

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

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

OPTION

Chimie Analytique et Environnement

**PHOTODEGRADATION DES PRODUITS
PHARMACEUTIQUES INDUITE PAR LES COMPLEXES
ORGANIQUES DE FER(III) EN SOLUTION AQUEUSE**

PAR

M^{me} GHOUL Imane

Devant le jury :

Président	Pr. W. KAABAR	Université des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	Pr. N. DEBBACHE	Université des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	MCA. H. LAHMAR	Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel
Examineur	Pr. K. DERBEL	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine
Examineur	Pr. H. ALI-KHODJA	Université des Frères Mentouri Constantine 1

Thèse soutenue le : 15 janvier 2020

A mes très chers parents

A mon mari Radouane

A la mémoire de mon frère Mohamed

A mes sœurs Sihem et Tbtissem

A ma nièce Afnene

A mes chers oncles et tantes

A mes chères cousines

A tous ceux qui me sont chers

Merci 

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.

Je voudrais en premier lieu remercier Monsieur **T. SEHILI**, Professeur à l'Université des frères Mentouri de Constantine 1 et directeur du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude à Madame **N. DEBBACHE**, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1 qui a assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Je peux maintenant lui dire qu'elle a été ma joie de préparer une thèse sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherche, son attention inlassable, son soutien moral et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.

Je remercie aussi Mme **W. KAABAR**, professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de soutenance. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

J'adresse également mes sincères remerciements à Mr **H. ALI-KHODJA**, professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1, Mr **K. DERBEL**, professeur à l'Université Saleh Bounider Constantine 3 et à Mr **H. LAHMER**, Maître de Conférences à l'Université Mohamed Seddik Benyahia Jijel, qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'examiner cette thèse.

Mes remerciements vont également à Mr **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 analyses par spectrométrie de masse.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du Laboratoire LSTE. Un grand merci à Mme R. ZOUAGHI, Melle N. SERAGHNI, Melle S. BELAIDI, Mme L. Mamméri, Melle W. REMACHE, Mme S. BELATER et Mme I. BOUSNOBRA pour leur aide et leurs conseils tout

au long de la réalisation de ce travail. Je n'oublierai pas d'exprimer ma reconnaissance à tous mes camarades et plus particulièrement à Besma, Houda, Nesrine, Ahlem et Moufida pour leur soutien moral et physique. Merci à toute l'équipe d'avoir été là quand j'en avais le plus besoin.

Liste des abréviations

ACit	Acide citrique
AINS	Anti-inflammatoire non stéroïdiens
AIS	Anti-inflammatoire stéroïdiens
ASP	Aspirine
CBZ	Carbamazépine
CE₅₀	Concentration efficace mediane
CLHP	Chromatographie liquide à haute performance
COT	Carbone Organique Totale
DCF	Diclofénac
DCO	Demande Chimique en Oxygène
E⁰	Potentiel standard
ENH	Electrode normale à hydrogène
Eq	Equation
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
h	Heure
IMS	Intercontinental Marketing Services
<i>i</i>-PrOH	Isopropanol
k_{app}	Constante de vitesse apparente
LC-MS	Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse
M	molaire
min	Minute
MO	Matière organique
pKa	Constante de dissociation acide-base
POA	Procédés d'oxydation avancée
PP	Produits pharmaceutiques
STEP	Station d'épuration des eaux usées
t	Tonne
t_{1/2}	Temps de demi-vie
TCLM	Transfert de charge du ligand au métal
UPLC-MS	Chromatographie liquide Ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse
λ	Longueur d'onde

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	5
I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. Introduction	7
I.2. Définition d'un complexe.....	7
I.3. Applications des complexes	8
I.3.1. En catalyse	8
I.3.2. En chimie des solutions	8
I.4. Les complexes de métaux dans les eaux naturelles.....	8
I.4.1. Complexation avec la matière inorganique	8
I.4.2. Complexation avec la matière organique	9
I.5. Le fer	10
I.5.1. Spéciation chimique du fer	11
I.6. Les complexes de Fe(III) en solution aqueuse	11
I.6.1. Les complexes aqueux de Fe(III)	11
I.6.2. Les complexes organiques de Fe(III)	11
I.6.3. Propriétés spectrales des complexes de Fe(III)	12
I.6.4. Spéciation des complexes organiques de Fe(III).....	13
I.6.4.1. Réactions de complexation avec les ligands carboxyliques.....	14
I.6.4.2. Complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aliphatique.....	15
▪ Complexe Fe(III)Malonate (Fe(III)Mal)	15
▪ Complexe Fe(III)Malate.....	16
▪ Complexe Fe(III)Saccharate (Fe(III)Sac)	16
▪ Complexe Fe(III)Pyruvate (Fe(III)Pyr).....	17
▪ Complexe Fe(III)Tartrate (Fe(III)Tar)	17
▪ Complexe Fe(III)Oxalate (Fe(III)Ox)	18
▪ Complexe Fe(III)Citrate (Fe(III)Cit).....	19
I.6.4.3. Complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aromatique.....	21
▪ Complexe Fe(III)Salicylate et ses dérivés (Fe(III)SAD)	21
I.6.4.4. Complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aliphatique	22
▪ Complexe Fe(III)Aspartate (Fe(III)Asp).....	22

