pm 0,002$

La réaction impliquant la voie des radicaux $\bullet OH$ devient plus pertinente que celle par des radicaux $\bullet CH_2COOH$ lorsque la concentration en H_2O_2 augmente, car ces derniers sont directement produits via la réaction photo-Fenton sans l'interférence de la compétition entre les complexes $FeOH^{2+}$ et Fe(III)MO. Une fois qu'une certaine quantité de radicaux $\bullet OH$ est atteinte, sa réactivité beaucoup plus élevée éclipsé la voie à travers les radicaux $\bullet CH_2COOH$.

b) Effet du pH

Des expériences ont été menées pour étudier l'effet du pH sur le processus photo-Fenton avec le complexe Fe(III)MO (0,3/1,2mM). Le choix du pH entre 2 et 5 se justifie par la présence d'espèces photoactives spécifiques du complexe et qui au-delà une précipitation apparaît.

D'après les résultats obtenus sous irradiation à 365nm présentés sur la *figure IV.24*, il a été constaté que le pH affecte la réaction. En effet, L'acidité du milieu influe positivement sur le processus, indépendamment de la concentration en H₂O₂.

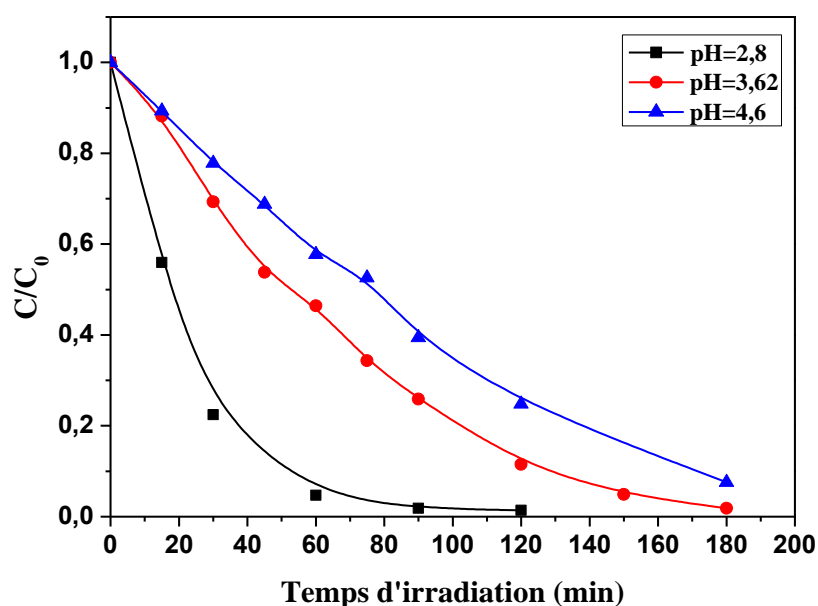


Figure IV.24. Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM) en fonction du pH initiale.

Les constantes de vitesse calculées, en supposant une cinétique d'ordre apparent 1, sont répertoriées dans le *tableau IV.6*.

Tableau IV.6. Constante de vitesse de disparition de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP en fonction du pH

pH	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
2,80	$0,052 \pm 0,002$
3,62	$0,0151 \pm 0,0006$
4,60	$0,0099 \pm 0,0006$

Un tel comportement est décrit couramment dans les réactions photo-Fenton [27]. Il est intéressant de mentionner que ce système reste toujours plus important que le système simple.

IV.2.2.3. Implication des radicaux hydroxyle dans le processus photocatlytique

Afin de mieux comprendre le rôle et l'impact des radicaux $\bullet\text{OH}$ lors du procédé photo-Fenton, l'isopropanol a été utilisé comme piègeur des $\bullet\text{OH}$. Les résultats présentés sur la *figure IV.25* montre que l'ajout de 1% (v/v) d'isopropanol au mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ inhibe la réaction, confirmant que la dégradation de l'IBP est principalement due à la réactivité des $\bullet\text{OH}$.

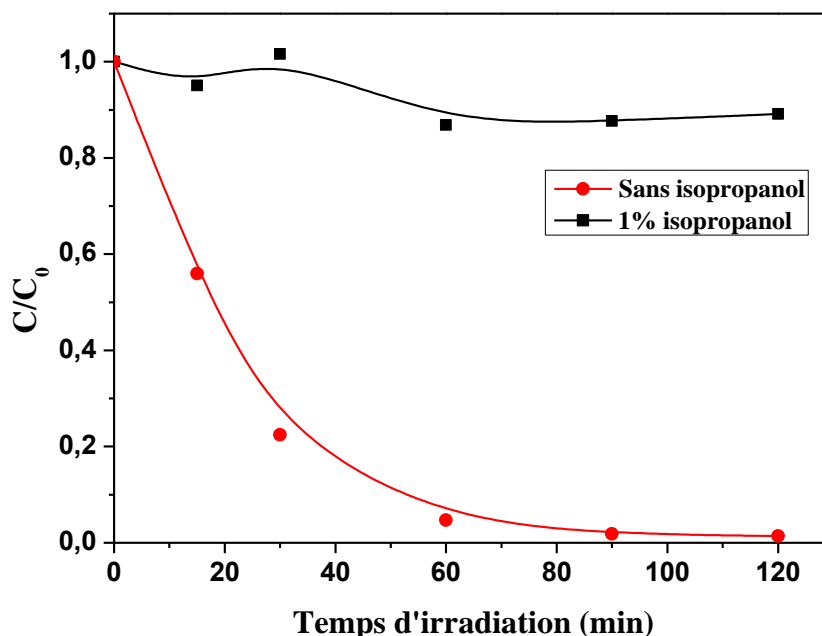


Figure IV.25. dégradation de l'IBP de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM) en présence et en absence d'isopropanol.

IV.2.2.4. Etude chromatographique

Les chromatogrammes enregistrés lors de la dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/H₂O₂ illustrés sur la *figure IV.26* font ressortir les même photoproduits trouvés lors de l'étude du mélange sans H₂O₂ à l'exception du photoproduit SP7 sortant à $t_r = 9,9\text{min}$. Ceci confirme une fois de plus des différences comportementales entre le système simple est combiné.

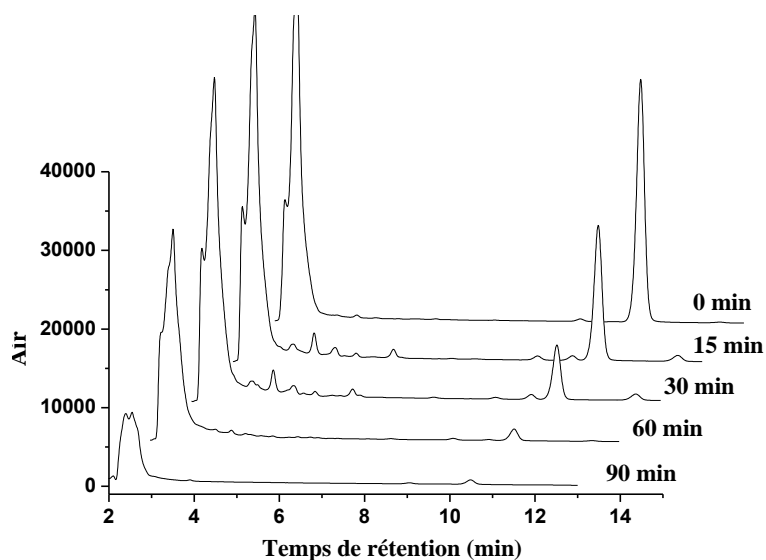


Figure IV.26. Chromatogrammes enregistrés lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM ; pH=2,8 ; $\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$)

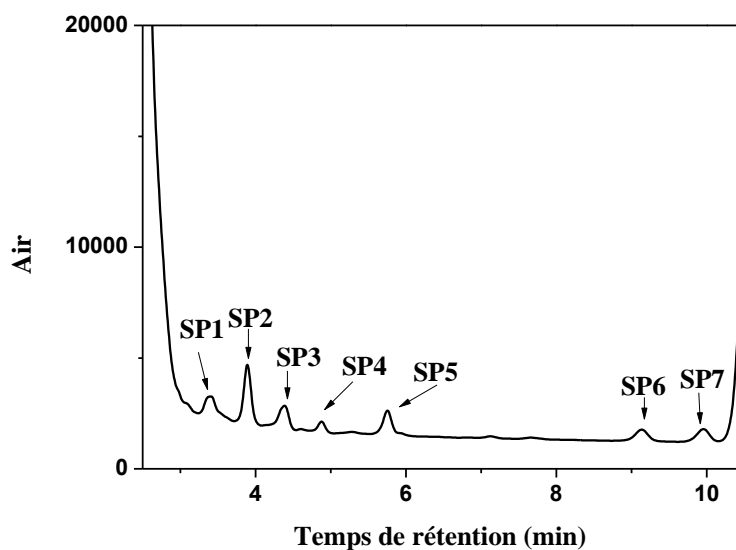


Figure IV.27. Chromatogramme enregistré après 30min d'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM ; pH=2,8 ; $\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$).

IV.3. Comparaison des systèmes

En comparant les deux systèmes Fe(III)MO/IBP et Fe(III)MO/IBP/H₂O₂, il s'est avéré que la dégradation de l'IBP et la formation du Fe(II) diminuent en augmentant le pH de la solution ; le milieu acide est alors le plus favorable pour les deux systèmes.

Tableau IV.7. Comparaison des deux systèmes

Système simple Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM)			
pH	Taux d'élimination au palier	t_{1/2} (min)	Concentration du Fe(II) au palier (10⁻⁴M)
2,8	98%	125	1,6
3,4	27%	/	0,22
4,3	22%	/	0,093
Système combiné Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM)			
pH	Constante de vitesse (min⁻¹)	t_{1/2} (min)	Concentration du Fe(II) au palier (10⁻⁴M)
2,8	0,051	18	0,19
3,62	0,0151	51,2	
4,6	0,0099	76,5	

IV.4. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP

L'étude du système Fe(III)MA/IBP a suivi la même démarche que le système précédent, où une étude du mélange a été entreprise en présence et en absence de lumière et ceci pour le système simple et combiné. Par ailleurs une optimisation des paramètres expérimentaux a été également réalisée.

IV.4.1. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP en absence de lumière

Il est connu que le Fe(III) qu'il soit sous la forme libre ou complexé est sujet de réagir par réaction d'oxydo-réduction ou de complexation. Dans le second cas le ligand par sa structure contenant des fonctions hydroxyle et carboxyle peut favoriser ce phénomène. C'est dans cette optique que des expériences ont été entreprises en absence de lumière et à température ambiante. En effet un mélange de Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM) a été réalisé à pH libre. Ces concentrations ne sont pas choisis arbitrairement mais en fonction de leur présence et leur acceptabilité environnementale. Le suivi a été accompli par spectrophotométrie alors que l'évolution de la concentration du substrat a été effectuée par CLHP.

Le vieillissement du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) à l'obscurité et à température ambiante (*Figure IV.28*) ne montre aucune évolution tout au long du spectre. Parallèlement, le suivi de l'IBP par CLHP (*figure en insert*), révèle la présence d'un seul pic qui n'a pas changé d'intensité au cours du temps. Donc dans ces conditions, le mélange est stable à l'obscurité au cours du temps qui dans notre cas est restreint à 300min.

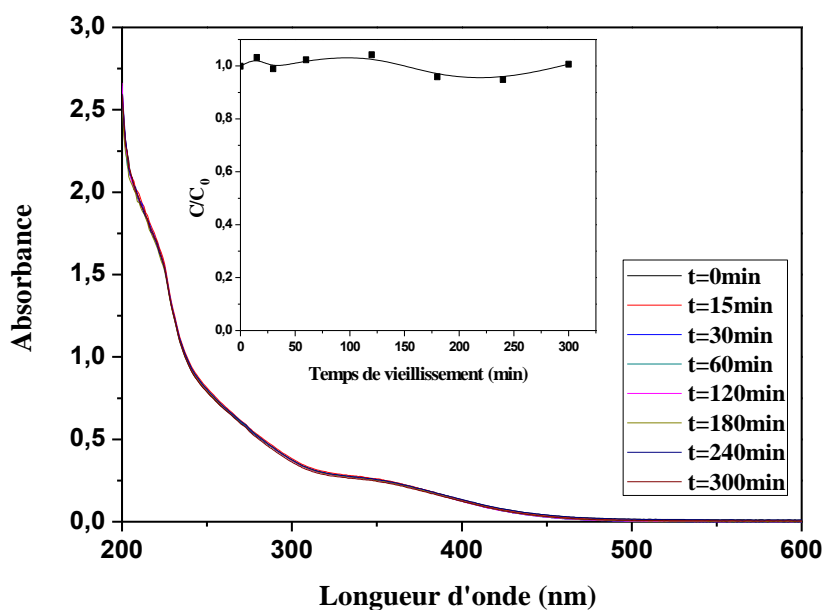


Figure IV.28. Evolution spectrale du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) à l'obscurité. **Insert.** Quantification de l'IBP par CLHP.

Pour vérifier l'effet du pH nous avons maintenu la même concentration du mélange en ajustant la valeur du pH par ajout NaOH. La *figure IV.29* ne montre dans ce cas également aucune variation du spectre. En examinant la répartition des espèces du complexes Fe(III)MA dans la gamme de pH il s'avère que le mélange est stable dans une large gamme de pH.

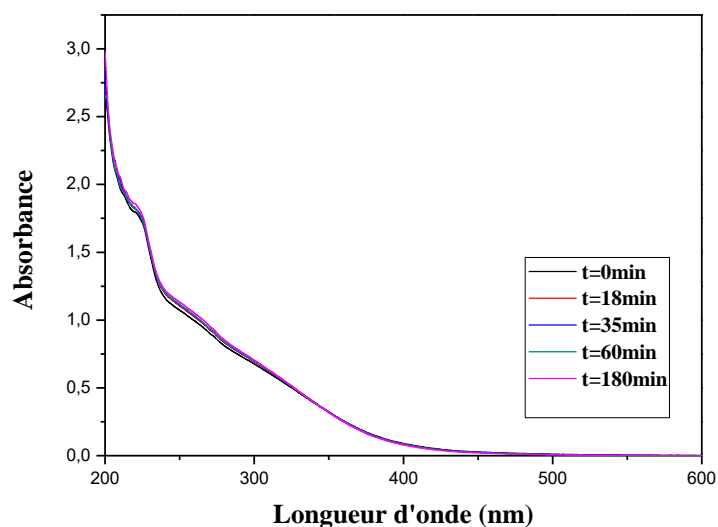


Figure IV.29. Evolution du spectre UV-Visible du mélange (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=4,6) à l'obscurité

Par ailleurs la concentration a été également prise en compte où une dose plus élevée en Fe(III) a été utilisée. La *figure IV.30 (a) et (b)* ne montre aucune évolution spectrale, donc le mélange est stable dans ces conditions. Ces expériences excluent l'éventualité d'une réaction ayant lieu entre le complexe et le substrat.

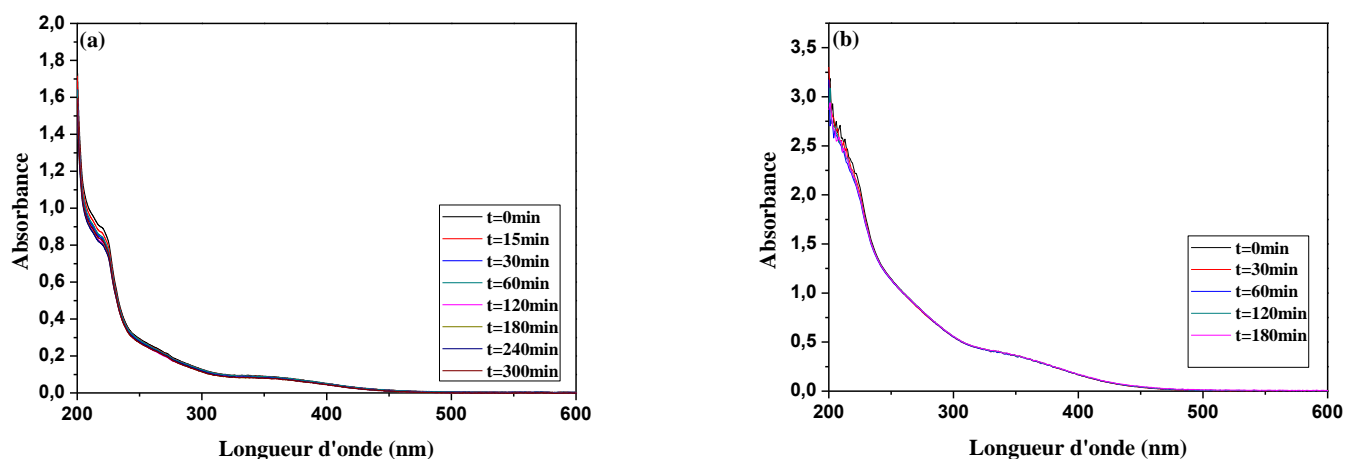


Figure IV.30. Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe(III)MA/IBP à l'obscurité.

(a) (0,1/0,2mM ; 0,05mM ; pH=2,9)

(b) (0,4/0,8mM ; 0,05mM ; pH=2,9)

IV.4.2. Etude photochimique sous irradiation à 365nm

Le mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) à différents temps d'irradiation à 365 nm a été suivi par spectrophotométrie et la quantification de l'IBP par CLHP. Par ailleurs le Fe(II) et H₂O₂ issus du processus photocatalytique ont été suivi comme dans le cas du premier complexe par complexométrie à l'ortophenotroline et au TiCl₄ respectivement.

Le spectre d'absorption UV-visible illustré sur la *figure IV.31* présente une évolution très importante au cours de l'irradiation. En effet une diminution de l'absorbance entre 200 et 400nm, l'apparition d'une nouvelle bande à 255nm, outre cela, la présence de points isobestiques qui change en fonction du temps d'irradiation confirme la photolyse. Pour des temps plus long d'irradiation, on observe l'apparition d'une bande qui s'étend jusqu'à le domaine du visible vers 500nm.

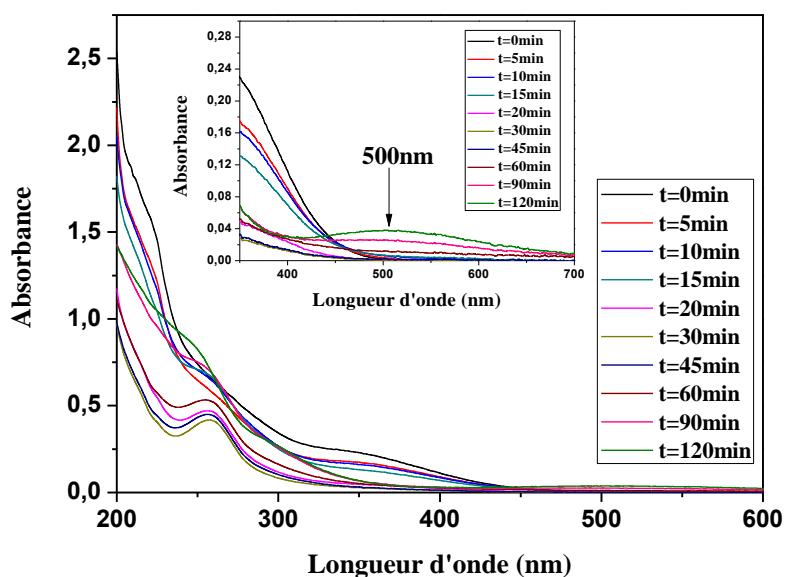


Figure IV.31. Evolution spectrale du mélange Fe(III)MA/IBP(0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) lors de l'irradiation à 365nm. **Insert.** Zoom du spectre entre 300 et 700nm

La quantification de la disparition de l'IBP par CLHP présentée sur la *figure IV.32*, montre que la disparition de l'IBP dans le mélange est rapide, sa cinétique de disparition suit un pseudo premier ordre avec une constante de vitesse $k = 0,08307 \text{min}^{-1}$. L'efficacité du procédé est confirmée par la consommation totale de l'IBP réalisée au bout 80 minutes environ. Cette disparition est attribuée à la formation des radicaux hydroxyle au cours de la photolyse du complexe comme et ceci de façon similaire que le premier complexe (cf. Chapitre III).

La formation de Fe(II) a également été suivie et montre que la photogénération du Fe(II) est rapide dès le début de la réaction, puis atteint un palier après 30 minutes, où la concentration

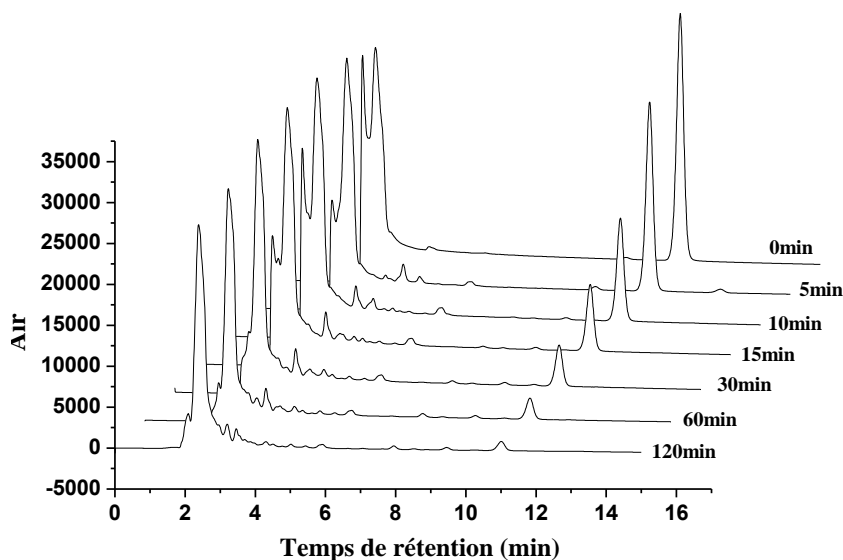


Figure IV.33. Chromatogramme enregistré lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) à 365nm.

Pour bien voir les intermédiaires issus du processus photo chimique nous avons zoomé le chromatogramme enregistré à 30min illustré sur la **figure IV.34**. Le dépouillement montre la présence des sous-produits qui n'ont pas apparu dans la photodégradation de l'IBP par le système Fe(III)MO/IBP. Le **tableau IV.8** regroupe les sous-produits des deux systèmes avec leurs temps de rétention.

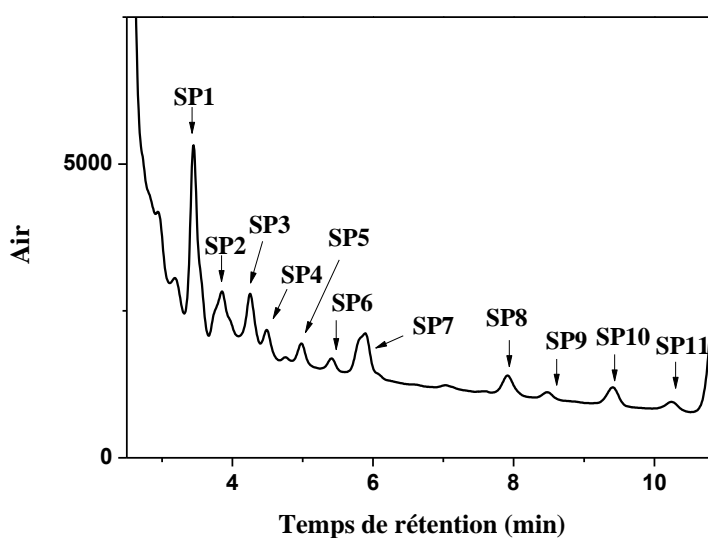


Figure IV.34. Zoom du chromatogramme enregistré après 30min d'irradiation du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9).

Tableau IV.8. Sous-produits formé lors de la dégradation de l'IBP par les deux complexes

t _r (min)	3,3	3,4	3,8	4,2	4,5	4,9	5,4	5,8	7,9	8,4	9,4	10,2
Fe(III)MO	SP1	SP2	SP3	SP4				SP5			SP6	
Fe(III)MA		SP'1	SP'2	SP'3	SP'4	SP'5	SP'6	SP'7	SP'8	SP'9	SP'10	SP'11

Les sous-produits commun sont ceux issus des attaques des $\bullet\text{OH}$, les reste impliquant le radical $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$.

IV.4.2.2. Optimisation des paramètres expérimentaux

a) Influence du pH initial du mélange

L'étude de l'effet du pH sur la photodégradation de l'IBP a été réalisé dans une solution aqueuse contenant un mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM) sous irradiation à 365nm. L'ajustement du pH a été réalisé par ajout de NaOH pour l'intervalle de pH de 2,9 à 6,6 vue la large gamme de stabilité de ce complexe. La *figure IV.35(a)* illustre les résultats de l'expérience où la variation du pH influe grandement sur le cours de la photodégradation de l'IBP. En effet à pH= 2,9, 98% de l'IBP ont disparu après 2h d'irradiation alors que seulement 85% ont été éliminés à pH =3,5. Pour des pH relativement élevés, la cinétique de photodégradation ralentie et les taux d'abattelements se réduisent à 30% de l'IBP à pH = 4,6 pour atteindre 10% à pH 6,67.

L'affinité de la réaction aux conditions acides est attribuable à la formation d'espèces actives en présence de lumière qui génèrent des radicaux oxydants, *Timberlake (1964)* a signalé que à un pH voisin à ce pH (2,9) les espèces FeL , Fe_2L_2 et Fe_2L_3 sont présentes avec des proportions similaires [28]. Notons également qu'un comportement similaire a été observé lors de la photolyse du complexe où l'efficacité diminue avec l'augmentation du pH.

Ce résultat a été également décrit par plusieurs auteurs qui ont travaillé sur différents complexes organiques [5], [29].

Le suivi du Fe(II) a été parallèlement effectué et les résultats présentés sur la *figure IV.35(b)*, montrent des cinétiques presque similaires avec un plateau atteint d'autant plus important que le milieu soit acide. La formation rapide au début de l'irradiation est observé et ceci quelque soit la valeur du pH. Ensuite elle ralentit et atteint un pseudo plateau dont le maximum obtenu est d'autant plus important que le milieu est acide. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'une partie du Fe(II) se réoxyde en Fe(III) avec l'oxygène dissous plus facilement aux pH plus élevés [29].

Une concentration plus faible de Fe(II) en solution ; une formation plus faible d'espèces radicalaires, aura pour conséquence un rendement de photodégradation de l'IBP plus faible.

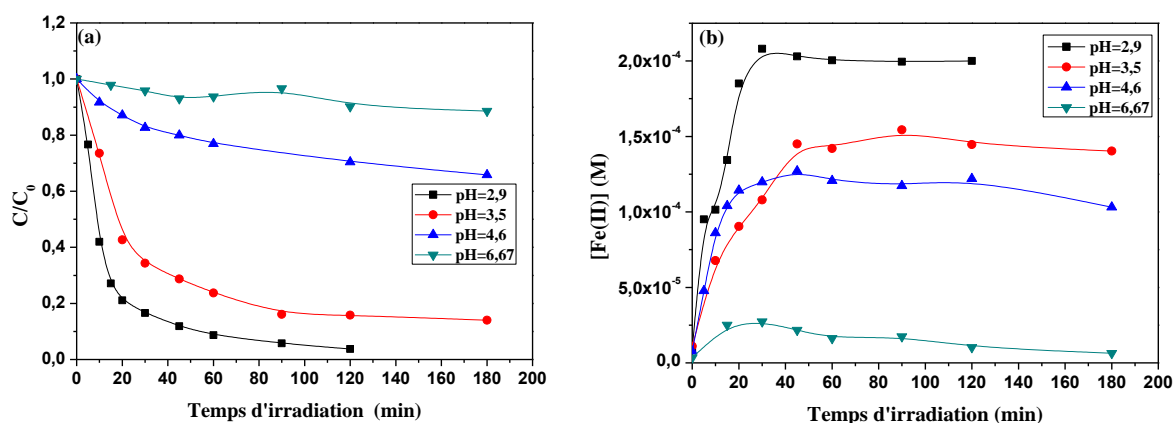


Figure IV.35. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP(0,3/0,6mM ; 0,05mM ; $\lambda_{irr} = 365\text{nm}$) à différentes valeurs de pH initiale. (b) Formation du Fe(II).

Les valeurs des constantes de vitesse récapitulées dans le *tableau IV.9* montrent que le pH optimal pour la dégradation de l'IBP est 2,9. La formation des $\bullet\text{OH}$ en fonction du pH confirme la diminution de la dégradation lorsque le milieu devient moins acide.

Tableau IV.9. Constantes de vitesse de la dégradation de l'IBP en fonction du pH et formation des $\bullet\text{OH}$ lors de la photolyse du complexe Fe(III)MA

pH	2,8	3,5	4,6	6,67
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0831	0,0375	0,0061	0,0014
$[\bullet\text{OH}] \text{ (}\mu\text{M)} \text{ après 180 min de réaction}$	150	33	16	2

b) Influence de la longueur d'onde

Différentes sources d'irradiation ont été utilisées moyennant des lampes émettant à 310nm et 365nm polychromatique et monochromatique), La disparition de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) a été suivi à travers les spectres UV-Visible enregistrés lors de ces condition. Les résultats montrent une similitude dans l'évolution spectrale entre les spectres à 365nm poly (*Figure IV.36(b)*) et mono (*Figure IV.31*) alors qu'une évolution différente est observée lors de l'irradiation du mélange à 310nm (*Figure IV.36(a)*) peut être attribué à un processus différent. Vu que la comparaison en terme

spectrale est difficile à donner des renseignements, l'orientation vers le suivi par CLHP peut donner des informations plus précises.

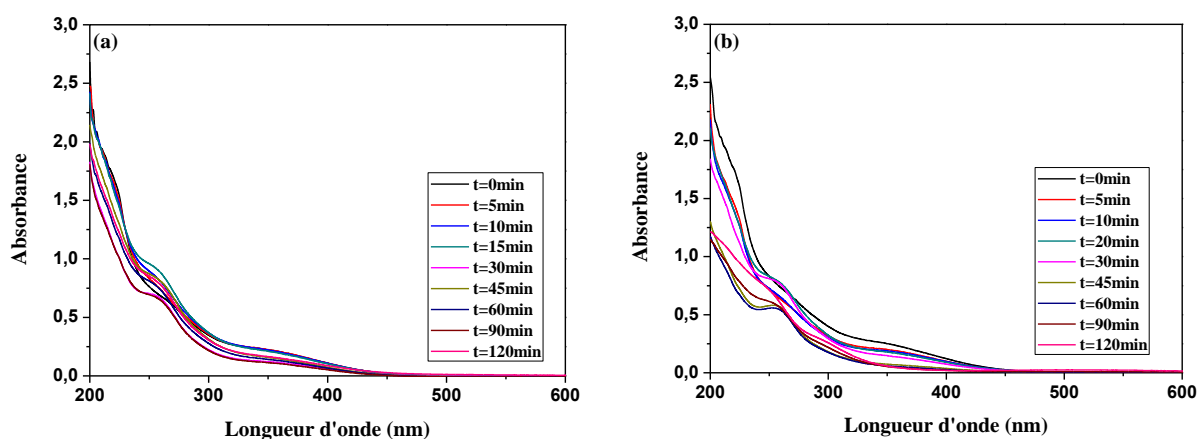


Figure IV.36. Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9). (a) à 310nm ; (b) à 365nm polychromatique.

Contrairement à ce qui a été attendu, la cinétique de dégradation de l'IBP à 310nm est caractérisée par une cadence modérée par rapport à celles obtenues à 365nm surtout dans la seconde phase (**Figure IV.37(a)**). Ce fait est attribué à la faible formation des radicaux hydroxyle générés lors de la photolyse du complexe à cette longueur d'onde qui se trouvent en quantité moins importante par rapport à 365nm (**Figure IV.37(b)**).

Une cohérence dans les cinétiques de disparition du substrat et la génération de radicaux hydroxyle a été constatée où le palier atteint en 50minutes a limité l'efficacité d'élimination de l'IBP (**Figure IV.37**).

Ce résultat est également obtenu par *Seraghni (2016)* dans le cas des complexes Fe(III)citrate et Fe(III)oxalate où la faible disparition du substrat est attribuée à la prédominance du radical carbonate formé dont la réactivité est moins importante que celle du radical hydroxyle qui a régressé en conséquence la vitesse de la réaction [29].