▪	Complexe Fe(III)Nitrilotriacétate (Fe(III)NTA)	23
▪	Complexe Fe(III)Ethylène diamine tétraacétate (Fe(III)EDTA)	24
▪	Complexe Fe(III)Ethylène diamine - <i>N,N'</i> -disuccinate (Fe(III)EDDS)	26
I.6.4.5.	Complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aromatique	27
▪	Complexe Fe(III)Benzoate et ses dérivés (Fe(III)ABS).....	27
I.6.4.6.	Complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)phosphoniques	28
▪	Complexe Fe(III)EDTMP	28
I.6.5.	Propriétés photochimiques des complexes de Fe(III)carboxylate	29
I.6.5.1.	Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aliphatique	32
▪	Complexe Fe(III)Mal	32
▪	Complexe Fe(III)Malate.....	34
▪	Complexe Fe(III)Sac	35
▪	Complexe Fe(III)Pyr	36
▪	Complexe Fe(III)Tar	37
▪	Complexe Fe(III)Ox	37
▪	Complexe Fe(III)Cit.....	38
I.6.5.2.	Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aromatique	40
▪	Complexe Fe(III)SAD.....	40
I.6.5.3.	Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aliphatique.....	41
▪	Complexe Fe(III)Asp	41
▪	Complexe Fe(III)NTA.....	43
▪	Complexe Fe(III)EDTA	44
▪	Complexe Fe(III)EDDS	46
I.6.5.4.	Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aromatique	47
▪	Complexe Fe(III)ABS	47
I.6.5.5.	Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)phosphoniques	48
▪	Complexe Fe(III)EDTMP	48
I.7.	Comparaison de l'efficacité des complexes organiques en présence de la lumière	49

I.8. Contribution du complexe Fe(III)Cit dans la photodégradation des produits pharmaceutiques	51
I.9. Généralité sur les produits pharmaceutiques.....	55
I.9.1. Classification des médicaments.....	55
I.9.2. Consommation des produits pharmaceutiques	56
I.9.2.1. Consommation mondiale	56
I.9.2.2. Consommation nationale	57
I.9.3. Evolution spatiotemporelle des produits pharmaceutiques	58
I.9.4. Sources et voies d'accès dans l'environnement	59
I.9.5. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	60
I.9.6. Devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement	61
I.9.7. Produits pharmaceutiques étudiés.....	62
I.9.7.1. Diclofénac	62
I.9.7.2. Aspirine.....	63
I.9.7.3. Carbamazépine.....	65
I.9.8. Dégradation des produits pharmaceutiques étudiés par les procédés classiques.....	66
I.9.9. Dégradation des produits pharmaceutiques étudiés par les POA	69
Références bibliographiques	73
II. MOYENS EXPERIMENTAUX MIS EN ŒUVRE	86
II.1. Substrats et réactifs	86
II.2. Préparation des solutions	87
II.3. Solution pour les dosages.....	87
II.3.1. Dosage du Fe(II).....	87
II.3.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	88
II.3.3. Dosage des radicaux hydroxyle.....	88
II.3.4. Demande chimique en oxygène (DCO)	88
II.4. Dispositifs d'irradiation	88
II.4.1. Irradiation monochromatique à 365 nm (R1).....	88
II.4.2. Irradiation polychromatique (300 nm λ <math>< 450\text{ nm}</math>).....	89
II.4.3. Irradiation à 310 nm	90
II.4.4. Irradiations solaires	91
II.5 Désoxygénation /Saturation en oxygène des solutions.....	92
II.6. Méthodes d'analyses	92
II.6.1. Méthodes de Dosage chimique	92

II.6.2. Méthodes spectroscopiques	96
II.6.3. Méthodes Chromatographiques.....	96
II.7. Démarche expérimentale	99
Références bibliographiques	101
III. CARACTERISATION DU COMPLEXE ET DES MOLECULES ETUDIEES	102
III.1. Synthèse et caractérisation du complexe Fe(III)Cit.....	102
III.1.1. Synthèse du complexe Fe(III)Cit	102
III.1.2. Caractérisation du complexe Fe(III)Cit	104
III.1.2.1 Caractérisation du complexe par spectrophotométrie UV-Visible.....	104
III.1.2.2 Caractérisation du complexe par CLHP	108
III.1.2.3 Caractérisation du complexe par LC-MS en mode négatif.....	108
III.1.3. Stabilité du complexe.....	109
III.2. Propriétés photochimiques du complexe Fe(III)Cit	110
III.2.1. Photolyse à 365 nm monochromatique.....	110
▪ Etude cinétique de la phototransformation du Fe(III)Cit	110
▪ Formation du Fe(II).....	111
▪ Formation du H ₂ O ₂	112
▪ Quantification des radicaux HO•	112
III.2.2. Influence du pH initial	113
III.3. Présentation des produits pharmaceutiques étudiés.....	115
III.3.1. Propriétés physico-chimiques	115
III.3.2. Propriétés spectrales.....	115
III.3.3. Stabilité des produits pharmaceutiques.....	116
▪ Cas du DCF	116
▪ Cas de l'ASP	116
▪ Cas de CBZ	117
III.3.4. Influence du pH sur le comportement des produits pharmaceutiques	117
▪ Cas du DCF	117
▪ Cas de l'ASP	119
▪ Cas de CBZ	119
III.3.5. Propriétés photochimiques.....	119
▪ Etude spectroscopique.....	119
▪ Etude cinétique	120