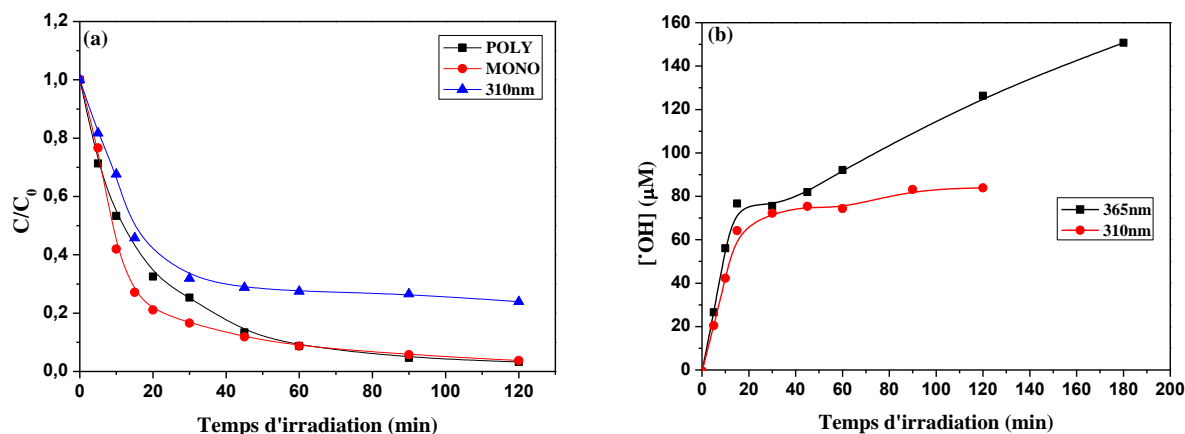


Figure IV.37. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) sous différente source d'irradiation. (b) Dosage des radicaux $^{\bullet}\text{OH}$ lors de la photolyse du complexe Fe(III)MA à différentes longueurs d'onde. (0,3/0,6mM ; pH=3,04)

Par ailleurs, la formation de Fe(II) dans les mêmes conditions a montré un effet inverse (*figure IV.38*). En effet, l'augmentation de la longueur d'onde, fait diminuer la formation de Fe(II). Ce phénomène peut s'expliquer par le résultat bien établi que l'excès d'énergie à une longueur d'onde plus courte favorise le processus photorédox [5].

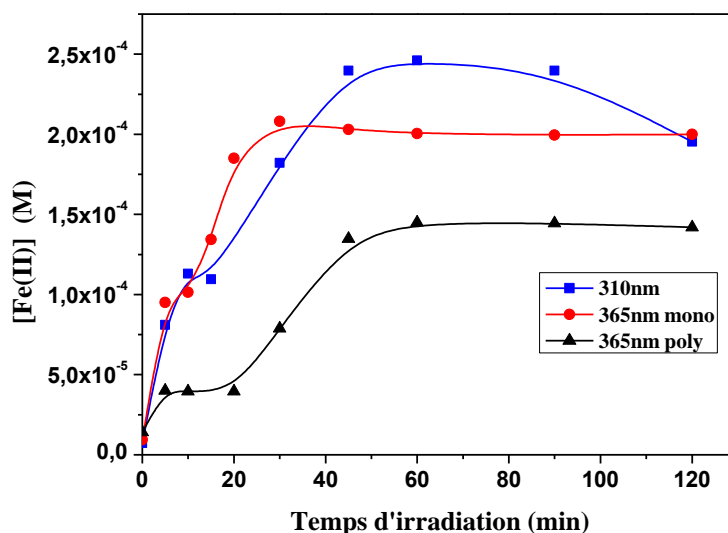


Figure IV.38. Formation de Fe(II) lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) sous différente source d'irradiation.

c) Influence de la concentration du complexe

L'effet de la concentration du complexe Fe(III)MA sur la photodégradation de l'IBP (0,05mM) a été étudié avec des concentrations initiales du complexe égal à (0,1/0,2 ; pH=3,07) ; (0,3/0,6 ; pH=2,9) et (0,4/0,8mM ; pH=2,6).

Sur la *figure IV.39(a)* l'augmentation de la concentration du complexe a eu un effet accélérateur de la réaction jusqu'à une concentration de 0,4/0,8mM où un ralentissement est observé dans la seconde phase de la cinétique de disparition du substrat. Ce fait est dû à la compétition entre les intermédiaires issus de la photolyse du complexe qui contient un ligand de nature organique. En effet, la photolyse du complexe Fe(III)MA génère des substances organiques de faible poids moléculaire, à une concentration plus élevée lorsque la concentration du complexe est plus élevée. Ces espèces organiques consomment également les radicaux actifs, la compétition est plus importante dans les solutions avec une concentration élevée de complexe et donc moins de radicaux actifs sont disponibles pour la dégradation du substrat.

Le suivi de la formation du Fe(II) a été réalisé dans les mêmes conditions, les résultats illustrés sur la *figure IV.39(b)* montrent que plus la concentration du complexe augmente plus la formation du Fe(II) est importante.

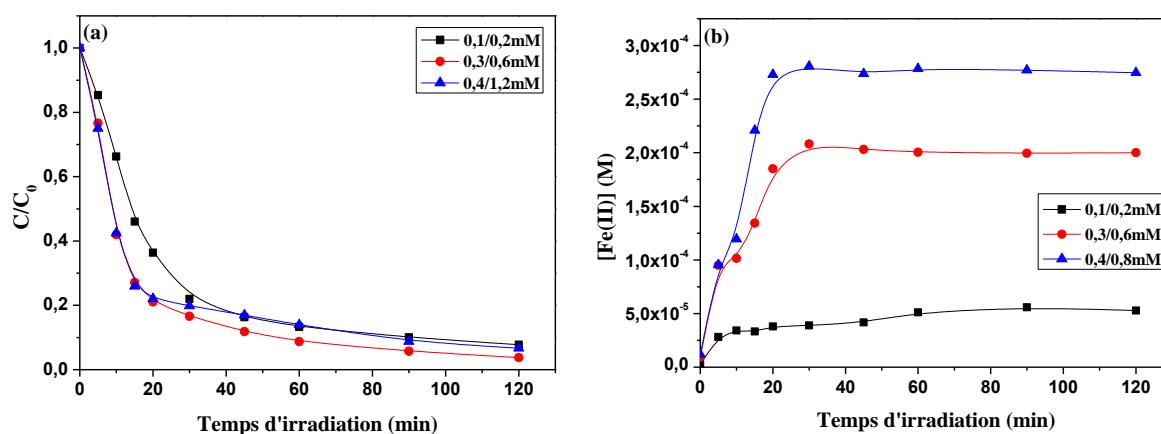


Figure IV.39. (a) Cinétiques de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP en fonction de la concentration du complexe. (b) Formation du Fe(II)

D'après les valeurs des constantes de vitesse récapitulées dans le *tableau IV.10*, la concentration du complexe optimale pour dégrader le substrat est 0,3/0,6mM.

Tableau IV.10. Constantes de vitesse pour différentes concentrations en complexe

[Fe(III)MA](mM)	0,1/0,2	0,3/0,6	0,4/0,8
k (min⁻¹)	0,0528	0,0831	0,0717

d) Influence de la concentration de l'IBP

Pour mettre en exergue l'influence de la concentration du substrat sur le déroulement de la réaction photochimique au même titre que le complexe précédent, des expériences ont été effectuées sous différentes concentrations initiales d'IBP dans le mélange Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=2,9). L'allure des courbes de dégradation reste globalement inchangée en augmentant la concentration du substrat (*figure IV.40*). Cependant, les courbes font apparaître clairement que la dégradation de l'IBP prend un temps plus long lorsque la concentration initiale est élevée. Cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k comme il est résumé dans le *tableau IV.11*.

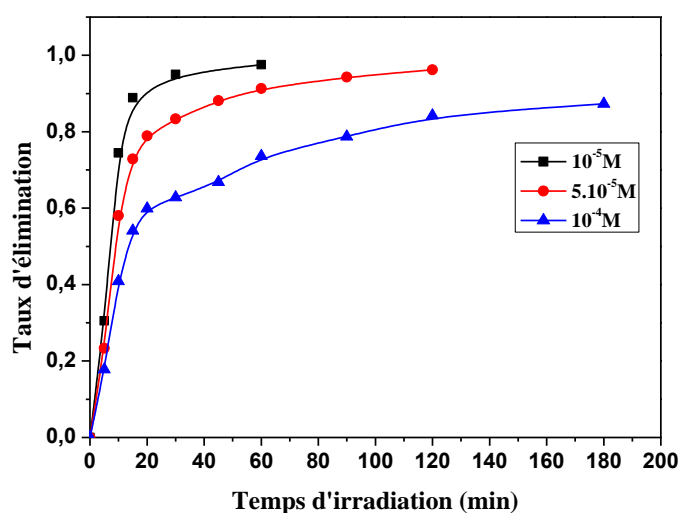


Figure IV.40. Disparition de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP en fonction de la concentration initiale de l'IBP ($\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$).

Tableau IV.11. Constantes de vitesse pour différentes concentrations de l'IBP

[IBP] (M)	10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
k (min⁻¹)	0,15202	0,0831	0,05336

Ceci est dû à la compétition entre l'IBP et les sous-produits de réaction, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées.

La formation du Fe(II) est influencée par la concentration de l'IBP. Ainsi d'après la *figure IV.41* on observe qu'à des concentrations élevées d'IBP la concentration de Fe(II) formé diminue.

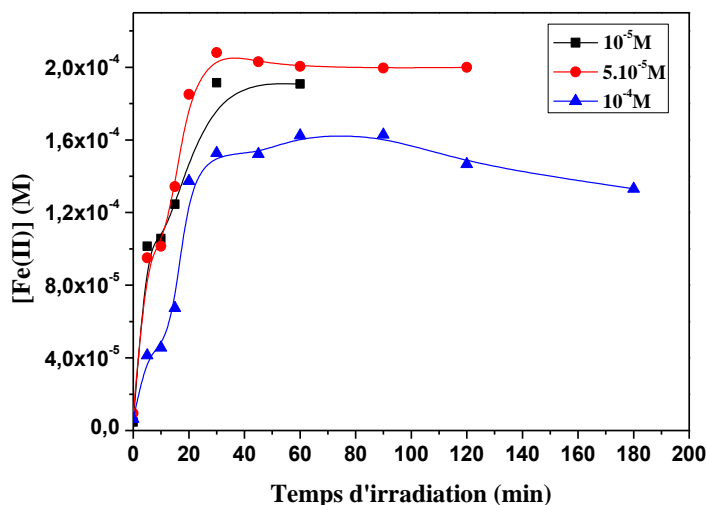


Figure IV.41. Formation de Fe(II) lors de l'irradiation du le mélange Fe(III)MA/IBP en fonction de la concentration initiale de l'IBP

IV.4.2.3. Etude mécanistique

a) Influence de l'isopropanol

la présence de 1% (v/v) d'isopropanol inhibe totalement la dégradation de l'IBP lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM) à 365nm (*Figure IV.42(a)*). Ce résultat montre que la dégradation de l'IBP photoinduite par le complexe Fe(III)MA se fait exclusivement par le biais des radicaux hydroxyle.

La cinétique de la formation du Fe(II) montre une allure assez particulière dans sa première phase où une phase de latence a été détectée en présence d'isopropanol dans les premières 20minutes, mais au-delà de ce temps elle prend de l'élan pour atteindre le même palier qu'en absence d'isopropanol (*Figure IV.42(b)*). Pour expliquer ce fait nous avons examiné la photolyse du complexe en présence d'isopropanol. En effet la *figure en insert* dévoile le même phénomène ; l'existence de la phase de latence durant la même période (20min) est donc le produit pur de la photolyse du complexe.

Notons également dans la seconde phase la concentration au palier est légèrement diminué quand l'isopropanol est ajouté. Ce résultat inattendu met en évidence l'implication quasi nulle des radicaux hydroxyle dans la réoxydation du Fe(II) en Fe(III). A travers ce résultat inattendu on peut avancer l'hypothèse de l'implication du fer lié par rapport au fer libre.

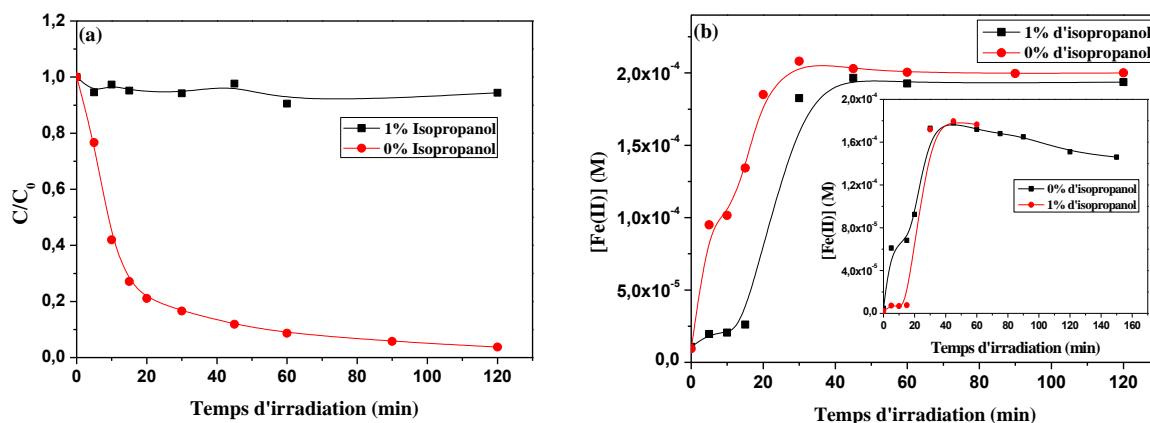


Figure IV.42. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) en présence et en absence d'isopropanol.
(b) Formation du Fe(II).

IV.4.2.4. Minéralisation

Le suivi de la minéralisation du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) sous irradiation à 365nm monochromatique a été réalisé par le biais de la DCO. Les résultats reportés sur la *figure IV.43*, montre un taux d'abattement de 61% au bout de 6 heures. L'abattement de la DCO évolue de façon plus lente que la dégradation du polluant. Ce résultat s'explique par le fait que les photoproduits intermédiaires nécessitent des temps plus longs que le produit initial pour se minéraliser.

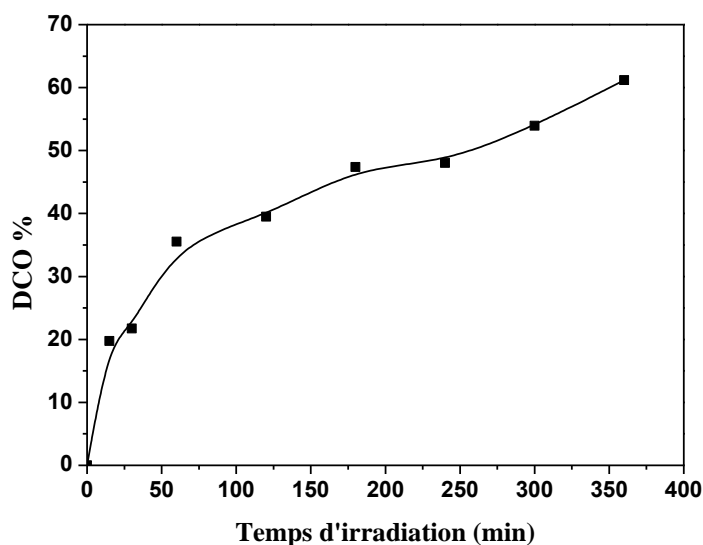


Figure IV.43. Minéralisation de l'IBP lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) à 365nm.

IV.5. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂

L'ajout du peroxyde d'hydrogène au système Fe(III)MA va à priori créer la réaction de Fenton ou like photo-Fenton qui va améliorer l'efficacité de la réaction. Cependant plusieurs facteurs doivent être optimisés dans ces conditions ; ce qui nous a conduit à entamer l'étude de ce système. En effet, dans une première étape une étude préliminaire du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ à l'obscurité a été réalisée dans le but de mettre en exergue une éventuelle réaction.

IV.5.1. Etude du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ en absence de lumière

L'étude du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; 1mM ; pH=2,8) à l'obscurité et à température ambiante a été réalisé par UV-Visible comme dans le cas du système simple. En effet, les spectres présentés sur la *figure IV.44(a)* montrent la présence d'un point isobestique vers 222nm ce qui confirme une transformation des constituants du mélange.