III.4. Conclusion	121
Références bibliographiques	123
IV. PHOTODEGRADATION DES SUBSTRATS PAR LE COMPLEXE Fe(III)CIT	124
IV.1. Etude du mélange PP-Fe(III)Cit à l'obscurité	124
IV.2. Etude du mélange PP-Fe(III)Cit sous irradiation lumineuse à 365 nm.....	125
IV.2.1. Cas du DCF.....	125
▪ Etude spectrophotométrique.....	125
▪ Etude cinétique de la disparition du DCF et formation du Fe(II)	126
IV.2.1.1. Etude paramétrique	127
▪ Effet du pH initial.....	127
▪ Effet de la concentration initiale du complexe Fe(III)Cit	129
▪ Effet de la concentration initiale du DCF.....	131
IV.2.1.2. Etude mécanistique	132
▪ Implication des radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ dans la dégradation du DCF.....	132
▪ Effet de la concentration en oxygène	135
▪ Effet de la longueur d'onde d'excitation	136
▪ Effet de la nature du réacteur	137
IV.2.1.3. Etude chromatographique et analytique.....	139
IV.2.1.4. Etude de la minéralisation.....	144
IV.2.1.5. Activation du système DCF-Fe(III)Cit par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2	145
A. Etude du système DCF-Fe(III)Cit- H_2O_2 en absence de lumière.....	145
B. Etude photochimique du système DCF-Fe(III)Cit- H_2O_2	146
C. Etude paramétrique	148
IV.2.2. Cas de l'ASP.....	153
▪ Etude spectrophotométrique.....	153
▪ Etude cinétique de disparition de l'ASP et formation du Fe(II)	154
IV.2.2.1. Etude paramétrique	155
▪ Effet du pH	155
▪ Effet de la concentration initiale en Fe(III)Cit	156
▪ Effet de la concentration de l'ASP	158
IV.2.2.2. Etude mécanistique	158
▪ Mise en évidence de la contribution des radicaux $\text{HO}\bullet$	158
▪ Effet de la longueur d'onde	159

IV.2.2.3. Etude de la minéralisation	161
IV.2.3. Cas de CBZ.....	162
▪ Etude spectrophotométrique.....	162
▪ Etude cinétique de disparition de CBZ et formation du Fe(II)	162
IV.2.3.1. Etude paramétrique	163
▪ Effet du pH	163
▪ Effet de la concentration initiale en Fe(III)Cit	165
▪ Effet de la concentration initiale de CBZ.....	167
IV.2.3.2. Etude mécanistique	167
▪ Mise en évidence de la contribution des radicaux HO'	167
▪ Effet de la concentration en oxygène	168
▪ Effet de la nature du réacteur	170
IV.2.3.3. Etude analytique.....	171
IV.2.3.4. Etude de la minéralisation	173
IV.3. Conclusion.....	173
Références bibliographiques	175
V. APPROCHE ENVIRONNEMENTALE.....	180
V.1. Cas du DCF.....	180
V.1.1. Effet du système calco-carbonique	180
V.1.2. Effet de la qualité de l'eau (l'eau du robinet)	182
V.1.3. Effet des substances humiques.....	183
V.1.4. Effet des cations métalliques.....	185
V.2. Cas de l'ASP.....	187
V.2.1. Effet du système calco-carbonique	187
V.2.2. Effet des substances humiques.....	187
V.3. Exposition en lumière solaire	188
V.3.1. Etude du mélange DCF-Fe(III)Cit sous irradiation solaire.....	189
V.3.2. Etude du mélange ASP-Fe(III)Cit sous irradiation solaire	191
V.3.3. Etude du mélange CBZ-Fe(III)Cit sous irradiation solaire.....	193
V.4. Conclusion	195
Références bibliographiques	197
CONCLUSION GÉNÉRALE	198
Annexe.....	201

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la rareté de l'eau douce se pose au niveau mondial depuis la fin du dernier siècle et la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32% du volume total prélevé sur la ressource en eau [1] et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsables de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel.

Des recherches scientifiques réalisées dans le domaine de l'écotoxicologie ont principalement porté sur l'étude des polluants hautement toxiques et persistants tels que les biphényles polychlorés, les pesticides tels que le dichlorophényltrichloroéthane, et l'hexachlorobenzène, les dioxines et furannes chlorés [2–4]. Bien qu'ils soient encore présents dans les différents milieux aquatiques et terrestres, ces polluants sont maintenant réglementés, contrôlés ou proscrits dans la plupart des pays industrialisés [5].

A partir du début des années 1990, les études se sont particulièrement intéressées aux polluants chimiques moins persistants mais pouvant causer nuisances environnementales à des faibles concentrations à long termes [5].

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation environnementale croissante [2,3,5–8]. La problématique se place dans le contexte de la faible potentialité du traitement par les STEP où les résidus des médicaments quittent le plus souvent les STEP presque inchangés [9–12] et lorsqu'aucune élimination complète de certaines espèces ne peut être assurée, les STEP deviennent elles-mêmes une source majeure de pollution de l'eau [13,14].

Pour surmonter ce problème, des stratégies supplémentaires, telles que les traitements tertiaires, devraient être adoptées. Parmi ces traitements tertiaires, les POA sont en plein essor. Ils sont basés sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives (principalement les radicaux hydroxyles ($E^{\circ} = +2,73 \text{ V}$ versus NHE) qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques et atteindre des niveaux élevés de minéralisation [15].

Le procédé photo-Fenton est l'un des POA le plus étudié et apparaît comme une alternative attrayante pour éliminer les contaminants émergents. Ces 15 dernières années, de nombreux travaux de recherche, comme l'illustre la **figure 1**, ont été focalisés sur le procédé de photo-Fenton. Plusieurs articles publiés confirmant l'importance de ce procédé dans le traitement des eaux usées.

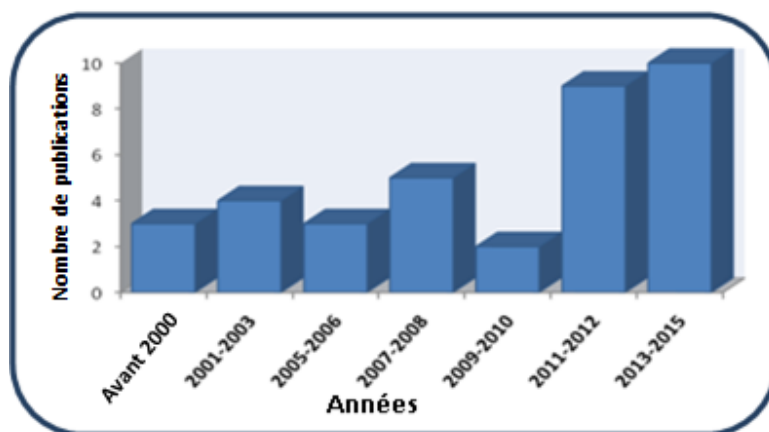


Figure 1: Nombre de publication sur le procédés photo-Fenton à pH neutre (sources de données: Scopus, ScienceDirect, Thomson Reuters Web of Science) [16]

Ce procédé mène à la génération des radicaux hydroxyle à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence du fer ferreux et sous irradiation lumineuse.

Malgré que le procédé photo-Fenton a montré une bonne efficacité dans la dégradation de plusieurs classes de contaminants, tels que les pesticides [17,18], les colorants [19,20], les produits pharmaceutiques [21], le nitrobenzène [22], les chlorophénols [23] et les biphényles polychlorés [24], son application présente certaines limitations, notamment la nécessité d'opérer dans un milieu acide (pH entre 2,8 et 3,5).

Pour pallier à cet inconvénient, le photo-Fenton a été modifié en substituant le Fe(II) par des complexes organiques en ajoutant des ligands organiques comme des agents chélatants citons : l'acide citrique, oxalique....., d'après la littérature, ces deux derniers sont les plus couramment utilisés comme le montre la **figure 2**.

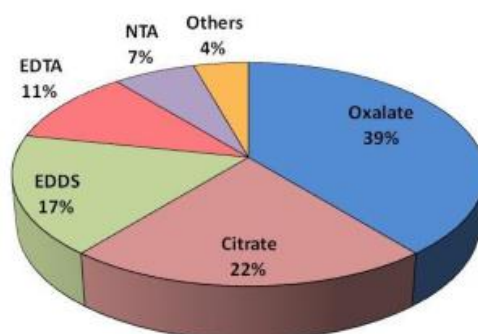


Figure 2 : Répartition des différents ligands dans la littérature : oxalate, citrate, EDDS, EDTA, NTA et autres ligands mineurs [16].

Ces acides sont des constituants courants des précipitations du brouillard et les eaux de surface. Ils sont capables de former des complexes stables avec le Fe(III) et subissent une photolyse

quand ils sont soumis à une irradiation lumineuse, conduisant à la formation du Fe(II) et du radical hydroxyle via la réaction Fenton.

Actuellement le complexe Fe(III)Citrate (Fe(III)Cit) a fait l'objet de nombreuses études en termes de production photochimique des radicaux HO• et l'élimination des polluants organiques [25–28]. En raison de sa forte absorption et de sa constante de stabilisation élevée, le Fe(III)Cit présente une excellente photoréactivité vis-à-vis des contaminants organiques à un pH presque neutre.

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse porte sur le devenir des produits pharmaceutiques quand ils subissent l'action couplée des complexes organiques de Fe(III) (Fe(III)Cit). Il représente une continuité d'une recherche au sein d'une équipe de recherche dirigée par Pr. DEBBACHE Nadra. C'est dans cet objectif et perspective que s'inscrit ce travail et qui consiste à démontrer la capacité du complexe de Fe(III)Cit à induire la dégradation de médicaments de classes thérapeutiques différentes à savoir le DCF, l'ASP et CBZ sous irradiation UV à 365 nm et solaire.

Ce manuscrit débute par une synthèse bibliographique qui regroupe des généralités sur les complexes de Fe(III), ainsi que leurs comportements photochimiques en solution, suivie d'une revue détaillée sur les problèmes de pollution aquatique par les produits pharmaceutiques et plus particulièrement le DCF, l'ASP et CBZ.

Dans le second chapitre, nous préciserons les méthodes expérimentales employées et les méthodes analytiques ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

Dans le troisième chapitre, la première partie a été consacrée à la synthèse du complexe Fe(III)Cit ainsi qu' à sa caractérisation par différentes méthodes spectrophotométriques et chromatographiques ce qui permettra par la suite de bien cerner le procédé photocatalytique où la photolyse du complexe est l'étape déterminante de ce procédé a été profondément examinée.

Dans une seconde partie, nous avons décrit les propriétés physico-chimiques et spectrales des produits pharmaceutiques étudiés.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus lors de la mise en mélange des trois produits et le complexe Fe(III)Cit en solution aqueuse en absence et en présence de lumière. Le suivi de la transformation de chaque produit pharmaceutique a nécessité l'utilisation de techniques analytiques telles que la spectrophotométrie UV-Visible pour l'évolution du mélange, CLHP pour la quantification du substrat. La quantification d'espèces générées (Fe(II)) lors de ce processus a été également pris en compte. Par ailleurs, les paramètres importants qui gouvernent ce type de réaction ont été optimisés. L'aspect mécanistique de ce processus