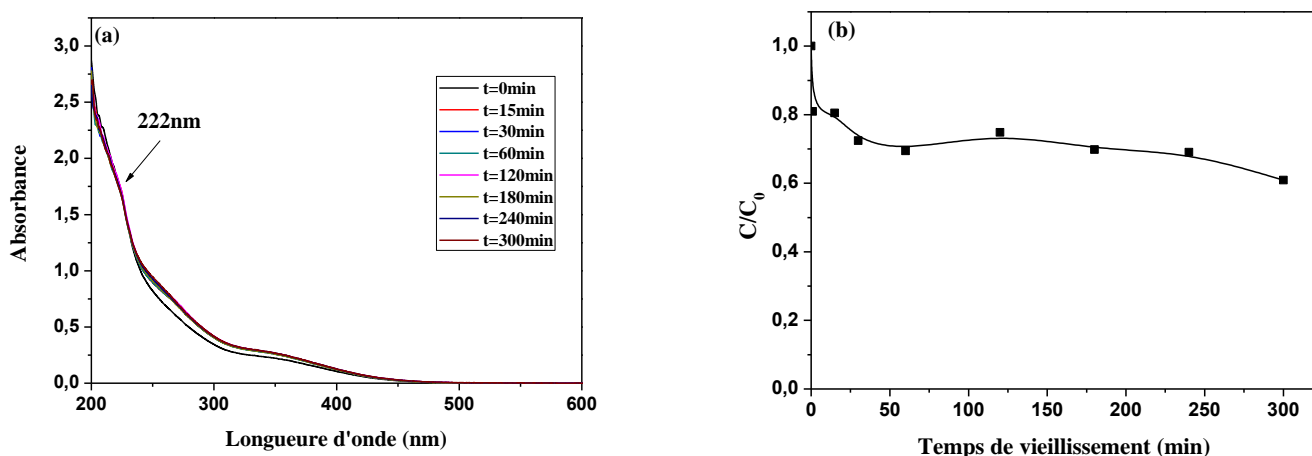


Figure IV.44. (a) Evolution spectrale du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,8) à l'obscurité.
(b) Cinétique de dégradation de l'IBP.

La cinétique illustrée sur la *figure IV.44(b)* montre une dégradation de 35% de l'IBP au bout de 60min, cette dégradation peut être due à la réaction de Like-Fenton, En effet, deux conditions doivent être remplies simultanément, le complexe ferrique doit pouvoir être réduit en son état ferreux et le complexe ferreux doit pouvoir transférer un électron au peroxyde d'hydrogène. Ceci est autorisé thermodynamiquement lorsque les potentiels rédox des complexes de fer sont compris entre $-324 < E^{\circ} < 460$ mV [30]. *Vucosave et al (2010)* a

reporté que le potentiel du complexe Fe(III)MA est -110mV ce qui laisse la réaction réalisable [31].

Ce résultat est observé dans le cas du complexe Fe(III)-EDDS où les interactions entre H₂O₂ et le complexe Fe(III)MA peuvent être expliquées par des réactions homogènes et analogues à celles produites pour le complexe Fe(III)-EDDS [30]. En fait, des anions radicalaires superoxydes ou des radicaux hydroperoxydes conjointement avec Fe(II)MA pourraient être générés comme il est décrit dans les réactions (IV.4) et (IV.5).



Dans le cycle de Haber-Wiess, la génération d'espèces Fe(II) constitue l'étape limitante, et tout facteur susceptible d'augmenter la constante de vitesse correspondante (IV.4) accélérerait probablement la vitesse de formation du radical •OH (IV.5) [30].

IV.5.1.1. Etude chromatographique

Les chromatogrammes enregistrés à différent temps de vieillissement du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (Figure IV.45(a)) confirme la formation des sous-produits. Le zoom du chromatogramme à 240min (Figure IV.45(b)) montre la présence des mêmes sous-produits trouvés lors de l'étude photochimique.

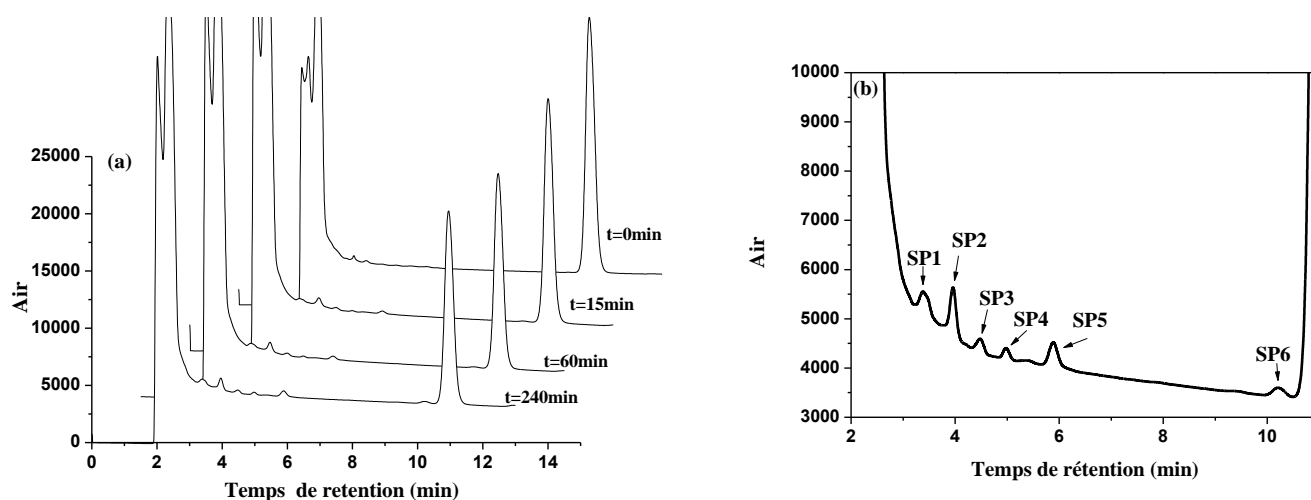


Figure IV.45. (a) Chromatogramme enregistré lors du suivi du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ à l'obscurité.

(b) zoom du chromatogramme à 240min

IV.5.1.2. Effet de la concentration de H₂O₂

Afin d'élucider l'effet de la concentration en H₂O₂ sur la dégradation de l'IBP (0.05mM) au cours du processus de Like-Fenton, des expériences ont été menées à pH libre 2,8 et à température ambiante en utilisant différentes concentrations de H₂O₂ (0,1 ; 1 et 10 mM).

D'après les résultats illustrés sur la *figure IV.46*, la dégradation de l'IBP est indépendante de la concentration en H_2O_2 . Donc $10^{-4}M$ suffit largement pour l'accomplissement du phénomène thermique.

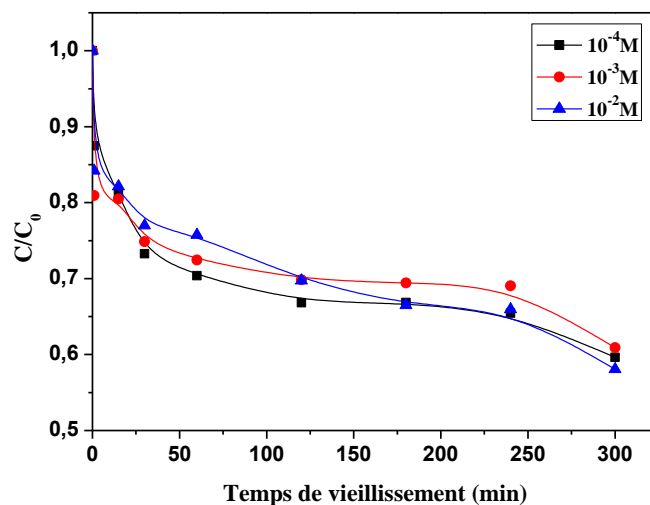


Figure IV.46. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de l'IBP à l'obscurité dans le mélange Fe(III)MA/IBP/ H_2O_2

IV.5.1.3. Effet de la concentration du complexe

La dégradation de l'IBP en utilisant différentes concentrations de Fe(III)MA a été réalisée dans le mélange Fe(III)MA/IBP/ H_2O_2 (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; 1mM). Comme le montre la *figure IV.47*, l'efficacité de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du complexe. Le rendement observé au début de la réaction quand le complexe est à sa forte concentration est expliqué par les intermédiaires qui dans ce cas compétitifs de l'IBP.

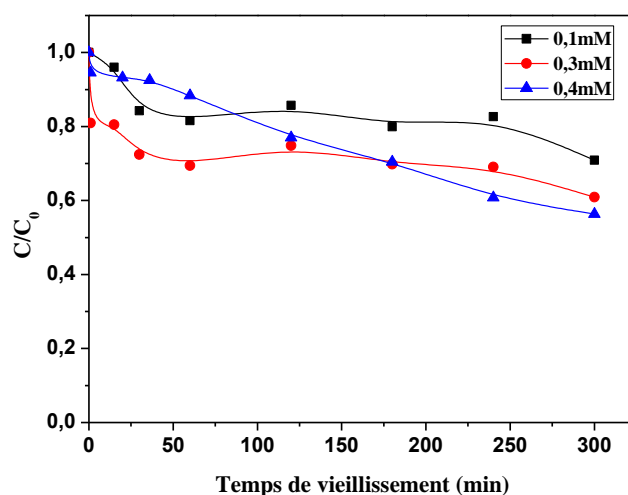


Figure IV.47. Effet de la concentration du complexe sur la dégradation de l'IBP à l'obscurité dans le mélange Fe(III)MA/IBP/ H_2O_2

IV.5.1.4. Effet du pH

La variation du pH du mélange Fe(III)MA/H₂O₂/IBP est examinée, les résultats représentés sur la *figure IV.48* montrent que l'efficacité du processus diminue en augmentant le pH. Ce résultat peut être expliqué par les différentes spéciations du complexe Fe(III)MA en fonction du pH.

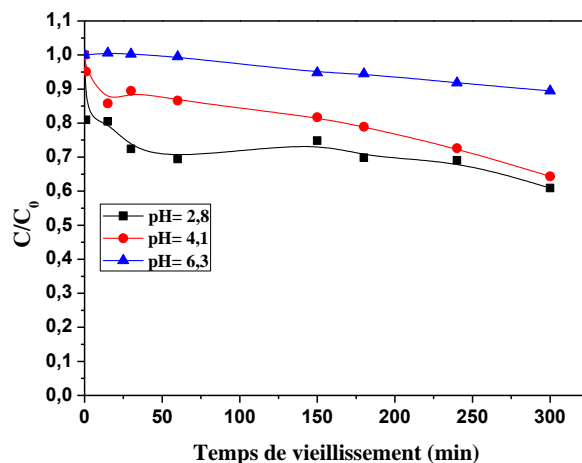


Figure IV.48. Effet du pH sur la dégradation de l'IBP à l'obscurité dans le mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂

IV.5.1.5. Implication d'espèces radicalaires dans le processus thermique

L'ajout de 1% (V/V) d'isopropanol inhibe la réaction (*Figure IV.49*), ce qui confirme que la réaction est assurée par les radicaux hydroxyle.

Dans une étude réalisée par *Huang (2012)*, un processus radicalaire (\bullet OH) impliquant le Fenton a été mis en évidence quand le complexe est en présence de H₂O₂ [30]. Dans notre cas cette expérience s'impose pour expliquer le phénomène observé.

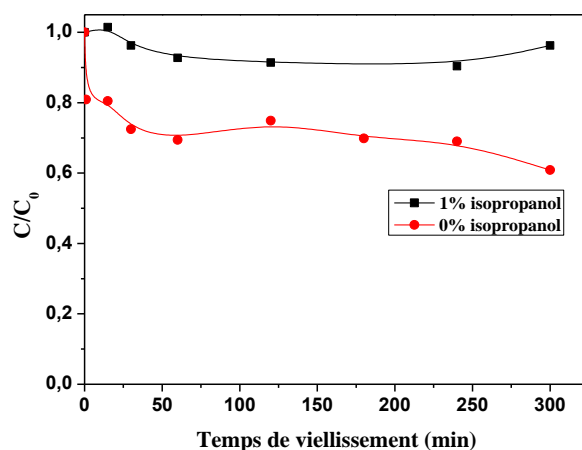


Figure IV.49. Dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ à l'obscurité en présence et en absence d'isopropanol.

IV.5.2. Etude photochimique du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂

Comme nous l'avons vu précédemment la réaction thermique est instantanée, le mélange a été mis sous irradiation immédiatement afin de minimiser l'effet de la réaction thermique.

Le suivi du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; 5mM ; pH=2,8) sous irradiation monochromatique à 365nm a été réalisé par UV-Visible. Les spectres enregistrés montrent une évolution différente de celle observée lors de l'irradiation du mélange sans H₂O₂ (**Figure IV.50(a)**), et confirmée par l'apparition d'un point isobestique vers 320nm.

Le suivi de la dégradation de l'IBP par CLHP montre que l'ajout de H₂O₂ améliore la réaction (**Figure IV.50(b)**).

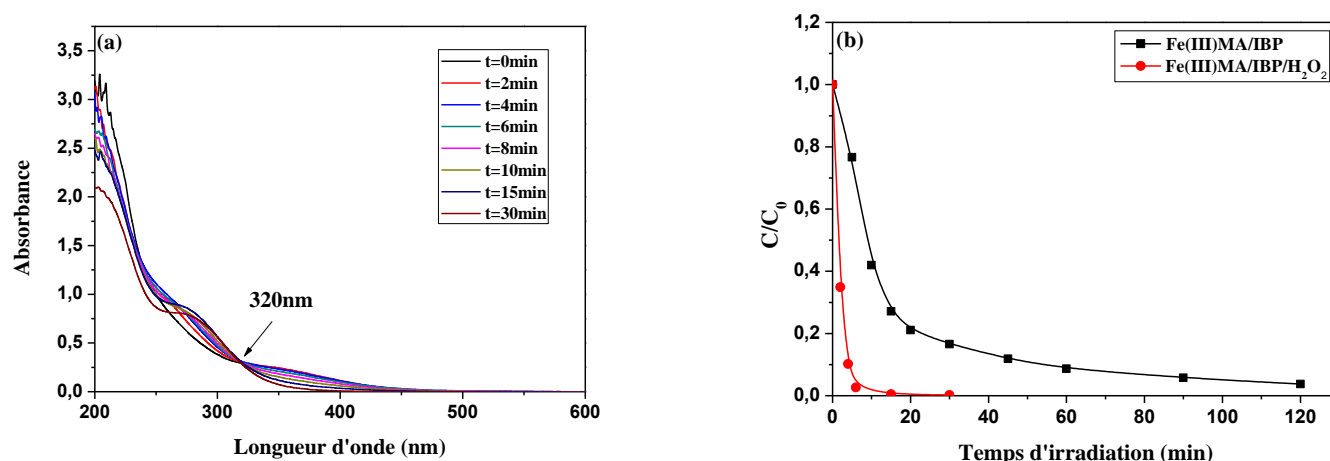


Figure IV.50. (a) Evolution spectrale lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; 5mM ; pH=2,8) à 365nm.

(b) Cinétique de dégradation de l'IBP en présence et en absence de H₂O₂

La photogénération du Fe(II) dans ces conditions est illustrée sur la **figure IV.51**. La cinétique de formation du Fe(II) laisse ressortir deux phases ; une formation rapide au début de la réaction pour atteindre un maximum au bout de 5 minutes puis une seconde observée après 5 minutes d'irradiation où la concentration du Fe(II) est en baisse progressivement. Ce fait est expliqué par la réaction de réoxydation du Fe(II) par H₂O₂.

Cette réaction (**IV.6**) est caractérisé par constante cinétique égale à $k = 53-76 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [29]



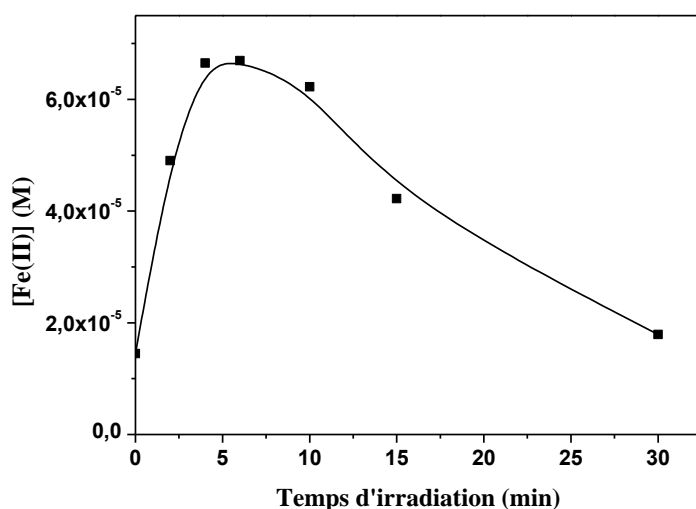


Figure IV.51. Formation du Fe(II) lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; 5mM ; pH=2,8) à 365nm.

IV.5.2.1. Optimisation de la concentration de H₂O₂

Afin d'étudier l'effet de la concentration en H₂O₂ sur l'efficacité du système photo-Fenton, des expériences en présence de 0,3/0,6mM du complexe Fe(III)MA dans la gamme de concentration en H₂O₂ de 10⁻⁴M à 10⁻²M ont été effectuées.

La *figure IV.52(a)* montre que la présence de peroxyde d'hydrogène améliore la dégradation de l'IBP, plus la concentration en H₂O₂ augmente plus la réaction est améliorée.

D'après les constantes de vitesse présentées sur la *figure IV.52(b)* la concentration optimale de H₂O₂ est 5 × 10⁻³M.

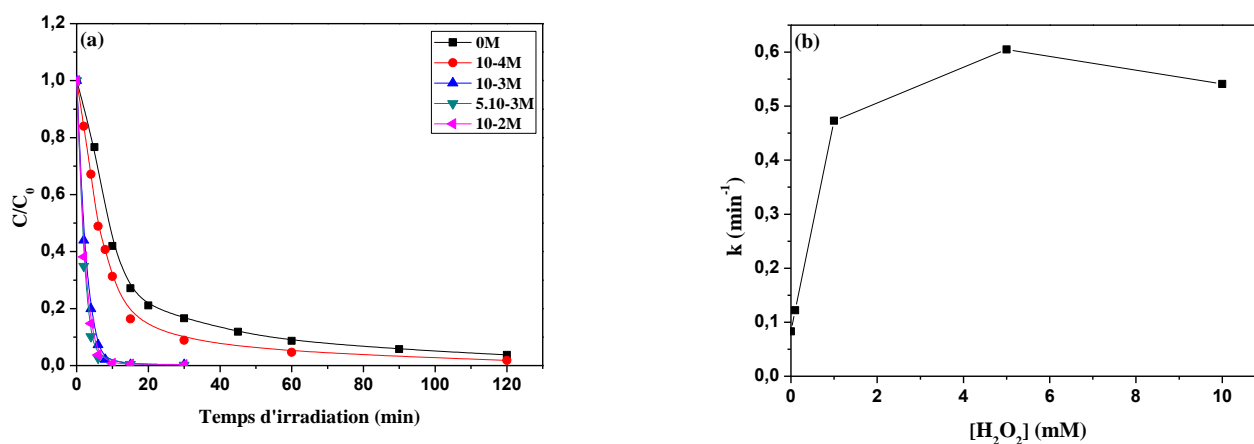


Figure IV.52. (a) Cinétiques de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ en fonction de la concentration de H₂O₂.

(b) Constante de vitesse en fonction de la concentration de H₂O₂

IV.5.2.2. Effet du pH

Afin de mieux comprendre quelle est la valeur de pH appropriée pour le procédé photo-Fenton avec le complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM), des expériences à différentes valeurs de pH ont été réalisées. La **figure IV.53(a)** montre que plus le pH augmente plus la dégradation de l'IBP diminue. Ce fait est toujours due à la spéciation du complexe et au pKa de H₂O₂ [29]

La formation du Fe(II) a été suivie dans les mêmes conditions, d'après la **figure IV.53(b)** les cinétiques de formation de Fe(II) montrent la même allure et les concentrations au plateau diminuent avec l'augmentation du pH. Cette parfaite corrélation montre beaucoup plus la spéciation du complexe dans ce processus.

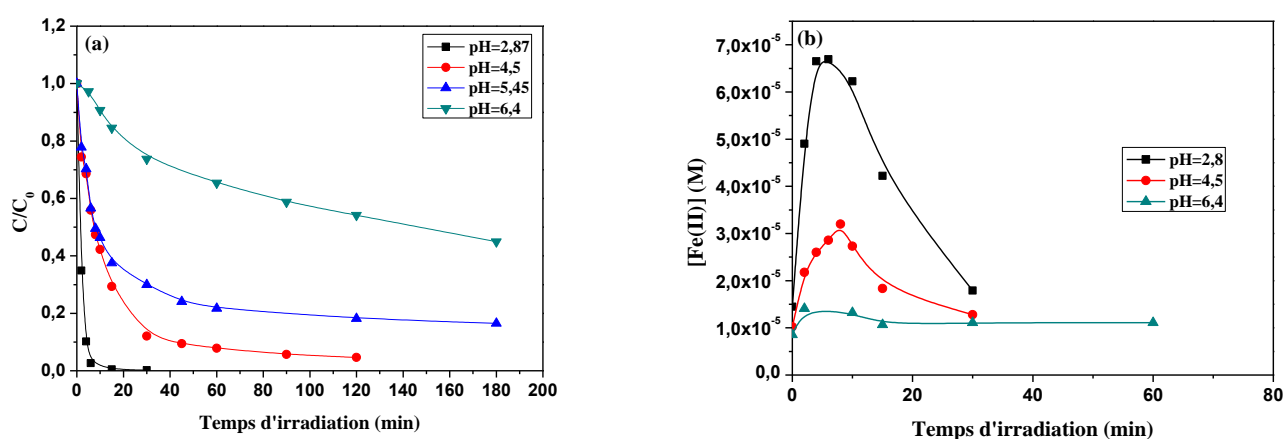


Figure IV.53. (a) Cinétiques de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; 5mM) en fonction du pH. (b) Formation du Fe(II).

Les valeurs des constantes de vitesse (**Tableau IV.12**) montrent que le pH appréciable pour ce processus est le pH acide.

Tableau IV.12. Constantes de vitesse pour différentes valeurs de pH

pH	2,8	4,5	5,45	6,4
k (min ⁻¹)	0,6051	0,0839	0,0774	0,0106

IV.6. Comparaison des systèmes

Une comparaison entre les deux systèmes a été menée pour la dégradation de l'IBP en milieu homogène sous irradiation à 365nm. Le **tableau IV.13** récapitule les constantes de vitesse et les temps de demi-vie pour les deux systèmes à différent pH, et montre que le système en présence du peroxyde d'hydrogène est le plus efficace. Ainsi que le milieu acide est le plus favorable pour les deux systèmes.

Tableau IV.13. Comparaison des deux systèmes

pH	Constante de vitesse (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	Concentration du Fe(II) au palier (10^{-4}M)
Système simple Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM)			
2,8	0,0831	9,1	2,06
3,5	0,037	18,1	1,54
4,6	0,0061	/	1,26
6,67	0,0014	/	0,28
Système combiné Fe(III)MA/IBP/H₂O₂ (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; 5mM)			
2,8	0,6071	1,6	0,67
4,5	0,0831	7,4	0,32
5,45	0,0774	8,1	
6,4	0,0106	145,5	0,14

IV.7. Conclusion

La dégradation de l'IBP photoinduit par les complexes organique de Fe(III) (Fe(III)MO et Fe(III)MA) en phase homogène et dans les systèmes complexe/IBP et complexe/IBP/H₂O₂ a été examinée dans cette étude.

Dans une étape préliminaire l'étude des mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM) Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM) à pH libre (2,8) en absence de lumière, n'a montré aucune interaction entre les complexes et le substrat.

Lors de l'irradiation à 365nm des mélanges Fe(III)MO/IBP et Fe(III)MA/IBP, 98% de l'IBP disparaissent après 300min en présence du complexe Fe(III)MO. Cependant, pour Fe(III)MA une telle dégradation est atteinte après 120minutes. Ceci est liée au comportement photochimique différent qu'a montré ces deux complexes vis-à-vis de l'IBP. Le Fe(II) issu du transfert de charge lors de la photolyse de ces complexes a été suivie et montre aussi des dissemblances, en effet la cinétique observée au début de la réaction en présence du complexe Fe(III)MO, est caractérisée par une phase d'induction par contre elle est absente dans le cas du complexe Fe(III)MA où la formation du Fe(II) est rapide dès le début de la réaction.

Pour optimiser les conditions expérimentales certains paramètres ont été quêtés et ont fait ressortir les conclusions suivantes

-Le pH a influence non négligeable sur l'efficacité de la réaction et ceci pour les deux complexes. Le milieu acide est optimal pour ces réactions étant donné qu'il favorise les espèces actives photochimiquement.

-La source d'irradiation exerce des effets différents sur la dégradation de l'IBP, en effet dans le cas du complexe Fe(III)MO la dégradation semble être importante à courte longueur d'onde (310nm) sauf que la consommation rapide du complexe stabilise la dégradation de l'IBP à 80%. Un effet inverse est observé en présence du complexe Fe(III)MA où la réaction est défavorisée à courte longueur d'onde.

- L'effet de l'augmentation de la concentration du complexe sur la disparition de l'IBP montre effet positif jusqu'à une concentration de 0,4mM où la dégradation ralentit. Par contre

- L'augmentation de la concentration de l'IBP diminue la cinétique de dégradation et ceci quelque soit le complexe.

L'aspect mécanistique du processus photochimique a été également examiné par le biais de l'oxygène et l'isopropanol et montre que L'absence de l'oxygène inhibe la dégradation de l'IBP en présence du complexe Fe(III)MO.

L'addition d'isopropanol inhibe la réaction pour les deux complexes, en présence du complexe Fe(III)MO l'inhibition est due à l'inhibition de la photolyse du complexe. Cependant, pour le complexe Fe(III)MA une telle inhibition est due au piégeage des radicaux hydroxyle par l'isopropanol.

L'étude analytique réalisée par HPLC-MS a permis d'identifier les photoproduit issu de la photodégradation de l'IBP par le complexe Fe(III)MO. Où un mécanisme de dégradation a été proposé

Afin de vérifier la persistance de l'IBP et ses intermédiaires dans le système complexe/UV, des études de minéralisation ont été réalisées par le biais de la DCO et COT. Les résultats obtenus montrent que 240 min d'irradiation suffisent pour une élimination de 40% de la DCO, tandis que 360 min sont nécessaires pour atteindre une efficacité d'élimination du COT en présence du complexe Fe(III)MO.

en présence du complexe Fe(III)MA, un abattement de DCO de 61% au bout de 360min est obtenu alors que 24 heures sont nécessaires pour atteindre un abattement similaire de DCO avec le complexe Fe(III)MO.

L'étude du système combiné complexe/IBP/ H₂O₂ a été également étudié par ajout du peroxyde d'hydrogène au système précédent.

Une étude préliminaire en absence de lumière a été examinée. Les résultats montrent que le mélange Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ est stable à l'obscurité, par contre une dégradation de 35% a été observée en présence du complexe Fe(III)MA attribuée à la réaction de Fenton modifié.

L'étude photochimique du système complexe/IBP/H₂O₂ a montré une amélioration du processus due à la formation supplémentaire d'espaces réactives. Cette amélioration augmente avec l'augmentation de la dose de H₂O₂ jusqu'à une concentration optimale 1mM pour le complexe Fe(III)MO et 5mM pour Fe(III)MA. Au-delà de ces concentrations un ralentissement a été observé. L'optimisation du pH a montré que le pH acide est le pH idéal pour la réaction.

La comparaison des chromatogrammes enregistrés lors de la dégradation de l'IBP en présence des deux complexes montre la formation de différents intermédiaires.

Références

- [1] N. Debbache, « Phototransformation de tensioactifs anioniques induite par les sels de fer (III) en solution aqueuse », 2005.
- [2] V. Salvadó, X. Ribas, V. Zelano, G. Ostacoli, et M. Valiente, « The chemistry of iron in biosystems—III. Complex formation between Fe(III) and malonic acid in aqueous solutions », *Polyhedron*, vol. 8, n° 6, p. 813–818, 1989.
- [3] C. Weller, S. Horn, et H. Herrmann, « Photolysis of Fe (III) carboxylato complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, p. 24–36, 2013.
- [4] D. Xiao, Y. Guo, X. Lou, C. Fang, Z. Wang, et J. Liu, « Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction », *Chemosphere*, vol. 103, p. 354–358, 2014.
- [5] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [6] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [7] R. B. Arthur, J. L. Bonin, L. P. Ardill, E. J. Rourke, H. H. Patterson, et E. A. Stemmler, « Photocatalytic degradation of ibuprofen over BiOCl nanosheets with identification of intermediates », *J. Hazard. Mater.*, vol. 358, p. 1–9, 2018.
- [8] I. Michael *et al.*, « Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, p. 1015–1027, 2014.
- [9] Y. Wang, C. Shen, L. Li, H. Li, et M. Zhang, « Electrocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution by a cobalt-doped modified lead dioxide electrode: influencing factors and energy demand », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 36, p. 30598–30610, 2016.
- [10] W. Huang *et al.*, « Integration of plasmonic effect into spindle-shaped MIL-88A (Fe): Steering charge flow for enhanced visible-light photocatalytic degradation of ibuprofen », *Chem. Eng. J.*, vol. 349, p. 603–612, 2018.
- [11] F. Mendez-Arriaga, S. Esplugas, et J. Gimenez, « Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton », *Water Res.*, vol. 44, n° 2, p. 589–595, 2010.
- [12] J. C. C. da Silva, J. A. R. Teodoro, R. J. de C. F. Afonso, S. F. Aquino, et R. Augusti, « Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina* », *J. Mass Spectrom.*, vol. 49, n° 2, p. 145–153, 2014.
- [13] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, et B. Gaetano, « Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 30, n° 3, p. 499–509, 2002.
- [14] L. He *et al.*, « OH-initiated AOPs degradation mechanism of ibuprofen in aqueous environments », *Can. J. Chem.*, vol. 92, n° 9, p. 831–837, 2014.
- [15] N. Jallouli *et al.*, « Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system », *Chem. Eng. J.*, vol. 334, p. 976–984, 2018.
- [16] S. Luo *et al.*, « UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: an experimental and modelling study », *J. Hazard. Mater.*, vol. 343, p. 132–139, 2018.
- [17] S. K. Ray, Y. K. Kshetri, D. Dhakal, C. Regmi, et S. W. Lee, « Photocatalytic degradation of Rhodamine B and Ibuprofen with upconversion luminescence in Ag-BaMoO₄: Er³⁺/Yb³⁺/K⁺ microcrystals », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 339, p. 36–48, 2017.
- [18] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, et B. Gaetano, « Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 30, n° 3, p. 499–509, 2002.
- [19] J. Choina *et al.*, « Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of the pharmaceutical ibuprofen », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 274, p. 108–116, 2014.

- [20] A. Jakimska, M. Śliwka-Kaszyńska, J. Reszczyńska, J. Namieśnik, et A. Kot-Wasik, « Elucidation of transformation pathway of ketoprofen, ibuprofen, and furosemide in surface water and their occurrence in the aqueous environment using UHPLC-QTOF-MS », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, n° 15, p. 3667–3680, 2014.
- [21] P. Iovino, S. Chianese, S. Canzano, M. Prisciandaro, et D. Musmarra, « Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, n° 22, p. 22993–23004, 2016.
- [22] H. Tian, Y. Fan, Y. Zhao, et L. Liu, « Elimination of ibuprofen and its relative photo-induced toxicity by mesoporous BiOBr under simulated solar light irradiation », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 25, p. 13061–13070, 2014.
- [23] R. K. Szabó, C. Megyeri, E. Illés, K. Gajda-Schrantz, P. Mazellier, et A. Dombi, « Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 84, n° 11, p. 1658–1663, 2011.
- [24] J. Wang *et al.*, « Atomic scale g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, p. 285–294, 2017.
- [25] N. SERAGHNI, N. DEBBACHE, R. ZOUAGHI, et T. SEHILI, « DEGRADATION OF 3-METHYLPHENOL PHOTOINDUCED BY THE COMPLEX Fe (III)-CITRATE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE », *Sci. Technol. Sci. Exactes*, n° 37, p. 37–43, 2013.
- [26] J. De Laat et H. Gallard, « Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 16, p. 2726–2732, 1999.
- [27] A. Machulek Jr, F. H. Quina, F. Gozzi, V. O. Silva, L. C. Friedrich, et J. E. Moraes, « Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants », in *Organic pollutants ten years after the stockholm convention-environmental and analytical update*, 2012.
- [28] C. F. Timberlake, « 975. Iron–malate and iron–citrate complexes », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 5078–5085, 1964.
- [29] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [30] W. Huang, « Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2012.
- [31] P. Vukosav, V. Tomišić, et M. Mlakar, « Iron (III)-Complexes Engaged in the Biochemical Processes in Seawater. II. Voltammetry of Fe (III)-Malate Complexes in Model Aqueous Solution », *Electroanalysis*, vol. 22, n° 19, p. 2179–2186, 2010.