photochimique permettant de mettre en évidence les espèces radicalaires responsables de la transformation de ces substrats ainsi l'identification des intermédiaires de réaction a été tout au long de cette étude pris en compte et qui nous permis de proposer un schéma réactionnel qui nous a semblé le plus cohérent. L'évaluation de la minéralisation de ces substrats a été réalisée par la mesure de la DCO et COT durant le processus photochimique dans le but de suivre la persistance des intermédiaires réactionnels dans l'environnement.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous avons fait une approche environnementale du sort du DCF, l'ASP et CBZ en solution aqueuse lorsqu'ils subissent une irradiation naturelle. La faisabilité de ce processus a été rapprochée du milieu réel où les éléments essentiels se trouvant dans les eaux naturelles ont été examinés (système calco carbonique, substances humique et les métaux...). Le mémoire se termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] C. Blieffert et R. Perraud, *Chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets*. DoBoeck, 2001.
- [2] 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.
- [3] S. E. Jørgensen et B. Halling-Sørensen, « Drugs in the environment. », *Chemosphere*, vol. 40, n° 7, p. 691–699, 2000.
- [4] S. Weigel, J. Kuhlmann, et H. Hühnerfuss, « Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea », *Science of the Total Environment*, vol. 295, n° 1-3, p. 131–141, 2002.
- [5] O. A. Jones, J. N. Lester, et N. Voulvoulis, « Pharmaceuticals: a threat to drinking water? », *TRENDS in Biotechnology*, vol. 23, n° 4, p. 163–167, 2005.
- [6] C. G. Daughton et T. A. Ternes, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? », *Environmental health perspectives*, vol. 107, n° suppl 6, p. 907–938, 1999.
- [7] 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, 2000.
- [8] T. Heberer, « Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data », *Toxicology letters*, vol. 131, n° 1-2, p. 5–17, 2002.
- [9] M. L. Richardson et J. M. Bowron, « The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment », *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 37, n° 1, p. 1–12, 1985.
- [10] S. Gartiser, L. Brinker, T. Erbe, K. Kummerer, et R. Willmund, « Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG », *Acta hydrochimica et Hydrobiologica*, vol. 24, n° 2, p. 90–97, 1996.
- [11] 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 Research*, vol. 31, n° 11, p. 2705–2710, 1997.
- [12] M. Sprehe, S. U. Geißen, et A. Vogelpohl, « Treatment of AOX-containing wastewater from hospitals—degradation of iodized X-ray contrast medium », *Korresp Abwasser*, vol. 46, n° 4, p. 548–58, 1999.
- [13] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, et H. Kroiss, « Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants », *Water research*, vol. 39, n° 19, p. 4797–4807, 2005.
- [14] S. T. Glassmeyer *et al.*, « Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination », *Environmental Science & Technology*, vol. 39, n° 14, p. 5157–5169, 2005.
- [15] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catalysis today*, vol. 53, n° 1, p. 51–59, 1999.
- [16] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, et R. Andreozzi, « Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, p. 358–371, 2017.
- [17] P. L. Huston et J. J. Pignatello, « Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction », *Water Research*, vol. 33, n° 5, p. 1238–1246, 1999.

- [18] J. J. Pignatello, E. Oliveros, et A. MacKay, « Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry », *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 36, n° 1, p. 1–84, 2006.
- [19] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, et Y. Kawase, « Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II », *Chemosphere*, vol. 82, n° 10, p. 1422–1430, 2011.
- [20] J. M. Monteagudo, A. Duran, et C. López-Almodóvar, « Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 83, n° 1-2, p. 46–55, 2008.
- [21] M. G. Alalm, A. Tawfik, et S. Ookawara, « Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 46–51, 2015.
- [22] R. G. Zepp, B. C. Faust, et J. Hoigne, « Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction », *Environmental Science & Technology*, vol. 26, n° 2, p. 313–319, 1992.
- [23] G. Ruppert, R. Bauer, et G. Heisler, « The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 73, n° 1, p. 75–78, 1993.
- [24] J. J. Pignatello et G. Chapa, « Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light », *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, vol. 13, n° 3, p. 423–427, 1994.
- [25] O. Abida, M. Kolar, J. Jirkovsky, et G. Mailhot, « Degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution photoinduced by Fe (III)–citrate complex », *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 11, n° 5, p. 794–802, 2012.
- [26] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [27] 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 », *Journal of hazardous materials*, vol. 194, p. 202–208, 2011.
- [28] X. Feng *et al.*, « Photodegradation of parabens by Fe (III)-citrate complexes at circumneutral pH: matrix effect and reaction mechanism », *Science of the Total Environment*, vol. 472, p. 130–136, 2014.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie, la chimie bio-inorganique.

L'importance industrielle réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseurs organométalliques ou de sels ou de complexes solubles de métaux de transition offre les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de conditions des réactions plus douces. De plus, les mécanismes réactionnels peuvent être analysés au moyen des techniques spectroscopiques et cinétiques modernes. Plus de vingt procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de polymérisation des oléfines, de synthèses d'acides, d'aldéhydes et d'alcools. La chimie analytique dispose d'un très grand nombre de méthodes complexométriques pour doser et séparer les ions. Pour une utilisation rationnelle des complexes en chimie analytique, il importe alors de connaître non seulement les constantes de stabilité ionique, mais aussi les constantes « conditionnelles » tenant compte de l'influence de l'acidité de la solution, mais aussi des ions métalliques ou des coordinats parasites [1].

I.2. Définition d'un complexe

Un complexe est une espèce chimique (M_qL_n) dans laquelle on a un cation métallique (M^{n+}) appelé atome central lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L) appelés ligands ou coordinats. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques : comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-}). On appelle indice de coordination le nombre de ligands liés à l'élément central. La liaison entre l'ion central et le ligand est de type atomique et résulte de la mise en commun d'un doublet d'électrons fourni par le ligand disposant d'un doublet non liant, l'ion disposant d'un orbital atomique vide. Un même ligand peut établir plusieurs liaisons avec l'ion central.