Chapitre V

PHOTODEGRADATION DE L'IBP DANS LES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

V. Photodégradation de l'IBP dans les conditions environnementales

Pour mieux comprendre le comportement du système complexe/IBP dans le milieu naturel, des expériences ont été réalisées sous irradiation solaire pendant des journées ensoleillées.

Les substances humiques qui sont des composantes naturelles de l'environnement aquatique ont été ajoutées aux mélanges précédents pour simuler leur effet sur le cours du processus photochimique. De plus l'effet de quelques métaux présents naturellement dans les eaux a été abordé dans une optique d'appréhender des complexations compétitives.

V.1. Etude des mélanges complexe-IBP en lumière solaire

Les réactions de photodégradation dans les eaux de surface naturelles sous irradiation naturelle peuvent avoir lieu lorsqu'une substance absorbe le rayonnement solaire et devenir ainsi instable puis se décompose et générer des espèces fortement réactives (telles que des anions superoxydes, des radicaux hydroxyle ou des radicaux alkyl peroxy) qui peuvent réagir avec des composés organiques.

Pour vérifier la faisabilité du système complexe/IBP sous irradiation naturelle, les mélanges complexe/IBP ont été exposés au rayonnement solaire durant une journée ensoleillée juin 2016 au niveau de la plateforme du laboratoire LSTE à Constantine (latitude $36^{\circ} 20' N$, longitude $6^{\circ} 37' E$). L'intensité lumineuse a été mesurée à l'aide d'un radiomètre Vilber VLX-3W, la moyenne de l'irradiance solaire mesurée à 365 nm était de 2 mW.cm^{-2} .

Le chevauchement entre le spectre solaire et les spectres des mélanges (*Figure V.1*) rend le système réalisable dans un environnement naturel.

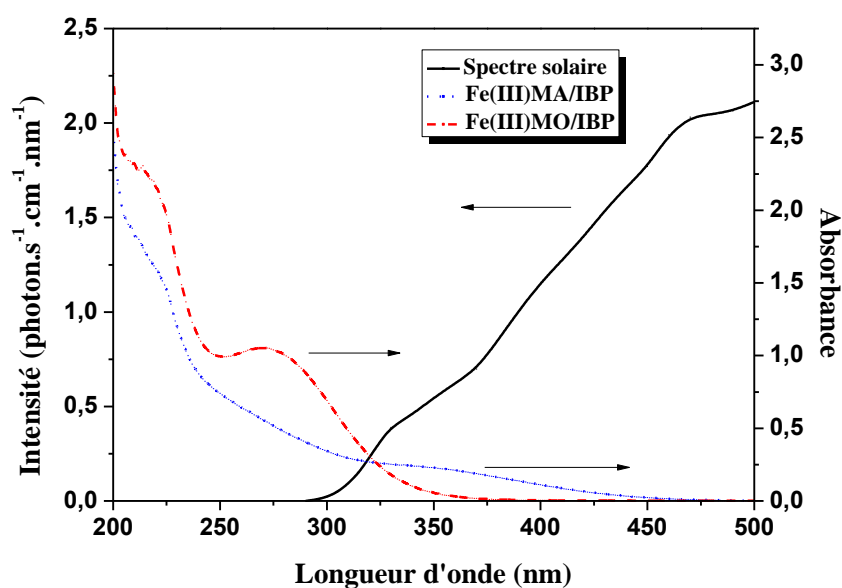


Figure V.1. Recouvrement du spectre solaire avec les spectres d'absorption des mélanges Fe(III)MA/IBP et Fe(III)MO/IBP.

V.1.1. Etude du système simple complexe/IBP

V.1.1.1. Cas du mélange Fe(III)MO/IBP

Les spectres des mélanges Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) sous irradiation naturelle enregistrés en fonction du temps d'irradiation sont présentés sur la *figure V.2* Une forte évolution spectrale a été observée et qui se traduit par une forte diminution de la bande principale située à 270nm jusqu'à sa disparition totale. Plusieurs points isobestiques ont été décelés qui sont synonymes de transformations successives résultants du flux photonique composé de plusieurs irradiations de la lumière solaire.

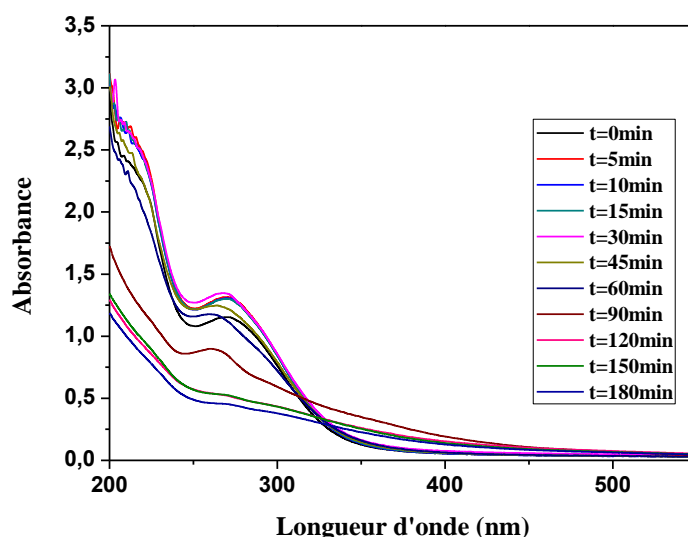


Figure V.2. Evolution du spectre d'absorption UV-visible du mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; pH=2,8) sous irradiation naturelle.

La quantification de la disparition de l'IBP montre une cinétique de dégradation de même allure avec un rythme plus accentué où 99% de l'IBP disparaît au bout de 120min par rapport à 300min sous irradiation artificielle (*Figure V.3(a)*)

La photolyse de l'IBP sous irradiation naturelle a montré une dégradation de 17% au bout de 240min. Ce fait est attribué au spectre d'émission solaire constitué d'un nombre infini des rayons UV et visible.

La formation du Fe(II) a été également suivie dans ces conditions et montre que la vitesse de formation et la concentration au palier sont remarquablement affectées par la source d'irradiation (*Figure V.3(b)*). En effet, la concentration au palier sous irradiation naturelle atteint une concentration de $1,94 \times 10^{-4} \text{M}$ après 120min par rapport à $1,67 \times 10^{-4} \text{M}$ obtenue après 300min. d'irradiation artificielle.

Les cinétiques de formation présentent la même allure où la période d'induction existe pour les deux cas sauf qu'elle est plus courte sous irradiation naturelle.

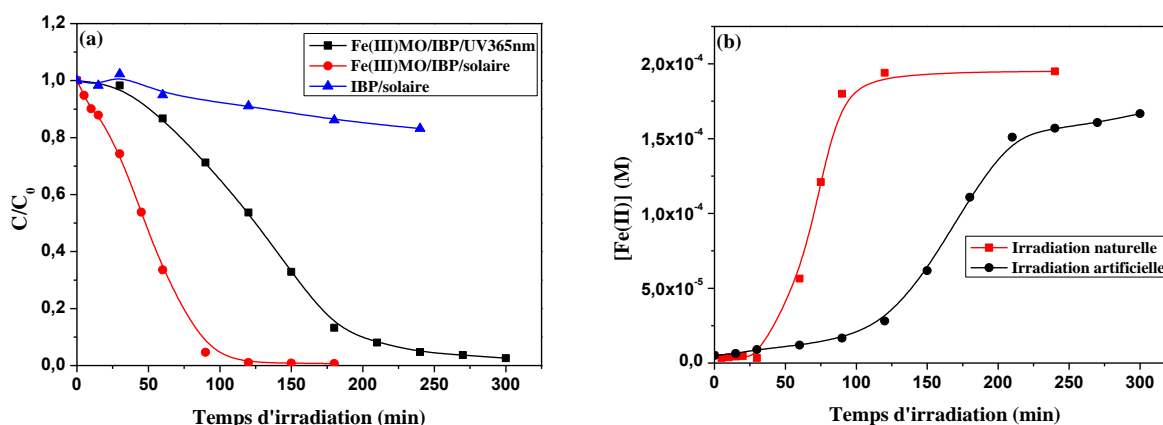


Figure V.3. (a) Cinétiques de dégradation de l'IBP sous irradiation naturelle et artificielle Fe(III)MO/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9). (b) Formation de Fe(II)

V.1.1.2. Cas du mélange Fe(III)MA/IBP

De la même manière, le mélange F(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) a été exposé au rayonnement solaire. L'évolution du spectre UV-Visible du mélange en fonction du temps d'irradiation illustré sur la *figure V.4* montre également des changements importants. Ainsi, une diminution de l'absorbance dans des régions situées entre 300 et 450nm et une augmentation dans d'autres régions en plus de la présence de points isobestiques confirment une transformation des constituants du mélange plus marquée que lorsque la lampe 365nm est utilisée.

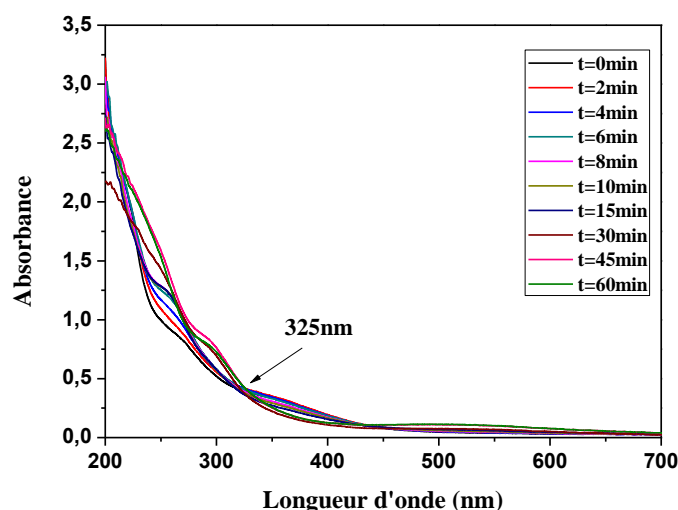


Figure V.4. Evolution du spectre d'absorption UV-visible du mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) sous irradiation naturelle.

En comparant les cinétiques de dégradation lors de l'irradiation naturelle et artificielle (**Figure V.5(a)**), on observe une amélioration remarquable de la réaction sous irradiation naturelle, toujours due à la diversité de longueurs d'onde du spectre solaire.

Les cinétiques de formation de Fe(II) présentent la même allure avec des concentrations au palier similaire $2,2 \times 10^{-4} \text{M}$ et $2,08 \times 10^{-4} \text{M}$ lors de l'irradiation naturelle et artificielle respectivement (**Figure V.5(b)**).

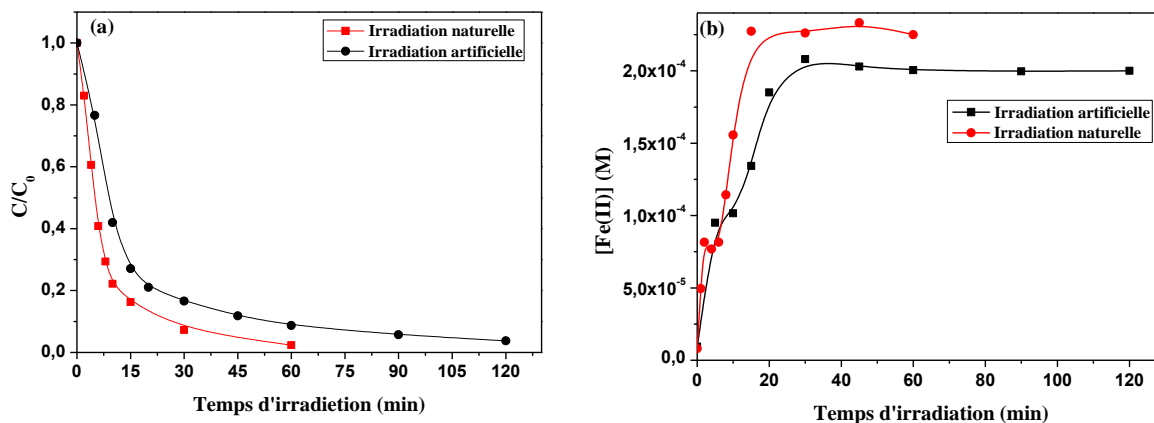


Figure V.5. (a) Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; pH=2,9) sous irradiation naturelle et artificielle. (b) Formation de Fe(II).

V.1.2. Etude du système combiné complexe/IBP/H₂O₂

L'étude du système complexe/IBP/H₂O₂ (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM ; pH=2,8) a été réalisée seulement dans le cas du complexe Fe(III)MO, vu que la dégradation de l'IBP est achevée au bout de 10min sous irradiation artificielle en présence du complexe Fe(III)MA. Les cinétiques de dégradation de l'IBP présentées sur la **figure V.6** montrent un résultat similaire au système précédent où la dégradation est améliorée sous irradiation naturelle. En effet 98% de disparition est atteinte au bout de 30min par rapport à 78% en lumière artificielle durant le même temps.

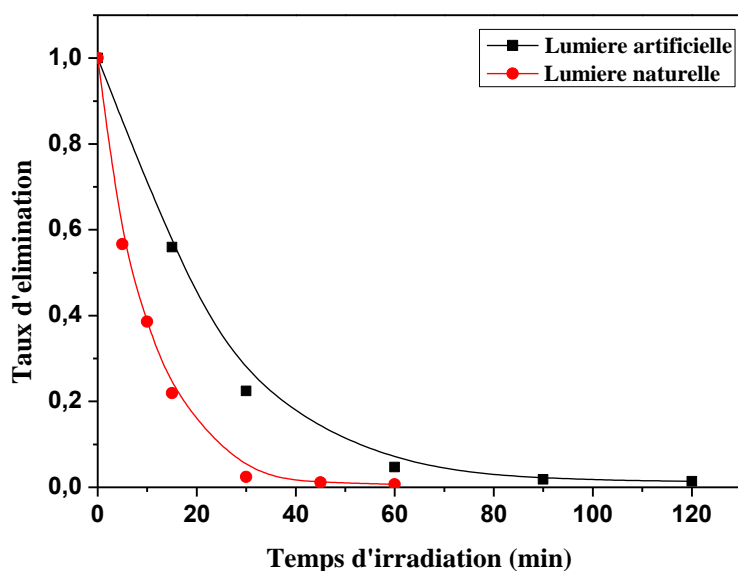


Figure V.6. Cinétiques de dégradation de l'IBP dans le mélange (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; 1mM ; pH=2,8) sous irradiation naturelle et artificielle.

V.2. Effet des substances humiques sur la photodégradation de l'IBP dans le système complexe/IBP

Les substances humiques (SH) sont des composés ubiquistes dans la nature qui peuvent être extraites de tous les environnements aquatiques et terrestres [1]. Elles constituent une des formes de matière organique les plus abondantes [2]. Les substances humiques sont à la fois oxydo-réductrices, tampon acido-basique, complexent les métaux, retiennent les molécules organiques et catalysent des réactions photo-induites [3].

Afin de voir l'effet de ces substances sur le comportement photochimique, des mélanges de complexes organique de Fe(III)-IBP ont été entrepris en utilisant des SH naturelles avec des concentrations qui varient entre 5 et 15 mg/l. cette concentration a été choisie en fonction de la concentration moyenne trouvée dans l'environnement aquatique [4]

V.2.1. Etude du système Fe(III)MO/IBP/SH sous irradiation à 365nm

L'addition des substances humiques au mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM, pH=2,9) a fortement inhibé la photodégradation comme il est montré sur la *figure V.7* Cette inhibition est d'autant plus importante que la concentration des SH est élevée.

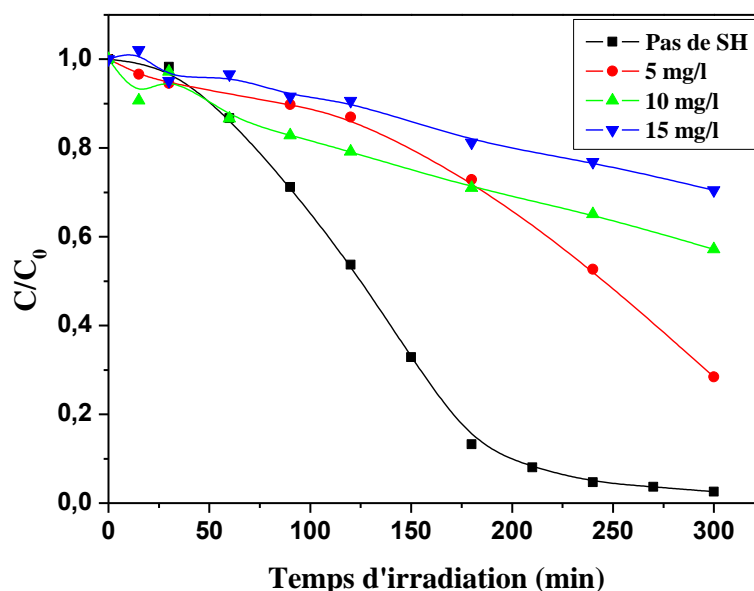


Figure V.7. Dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP en présence des substances humiques. (0,3/1,2mM ; 0,05mM ; $\lambda_{irr}=365nm$).

Cette constatation nous a poussé à examiner de près l'interaction de ces substances avec le mélange réactionnel et plus précisément sur le Fe(III). Sachant qu'une complexation des substances humiques par le Fe(III) est fortement probable du fait que les SH contiennent une grande densité de groupes fonctionnels carboxylates [5].

Une expérience a été réalisée afin de confirmer ce fait, où une solution aqueuse contenant 15mg/l en substances humiques et 0,3mM de Fe(III) à pH=3 a été suivie par spectrophotométrie UV-visible en absence de lumière. La *figure V.8* montre une formation d'une bande caractéristique d'une espèce qui absorbe dans une région qui n'est ni de la nature du fer ni celle des SH.

Outre cela la *figure en insert* montre que la structure des SH est complètement modifiée ceci confirme l'hypothèse d'une interaction entre le Fe(III) et les substances humiques.

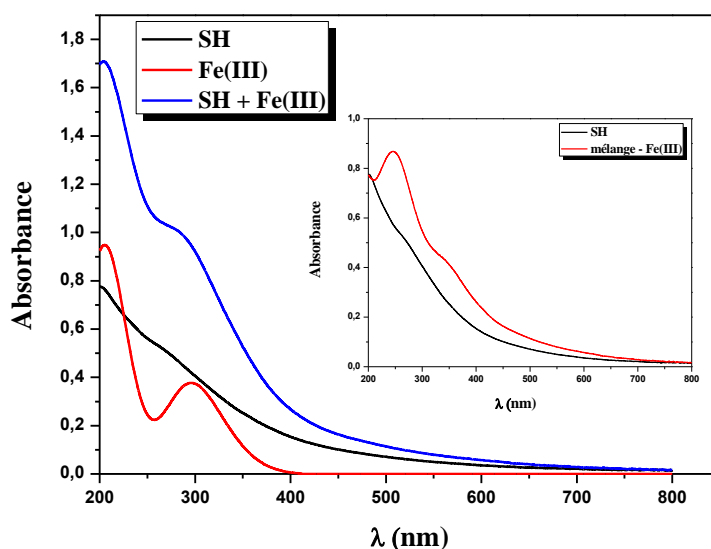


Figure V.8. Spectres d'absorption UV-Visible des solutions de substance humique (20 ppm) en absence et en présence de Fe(III) (0,3 mM), Fe(III) (0,3 mM) seul.

Cette complexation compétitive des substances humiques avec l'acide malonique pour le Fe(III) peut entraîner une régression de la concentration en complexes Fe(III)MO, un résultat similaire est obtenu par *seraghni (2016)*.

La confirmation de cette hypothèse nous conduit à expliquer l'inhibition de l'efficacité du processus catalytique par la présence de ces substances en concurrençant le complexe initial. En conséquence la diminution de sa concentration est en faveur de la formation du complexe Fe(III)SH. Cette inhibition n'est en fait pas la seule, car d'autres phénomènes liés à la lumière peuvent aussi intervenir [6]:

- (i) Bien que les complexes Fe(III)SH aient la capacité de générer du $\bullet\text{OH}$, la photoréactivité est inférieure à celle des complexes Fe(III)MO.
- (ii) Les substances humiques peuvent réagir avec le $\bullet\text{OH}$ et défavoriser ainsi à la dégradation de l'IBP.
- (iii) Les substances humiques peuvent absorber les rayons ultraviolets et avoir un effet d'écran sur la photodégradation.

V.2.1. Etude du système Fe(III)MA/IBP/SH

Contrairement au résultat obtenus avec le complexe Fe(III)MO, la présence des substances humique retarde légèrement la photodégradation de l'IBP (0,05mM) en présence du complexe Fe(III)MA (0,3/0,6mM ; pH=3.01) (**Figure V.9**). Ce fait peut être attribué aux constantes de stabilité des deux complexes. En effet, il est connu que la constante de stabilité du complexe

Fe(III)MA est plus grande que celle du complexe Fe(III)MO, ce qui laisse la réaction de compétition entre l'acide carboxylique et les substances humique lors de la complexation avec le Fe(III) plus importante en présence du complexe Fe(III)MO.

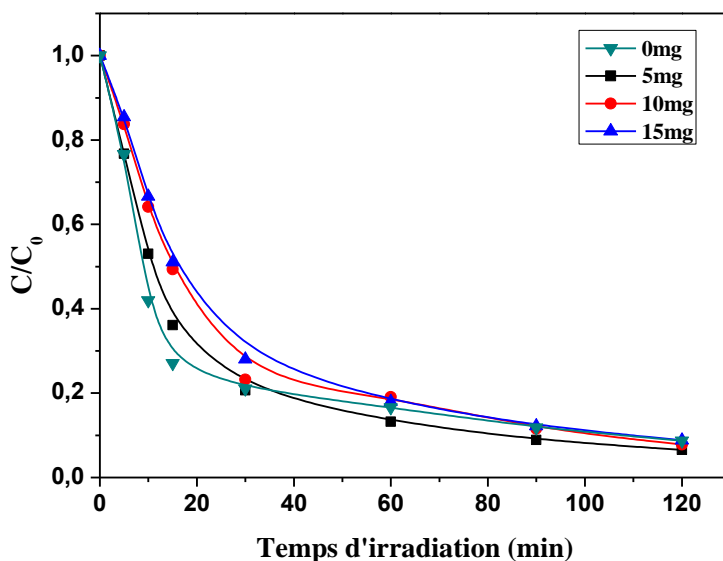


Figure V.9. Dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP (0,3/0,6mM ; 0,05mM ; $\lambda_{irr}=365nm$) en présence des substances humique.

V.3. Effet des métaux sur la dégradation de l'IBP dans le mélange complexe/IBP

La présence d'ions métalliques dissous tels que les ions de métaux de transition est plutôt commune dans les eaux naturelles et les eaux usées industrielles. Ces substances influent directement sur la qualité des eaux et donc sur leurs traitements. Dans le cas de l'élimination par photochimie, ils peuvent influencer de manière significative les réactions photocatalytiques en interférant avec les catalyseurs utilisés. Nous avons étudié l'effet de certains métaux (Mg(II), Ca(II), Mn(II) et Cu(II)). Pour mieux comprendre l'élimination photochimique de l'IBP dans l'environnement en présence de complexes organiques de Fe(III), une concentration de $2,0 \times 10^{-5}M$ a été choisie proche des concentrations environnementales.

V.3.1. Etude du système Fe(III)MO/IBP/métal

L'ajout d'ions métalliques au mélange Fe(III)MO/IBP (0,3/1,2mM ; 0,05mM) n'a aucun effet sur la photodégradation de l'IBP, à l'exception des ions Cu(II), qui provoquent une inhibition partielle (**Figure V.10**). Cela peut être dû à la complexation compétitive des ions Cu(II) par le malonate avec Fe(III)MO [6]. Ceci aura pour conséquence une inhibition de la photoréactivité du complexe Fe(III)MO, puisque la photoréactivité des complexes de cuivre est inférieure à

celle des complexes de fer [7]. D'autre part, dans le cas de Ca(II), Mg(II) et Mn(II), leurs constantes d'équilibre de complexation avec l'acide malonique sont faibles ($\log K = 1,51$; $2,06$; $3,3$ respectivement) [8], [9] comparés à celui de Cu(II) ($\log K = 7,8$) [10], ce qui minimise la compétition de complexation entre le ligand et les métaux Ca(II), Mg(II) et Mn(II), donc la photoréactivité du complexe dans ce cas est faiblement affectée.

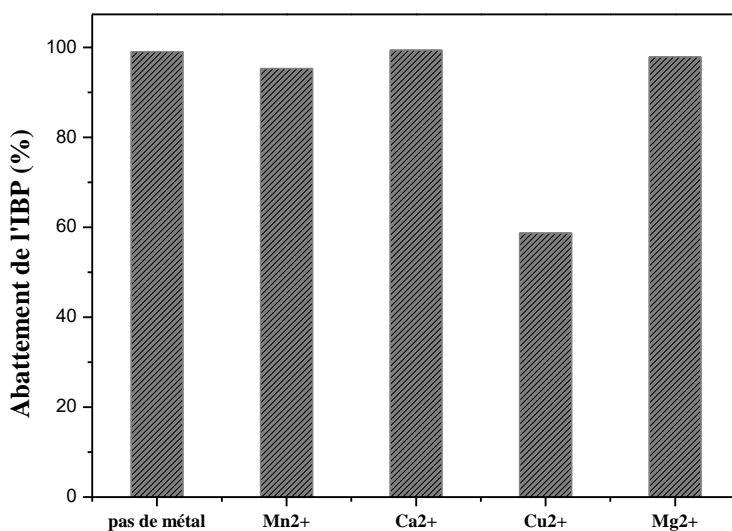


Figure V.10. Dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MO/IBP en présence des ions métalliques.

($0,3/1,2\text{mM}$; $0,05\text{mM}$ $\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$) ; $[\text{M}^{2+}]=2\times 10^{-5}\text{M}$.

V.3.2. Etude du système Fe(III)MA/IBP/métal

De la même façon, les ions métalliques ont été ajoutés au mélange Fe(III)MA/IBP ($0,3/0,6\text{mM}$; $0,05\text{mM}$). Les résultats illustrés sur la *figure V.11* montrent également que la présence de ces métaux de transition n'a aucun effet sur la photodégradation de l'IBP à l'exception des ions Cu(II), qui inhibe fortement la réaction (seulement 20% de dégradation est atteinte au bout de 120min). Cela peut être dû toujours à la compétition de complexation, diminuant de ce fait la photoréactivité du complexe Fe(III)MA [6]. La constante de stabilité de formation du complexe Cu(II)MA ($\log \beta$ (Cu(II)MA) = $10,08$) [11]) est plus importante que pour les autres métaux ($\log k$ Mn(II)MA = $3,3$; $\log k$ Ca(II)MA = $1,799$; $\log k$ Mg(II)MA = $1,707$). [8], [9], [12].

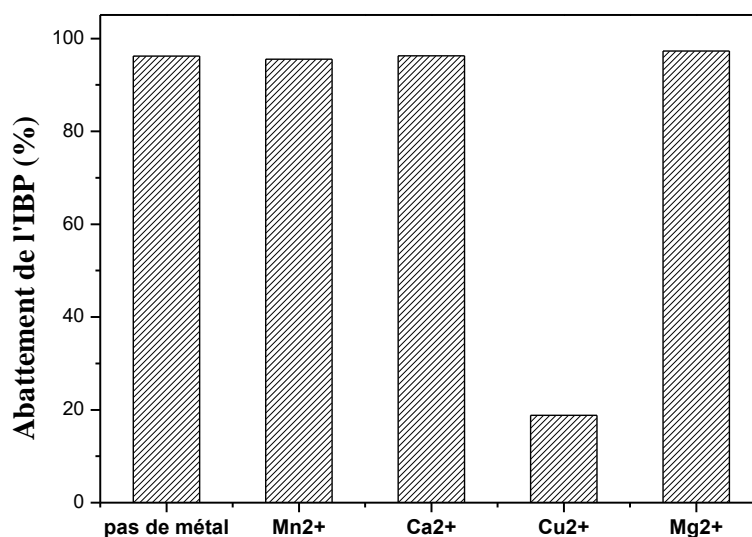


Figure V.11. Dégradation de l'IBP dans le mélange Fe(III)MA/IBP en présence des ions métalliques
(0,3/0,6mM ; 0,05mM ; $\lambda_{irr}=365\text{nm}$) $[M^{2+}]=2\times 10^{-5}\text{M}$.

V.4. Conclusion

Pour une approche environnementale du devenir de l'IBP en solution aqueuse et en présence des complexes organique de Fe(III), les éléments essentiels se trouvant dans les eaux naturelles ont été examinés et montrent que:

L'exposition des mélanges Fe(III)MO/IBP, Fe(III)MA/IBP et Fe(III)MO/IBP/H₂O₂ à la lumière solaire améliore la performance de la dégradation de l'IBP.

La présence des substances humiques a des effet différent sur le comportement des deux complexes, où une inhibition est observée avec le complexe Fe(III)MO qui augmente avec l'augmentation de la concentration des SH. Cependant, en présence du complexe Fe(III)MA la réaction ralenti mais toujours atteint une dégradation similaire à celle obtenue en absence des SH.

L'ajout des ions métalliques n'a aucun effet sur le déroulement de la réaction des deux complexes à l'exception des ions Cu(II), où une inhibition de la dégradation a été observée. Une compétition de complexation peut être à l'origine de ce fait.

Références

- [1] E. M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] G. M. Woodwell et R. A. Houghton, « Biotic influences on the world carbon budget », *Glob. Chem. Cycles Their Alter. Man*, p. 61–72, 1977.
- [3] G. Davies, E. A. Ghabbour, et C. Steelink, « Humic acids: Marvelous products of soil chemistry », *J. Chem. Educ.*, vol. 78, n° 12, p. 1609, 2001.
- [4] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, et R. Kretzschmar, « Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo–Oxfordian formation », *Appl. Geochem.*, vol. 22, n° 7, p. 1537–1548, 2007.
- [5] E. Tipping, C. Rey-Castro, S. E. Bryan, et J. Hamilton-Taylor, « Al (III) and Fe (III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 66, n° 18, p. 3211–3224, 2002.
- [6] Y. Chen, Z. Liu, Z. Wang, M. Xue, X. Zhu, et T. Tao, « Photodegradation of propranolol by Fe (III)–citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media », *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, p. 202–208, 2011.
- [7] N. Seraghni, I. Ghoul, I. Lemmize, A. Reguig, N. Debbache, et T. Sehili, « Use of oxalic acid as inducer in photocatalytic oxidation of cresol red in aqueous solution under natural and artificial light », *Environ. Technol.*, vol. 39, n° 22, p. 2908–2915, 2018.
- [8] H. Okochi et P. Brimblecombe, « Potential trace metal–organic complexation in the atmosphere », *Sci. World J.*, vol. 2, p. 767–786, 2002.
- [9] G. Berthon et H. Gilbert, « Agents et complexes de l'ion Mg^{2+} facilitant l'absorption du magnésium dans un organisme humain ou animal, et compositions pharmaceutiques ou diététiques utilisables pour l'administration de magnésium dans un organisme humain ou animal », EP0401096A1, 05-déc-1990.
- [10] C.-H. Wu, L. Sun, et B. C. Faust, « Photochemical formation of copper (I) from copper (II)-dicarboxylate complexes: effects of outer-sphere versus inner-sphere coordination and of quenching by malonate », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 21, p. 4989–4996, 2000.
- [11] E. Faggi *et al.*, « Copper (II) complexes of macrocyclic and open-chain pseudopeptidic ligands: Synthesis, characterization and interaction with dicarboxylates », *Dalton Trans.*, vol. 44, n° 28, p. 12700–12710, 2015.
- [12] L. E. Erickson et J. A. Denbo, « FORMATION CONSTANTS OF WEAK COMPLEXES: THE 1: 1 COMPLEXES OF MALATE WITH ALKALI METAL CATIONS IN AQUEOUS SOLUTION1 », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, n° 3, p. 707–709, 1963.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La photodégradation d'un anti-inflammatoire, l'ibuprofène (IBP), en présence de complexes organiques de Fe(III) a été étudiée en présence de lumière naturelle et simulée. Ce type de complexes peut se former dans le milieu naturel en raison de la présence de tels acides et du fer en milieu aquatique. Ces complexes peuvent donc influencer sur le devenir des polluants dans l'environnement. Le Fe(III)malonate(Fe(III)MO) et Fe(III)malate (Fe(III)MA) ont été choisis pour leurs comportements divergents.