I.3. Applications des complexes

I.3.1. En catalyse

Dans les dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans diverses directions comme la synthèse organique, la catalyse, les médicaments ou les matériaux. La catalyse par des métalloenzymes artificielles représente un challenge. Ainsi certaines métalloenzymes catalysent l'oxydation de petites molécules organiques, dans des conditions douces (par activation du dioxygène à température et pression ambiante).

Dans la nature, il y a aussi des complexes métalliques qui interviennent dans les métalloprotéines (fer dans l'hémoglobine, magnésium dans la chlorophylle, cuivre dans l'hémocyanine..). Ces complexes sont un des objets d'étude de la chimie bio-inorganique [2–4]. Les complexes sont également utilisés en catalyse de dépollution dont une étude a montré l'activité catalytique de complexes de fer trans-[(cyclam)Fe(III)Cl₂]BF₄ (≈ 1 mM) en milieu aqueux, dans la dégradation du 2,4,6-trichlorophénol en présence d'eau oxygénée [5]. Les résultats obtenus ont montré que 100 % du chlore est minéralisé et 65 % de carbone se trouve sous forme inorganique, après dix jours de réaction.

I.3.2. En chimie des solutions

Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples :

- Solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré).
- Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré [6].

I.4. Les complexes de métaux dans les eaux naturelles

Dans les milieux aqueux, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques. Les éléments et composés chimiques inorganiques (anions majeurs tel que les carbonates, chlorures et hydroxydes) et organiques (e.g. composé formant la matière organique dissoute) présents dans ces milieux constituent des ligands capables de complexer les ions métalliques.

C'est ce que l'on appelle **complexation inorganique** dans le premier cas et **complexation organique** dans le second [7].

I.4.1. Complexation avec la matière inorganique

Les métaux, en solution aqueuse, subissent un phénomène de solvatation. Ils fixent autour de leurs atomes, plus ou moins fortement, des molécules d'eau. Certains de ces composés ainsi formés peuvent être stables : les liens entre l'ion et les molécules d'eau sont alors de véritables

liaisons chimiques. C'est par exemple le cas de l'hydrate de cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ formé par l'association d'un cation métallique, au centre, et d'un certain nombre d'espèces moléculaires ou ioniques (les ligands).

Les métaux de transition (e. g. Cu, Zn, Ni, Cr, Au, Ag, Fe, Cd, Hg) sont particulièrement susceptibles de former des complexes avec des ligands variés [8]. Parmi les ligands possibles pour les métaux, on trouve les anions suivants : chlorure (Cl^-), bromure (Br^-), cyanure (CN^-), nitrite (NO_2^-), carbonate (CO_3^{2-}), hydroxide (OH^-).

I.4.2 Complexation avec la matière organique

Les métaux peuvent être complexés par les substances composant la MO et plus particulièrement par les sites carboxyliques (groupements contribuant à la majorité des sites de complexation), azotés et sulfurés qui se trouvent dans la matière organique. La capacité totale de fixation des ions métalliques par la MO dans les eaux a été estimée entre 200 et 600 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ [7].

Même si certains métaux sont connus pour se fixer préférentiellement sur certains sites (cas du cuivre avec les groupes carboxyles ou bien le mercure pour les groupements sulfurés), la plupart des éléments entrent en compétition pour l'accès aux sites de complexation de la MO. Une séquence de stabilité des complexes a été établie et l'ordre de stabilité décroissant est le suivant : $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg}$. Certaines études ont par ailleurs montré que les fortes concentrations en certains métaux (Al et Fe) empêchaient en partie des métaux moins présents de se fixer à la matière organique [9].

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.1** schématise les réactions d'association/complexation/adsorption d'un métal vis-à-vis des constituants dissous et particuliers présents dans la colonne d'eau ainsi que les réactions d'échanges avec les sédiments.

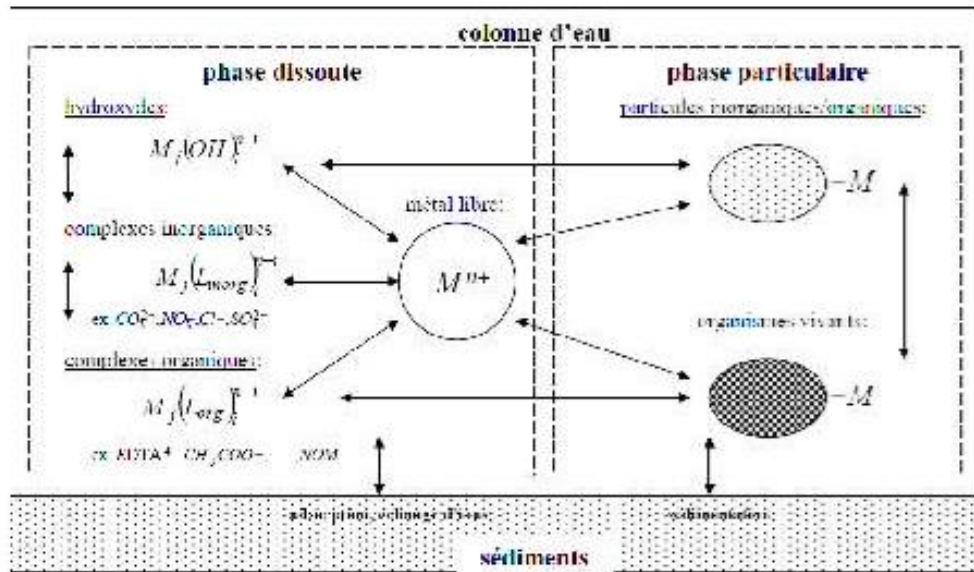


Figure I.1 : Réactions d'échanges du métal M avec les constituants organiques et inorganiques du milieu [10].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement au fer et sa complexation avec les acides carboxyliques dans un premier temps et ensuite d'étudier l'impact de ces complexes formés sur le devenir de polluants organiques lorsqu'ils subissent l'action de la lumière du soleil.

I.5. Le fer

Dans l'environnement, le fer est présent principalement dans les roches ainsi que dans les sols, il se trouve dans les systèmes d'eau en plus faibles quantités (dissous ou en suspension) et dans l'atmosphère sous forme des aérosols.

Dans la phase solide, le fer se trouve généralement sous la forme d'oxydes ou d'oxyhydroxydes. Ces formes d'oxydes de fer et les oxyhydroxydes sont peu solubles dans l'eau en présence de sidérophores, mais comme ils absorbent la lumière visible, ils pourraient subir un processus de photodissolution [11]. Ces minéraux pourraient également être oxydés et solubilisés par des bactéries chimiolithotrophes (*Ferrobacillus*, *Siderocapsa*).

Dans le milieu aquatique, le fer est présent à différentes concentrations: sa concentration peut varier de 0,2 nM dans les eaux de surface des océans à 400 μ M dans les nuages urbains pollués [12,13]. Globalement, le fer dans les milieux naturels (lacs et rivières) est majoritairement sous forme de Fe(III) plutôt que Fe(II). La faculté du Fe(II) à s'oxyder et du Fe(III) à se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la chimie et la biologie de l'eau.

I.5.1. Spéciation chimique du fer

La spéciation d'un élément chimique correspond à sa répartition entre les différentes espèces physico-chimiques. Autrement dit, définir la spéciation du fer revient à identifier les différentes espèces présentes.

Pour appréhender la spéciation chimique de ce métal, deux approches sont utilisées : l'approche redox et l'approche aqueuse /organique/inorganique.

▪ Spéciation redox

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

- ▲ Fe^{2+} (l'ion Fe(II), anciennement appelé ferreux).
- ▲ Fe^{3+} (l'ion Fe(III), anciennement appelé ferrique).

▪ Spéciation organique-inorganique

Le fer possède aussi une spéciation organique-inorganique. En solution aqueuse, le fer ferrique se présente sous forme de complexes aqueux par des ligands H_2O ou HO^- et sous forme de complexes organiques par des ligands carboxylates [14] phénolate [15], inorganiques tels que les ions chlorure [16]. Il est également impliqué dans les réactions d'oxydoréduction avec de nombreux métaux comme le chrome ou le cuivre [17].

I.6. Les complexes de Fe(III) en solution aqueuse

I.6.1 Les complexes aqueux de Fe(III)

Le Fe(III) de nature inorganique se trouve sous forme de sels de nitrate, perchlorate, chlorure ou de sulfate. Parmi les espèces de fer solubles dans l'eau, on retrouve les complexes aqueux suivants : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ et éventuellement $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ selon le pH et la concentration.

En solution aqueuse, les ions du Fe(III) sont hydratés par 6 molécules d'eau formant un octaèdre régulier. Cet octaèdre constitue la sphère interne de coordination ou d'hydratation [18].

I.6.2 Les complexes organiques de Fe(III)

Le fer forme facilement des complexes avec divers ligands. Le groupe carboxylate est l'un des groupes fonctionnels les plus communs des composés organiques dissous présents dans les eaux [19]. Les (poly)carboxylates sont connus pour former de forts complexes avec le Fe(III). Les complexes de fer avec des acides organiques carboxyliques tels que l'acide oxalique, malonique ou citrique sont habituellement très stables en dessous du pH neutre et peuvent améliorer la dissolution de fer dans l'eau naturelle par des processus photochimiques.

Ainsi dans la littérature, de nombreuses études ont été rapportées concernant la formation des complexes métal-acides amino(poly)carboxyliques [20] et plus particulièrement la complexation avec le fer [21].

I.6.3. Propriétés spectrales des complexes de Fe(III)

Le vieillissement d'une solution de Fe(III) à l'obscurité et à température ambiante s'accompagne d'un changement de couleur. La solution, initialement incolore, devient rapidement jaune puis évolue lentement vers l'orange foncé. Ceci témoigne des différences d'absorption des espèces formées par hydrolyse et par polymérisation.

Les complexes aqueux de Fe(III) ont des propriétés d'absorption UV-Visible différentes, résultant de leurs différences structurales. Le spectre d'absorption UV-Visible dépend donc de la présence et de la proportion de chaque espèce en solution (**Figure I.2**).