Une première partie, consacrée à la synthèse et la caractérisation des complexes en solution aqueuse par spectrophotométrie a permis de montrer leur stabilité dans l'environnement avec une constante de stabilité égale à $\text{Log } \beta = 13,13$ pour le complexe Fe(III)MO, et $\text{Log } \beta = 20,85$ pour le complexe Fe(III)MA. Une stœchiométrie 2: 1 a été estimée pour les deux complexes. Les coefficients d'extinction molaire de ces complexes sont généralement plus élevés dans les régions proches UV, bien qu'à proximité du visible, ils deviennent faibles pour Fe(III)MA et quasiment nuls pour Fe(III)MO.

Lors de l'irradiation à 365 nm, les deux complexes subissent une photolyse dont la cinétique dépend du ligand organique impliqué. Le pH du milieu qui régit la spéciation du complexe et qui affecte donc le processus photochimique a été étudié et optimisé en milieu acide. La photolyse des deux complexes en milieu aéré et dégazé laisse montrer l'importance de l'oxygène dans le processus. Pour le Fe(III)MO, le manque d'oxygène inhibe la photolyse, tandis que pour Fe(III)MA, le processus est accéléré.

Pour mettre en évidence l'implication du processus de Fenton, établi par différents auteurs, nous avons suivi la formation de Fe(II) et de H₂O₂ lors de la photolyse. Les résultats obtenus révèlent que cette hypothèse renferme une exception. En effet, dans nos conditions expérimentales, la photolyse du Fe(III)MA a généré du Fe(II), du H₂O₂ et par conséquent •OH. Cependant, lors la photolyse du complexe Fe(III)MO un radical oxydant •CH₂COOH est généré sans formation de H₂O₂.

Lors de la mise en mélange polluant-complexe organiques de Fe(III), l'étude des interactions en absence et en présence de lumière artificielle a été réalisée.

L'étude du mélange complexe/IBP en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante a montré que le mélange est stable et aucune interaction n'est détectée.

Sous irradiation monochromatique à 365 nm, l'IBP est dégradé en présence de lumière par les deux complexes. Le suivi par UV-Visible montre des transformations notables caractérisées par une diminution de l'absorbance au cours de l'irradiation. La présence de point isobestique

CONCLUSION GENERALE

traduit une modification du substrat. La quantification de sa disparition par CLHP montre que la vitesse de disparition de l'IBP varie en fonction du complexe utilisé.

La réaction photochimique est influencée par plusieurs paramètres en particulier le pH vu que ce dernier gouverne la spéciation des complexes. Par ailleurs, les vitesses de la réaction sont élevées en milieu acide. La source d'irradiation influe sur la voie de dégradation du polluant, notamment à courtes longueurs d'onde.

La dégradation de l'IBP augmente avec l'augmentation de la concentration du complexe, où un maximum de dégradation est atteint avec une concentration de 0,3mM. Au-delà, l'efficacité diminue à une concentration plus élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration du polluant fait régresser son taux d'élimination.

L'étude mécanistique révèle que l'oxygène joue un rôle important dans le processus de dégradation puisqu'il intervient dans la séquence de réactions menant à la production des radicaux hydroxyle. Néanmoins des différences apparaissent d'un complexe à un autre. L'effet inhibiteur observé lors de l'ajout de l'isopropanol confirme l'implication des radicaux hydroxyle. La quantification de ces espèces dans chaque cas établit ce constat.

Le temps nécessaire pour la minéralisation de l'IBP est supérieur à celui obtenu pour son élimination. Cela est dû à la transformation supplémentaire des intermédiaires relativement réfractaires à la minéralisation.

Dans le but d'améliorer les cinétiques de réactions du système complexe/IBP, nous avons introduit du peroxyde d'hydrogène avec une concentration proche de celle trouvée dans l'environnement.

L'étude en absence de lumière du système complexe/IBP/H₂O₂ a montré l'absence d'une interaction dans le cas du Fe(III)MO. En revanche, une réaction a été détectée en présence du Fe(III)MA et qui a été attribuée à la réaction de Fenton.

L'étude photochimique du système complexe/IBP/H₂O₂ a montré une amélioration du processus photocatalytique par une formation supplémentaire de •OH générés par la conjugaison de la réaction de Fenton et photo-Fenton modifié. Cette amélioration augmente avec l'augmentation de la dose de H₂O₂ jusqu'à une concentration optimale de 1mM pour le complexe Fe(III)MO et 5mM pour Fe(III)MA. Au-delà de ces concentrations un ralentissement a été observé. L'optimisation du pH a montré que le milieu acide est le milieu idéal pour la réaction. L'addition de l'isopropanol dans le cas du complexe Fe(III)MO a montré l'implication des radicaux •OH dont la quantification montre une teneur remarquablement élevée que dans le cas du système simple. L'étude analytique des

CONCLUSION GENERALE

chromatogrammes de l'IBP dans le système simple et le système combiné montre également la présence de photoproduits issus de l'attaque des radicaux $\bullet\text{OH}$ nouvellement générés par l'ajout de H_2O_2 dans le cas du Fe(III)MO . A travers cette étude un mécanisme de photodégradation de l'IBP en présence du Fe(III)MO a été proposé.

L'exposition des mélanges au rayonnement solaire montre la faisabilité de la photodégradation de l'ibuprofène dans l'environnement et améliore nettement sa cinétique de réaction.

La présence d'ions métalliques (Mn(II) , Mg(II) et Ca(II)) n'a aucun effet sur la dégradation de l'IBP en présence des complexes tandis que le Cu(II) inhibe la réaction. Les substances humiques peuvent complexer le Fe(III) et entrent en compétition avec les complexes organiques de Fe(III) . Cette compétitivité bien qu'elle soit faible affecte ainsi la réaction.

La conclusion principale de cette thèse est que les complexes organiques de Fe(III) représentent une classe d'espèces pouvant jouer un rôle très important dans l'environnement pour la transformation et le devenir de la matière organique dans les milieux aquatiques.

Publications

Dekkiche, B. A., Seraghni, N., Debbache, N., Ghoul, I., & Sehili, T. (2019). Effect of Natural and Artificial Light on Fe (III) Organic Complexes Photolysis: Case of Fe (III)-Malonate and Fe (III)-Malate. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(2).

Seraghni, N., **Dekkiche, B. A.**, Belattar, S., Debbache, N., & Sehili, T. (2018). Role of Fe (III) and Oxalic Acid in the photo-Fenton System for 3-Methylphenol Degradation in Aqueous Solution under Natural and Artificial Light. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(9).

Ghoul, I., Debbache, N., **Dekkiche, B. A.**, Seraghni, N., Sehili, T., Marín, Z., ... & Canle, M. (2019). Fe(III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.

Communications

B.DEKKICHE, I.GHOUL, N.DEBBACHE; Photodegradation de l'ibuprofene induite par le complexe Fe(III)-Malonate-H₂O₂; IX èmes Journées Internationales de Chimie (JIC 15) 8-9 Novembre 2015, Constantine, Algerie (Communication orale)

B.A.DEKKICHE, I.GHOUL, N .SERAGHNI et N.DEBBACHE; Elimination d'un produit pharmaceutique par photocatalyse en présence d'un complexe organique de Fe(III) en solution aqueuse ; Congrès International sur les Energies Renouvelables et le Développement Durable (ERDD-2017), 25 - 26 Février 2017– Tabarka, Tunisie (Communication par affiche)

B.A.DEKKICHE, N.SETIFI, I.GHOUL, N .SERAGHNI, N.DEBBACHE et T.SEHILI ; Photochemical transformation of ibuprofen by excitation of the Fe(III)malate complex in aqueous solution; International water forum conference (IWFC-2018), 19-21 Mars 2018 Hamammat, Tunisie. (communication par affiche)

Résumé

La photolyse des complexes organiques du Fe(III) en présence de lumière naturelle et simulée est prisee pour le rôle qu'elle joue dans l'environnement en termes de production de radicaux hydroxyle capables de dégrader les polluants organiques.

Une première partie a été consacrée à la synthèse et la caractérisation des complexes organique de Fe(III) en solution aqueuse à savoir Fe(III)malate et Fe(III)malonate. Sous irradiation lumineuse la photolyse du complexe Fe(III)malate a produit le radical $\bullet\text{OH}$ et H_2O_2 et cependant dans le cas du Fe(III)malonate le radical $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ est généré sans formation de H_2O_2 .

Dans la seconde partie du travail, L'IBP a été utilisé comme une molécule modèle pour étudier le comportement des complexes organique de Fe(III) vis-à-vis ce polluant. Une étude préliminaire du mélange complexe/IBP à l'obscurité et à température ambiante a été réalisée et a confirmé l'absence d'interaction entre le substrat et les complexes.

Sous irradiation à 365nm, l'évolution des mélanges complexe/IBP a mis en évidence la disparition du substrat. L'influence de plusieurs facteurs, comme le pH, la concentration du complexe et du substrat, l'oxygène ainsi que la longueur d'onde d'excitation, sur la photodégradation de l'IBP a été mise en évidence. La minéralisation de l'IBP a nécessité plus de temps que la photodégradation.

L'étude du mélange complexe/IBP/ H_2O_2 a été comparée au système précédent en termes cinétique et mécanistique et montre une amélioration de la vitesse de la réaction par l'apport de H_2O_2 en concentration allant de (10^{-4} à 10^{-2}M). L'optimisation de la dose de H_2O_2 dépend du complexe où $5 \times 10^{-3}\text{M}$ est la concentration idéale pour le Fe(III)malate, cependant, elle se trouve restreinte 10^{-3}M dans le cas du Fe(III)malonate dans un milieu acide (pH=2,8)

L'aspect mécanistique a été également pris en compte et montre le rôle des radicaux oxydants engagés dans le processus photochimique qui impliqueraient le radical $\bullet\text{OH}$ pour le Fe(III)malate alors l'effet conjugué des radicaux $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ et $\bullet\text{OH}$ particularisèrent le cas du Fe(III)malonate. Dans le système combiné une production supplémentaire de $\bullet\text{OH}$ a amélioré la performance du système précédent. Sept photoproduits ont été identifiés par HPLC-MS lors de l'irradiation du mélange Fe(III)MO/IBP sous irradiation à 365nm et le mécanisme réactionnel correspondant a été proposé.

Des expériences en milieu naturel ont été réalisées sous irradiations naturelles et montrent la faisabilité du processus photochimique dans l'environnement. Outre cela, présence de certains éléments présents dans le milieu aquatique tels que les substances humiques et les métaux ont été examinées et révèlent l'influence de ces éléments sur le processus photochimique

Mots clés : Fe(III)malonate, Fe(III)malate, ibuprofène, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$.

Abstract

The photolysis of iron(III) organic complexes in the presence of natural and simulated light was a concern for the role it plays within the environment in terms of producing hydroxyl radicals able to degrade organic products.

A first part was devoted to the synthesis and characterization of iron(III) organic complexes in aqueous solution namely Fe(III)malate and Fe(III)malonate. Under light irradiation, the photolysis of the Fe(III) malate complex produced $\bullet\text{OH}$ radical and H_2O_2 , however, in the case of Fe(III)malonate, $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ radical is generated without formation of H_2O_2 .

In the second part of the work, IBP was used as a model molecule to study the behavior of iron(III) organic complexes towards this pollutant. A preliminary study of the mixture complex/IBP in the dark and at room temperature was performed and confirmed the absence of interaction between the substrate and the complexes.

Under irradiation at 365nm, the evolution of the mixtures complex/IBP demonstrated the disappearance of the substrate. The influence of several factors, such as pH, concentration of the complex and the substrate, oxygen and the excitation wavelength, on the photodegradation of IBP has been demonstrated. The mineralization of IBP required more time than photodegradation.

The study of the mixture complex/IBP/ H_2O_2 was compared with the previous system in kinetic and mechanistic terms and shows an improvement in the reaction rate by the supply of H_2O_2 in concentration ranging from (10^{-4} to 10^{-2}M). The optimization of H_2O_2 dose depends on the complex where $5 \times 10^{-3}\text{M}$ is the ideal concentration for Fe(III)malate, however, it is restricted 10^{-3}M in the case of Fe(III)malonate in acidic medium (pH = 2.8).

The mechanistic aspect was also taken into account and shows the role of the oxidative radicals involved in the photochemical process which would involve the radical $\bullet\text{OH}$ for the Fe(III)malate then the conjugated effect of the radicals $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ and $\bullet\text{OH}$ particularise the case of Fe(III)malonate. In the combined system an additional production of $\bullet\text{OH}$ improved the performance of the previous system. Seven photoproducts were identified by HPLC-MS during the irradiation of the Fe(III)MO/IBP mixture under irradiation at 365nm and the corresponding reaction mechanism was proposed.

Experiments in the natural environment have been carried out under natural irradiation and show the feasibility of the photochemical process in the environment. In addition, the presence of certain elements present in aquatic environment such as humic substances and metals have been examined and reveal the influence of these elements on the photochemical process.

Key words: Fe(III)malonate, Fe(III)malate, ibuprofen, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$.

ملخص

يحظى التفكك الضوئي للمعقدات العضوية للحديد الثلاثي في وجود الضوء الطبيعي والاصطناعي بأهمية الدور الذي يلعبه في البيئة من خلال إنتاج جذور الهيدروكسيل القادرة على تحليل الملوثات العضوية.

تم تكريس الجزء الأول لتحضير و تعيين خصائص المعقدات العضوية للحديد الثلاثي التالية Fe(III)malate و Fe(III)malonate في محلول مائي. تحت الإشعاع الضوئي، التفكك الضوئي للمعقد Fe(III)malate ينتج الجذر $\text{HO}\cdot$ و الماء الاكسجيني (H_2O_2)، بينما في حالة المعقد Fe(III) malonate يتم إنتاج الجذر CH_2COOH دون تشكل H_2O_2 .

في الجزء الثاني من العمل، تم استعمال الايبوروفين (IBP) كمركب نموذجي لدراسة سلوك المعقدات العضوية للحديد الثلاثي تجاه هذا الملوث. تم إجراء دراسة أولية للخليط معقد/IBP في غياب الضوء وفي درجة حرارة الغرفة وأكدت عدم وجود تفاعل بين المركب و المعقدات.

تحت الاشعاع عند 365 nm، أظهر تطور الخلائط معقد/IBP اختفاء المركب. تمت دراسة تأثير عدة عوامل، مثل درجة الحموضة (pH)، تركيز المعقد و المركب، الأوكسجين وطول الموجة على التفكك الضوئي لـ IBP. يتطلب تمعدن IBP وقتاً أطول من التحلل الضوئي.

مقارنة الخليط معقد/ H_2O_2 /IBP بالنظام السابق من حيث الحركية والميكانيكية اظهرت تحسنا في سرعة التفاعل من خلال توفير H_2O_2 بتركيز تتراوح بين (10^{-4}M و 10^{-2}M). يعتمد تحديد التركيز الأمثل لـ H_2O_2 على المعقد في حد ذاته حيث $10^{-3}\times 5$ هو التركيز المثالي بالنسبة للمعقد Fe(III)malate، و 10^{-3}M بالنسبة للمعقد Fe(III)malonate في وسط حمض ($\text{pH} = 2.8$).

تم أيضاً أخذ الجانب الميكانيكي بعين الاعتبار حيث يظهر دور الجذور المؤكسدة المشاركة في العملية الكيميائية الضوئية التي تشمل الجذر $\text{HO}\cdot$ بالنسبة للمعقد Fe(III)malate، و التأثير المشترك للجذرين $\text{CH}_2\text{COOH}\cdot$ و $\text{HO}\cdot$ اللذان يميزان حالة المعقد Fe(III)malonate. في النظام المركب، أدى الإنتاج الإضافي لجذور $\text{OH}\cdot$ إلى تحسين النظام السابق. تم تحديد سبعة مركبات ثانوية بواسطة HPLC-MS خلال التحليل الضوئي للخليط IBP/Fe(III)malonate عند 365 nm واقتراح آلية التفاعل المرافقة.

إجراء تجارب تحت الإشعاع الطبيعي أظهر قابلية تنفيذ العملية في الطبيعة. زيادة على هذا وجود بعض العناصر المتواجدة طبيعياً في البيئة المائية مثل المواد الذبالية والمعادن أظهر تأثير هذه العناصر على سير العملية الكيميائية الضوئية.

الكلمات المفتاحية: Fe(III)malonate، Fe(III)malate، ايبوروفين، الجذر $\text{OH}\cdot$ ، الجذر $\text{CH}_2\text{COOH}\cdot$.