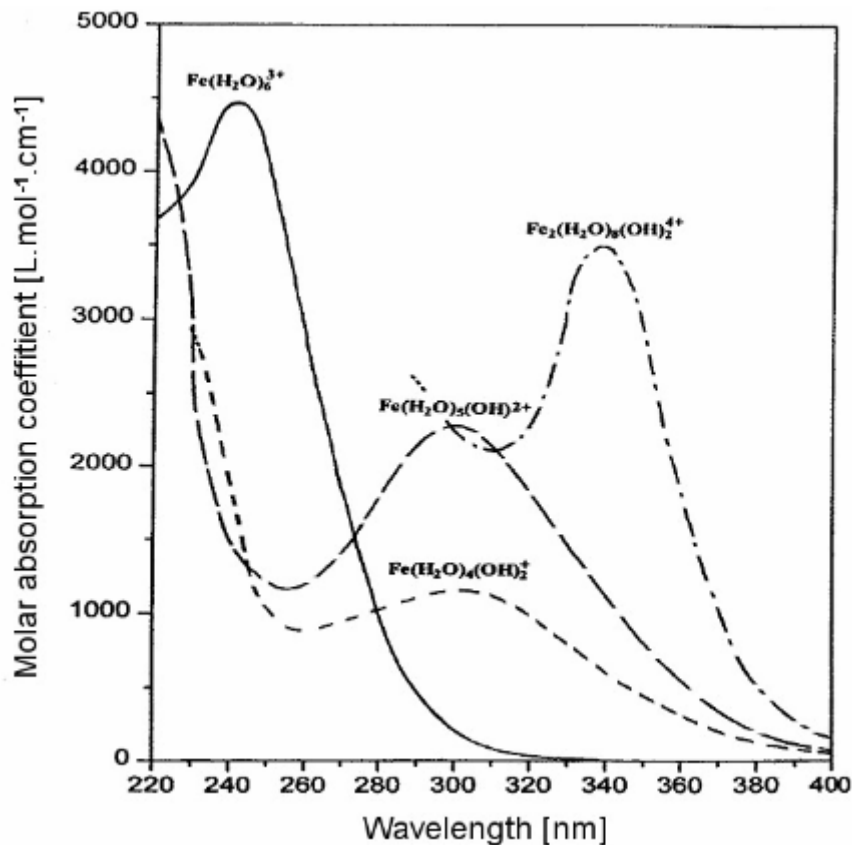


Figure I.2 : Spectre d'absorption UV-Visible des complexes aqueux de Fe(III) [22].

En ce qui concerne les complexes du Fe(III) formés avec les ligands organiques, **C.F. Timberlake** [23] a comparé les complexes de Fe(III) dans un excès d'un acide carboxylique, les spectres sont représentés sur la **figure I.3**.

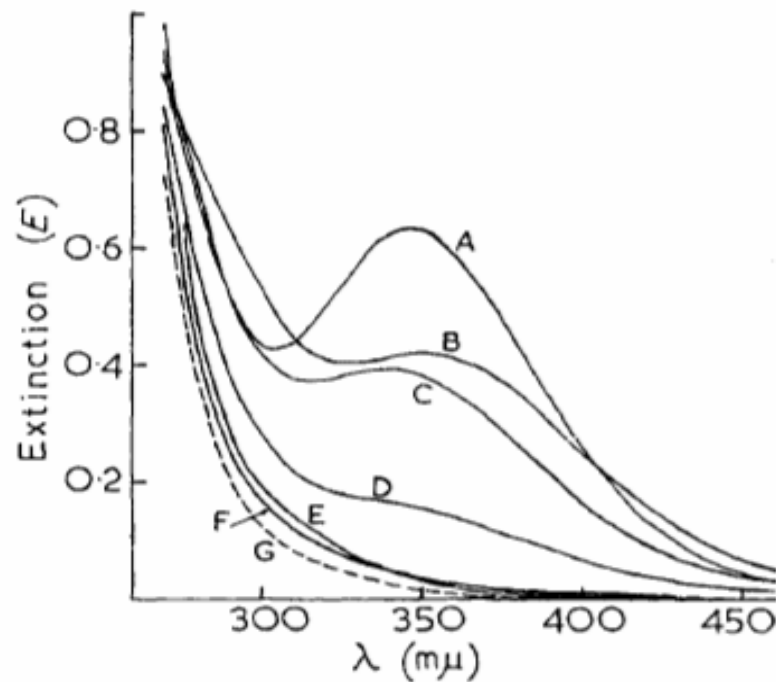


Figure I.3 : Spectres UV-Visible des mélanges de perchlorate de Fe(III) et acide (poly)carboxylique à pH = 1,51; A : acide tartrique , B : acide citrique, C : acide malique, D : acide lactique a, E :acide tricarballylique, F : acide succinique , G : sans acide organique ; [acide organique] = 0,01 M, [Fe(III)] = $4,24 \times 10^{-4}$ M; mμ est égal à nm, extinction (*E*) se réfère à l'absorbance.

L'existence d'un complexe formé avec un acide (poly)carboxylique a été indiquée par un changement spectral, dont un pic ou un épaulement près de 350 nm est apparu en présence d'acide tartrique, citrique, malique et lactique. Comme les complexes absorbent dans le visible, ils pourraient être photoexcité par la lumière solaire impliquant un transfert de charge entre le ligand et le métal. Les spectres correspondant aux autres acides (tricarboxyliques et succiniques) indiquent très faible ou presque aucune complexation.

I.6.4 Spéciation des complexes organiques de Fe(III)

D'une manière générale, chaque complexe formé avec des ligands organique présente des propriétés d'absorption de la lumière différentes à des pH variables en fonction de la spéciation du complexe obtenue. Le degré de complexation organique du Fe(III) dépend du pH, de la concentration et des propriétés de l'acide organique considéré à proximité des groupements hydroxyles [24]. En présence d'un excès du ligand, plus de complexes se forment. **H.B. Abrahamson et al.** [25] ont proposé l'existence d'un complexe dimère de citrate ferrique photoactif, formé à pH supérieur à 2,0, et d'un monomère photo-inactif, présent entre pH 0,5 et 3,0.

D'après les résultats obtenus par **E.M. Rodrigez et al** [26], 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 OH dans leur molécule (hydroxyle ou carboxyle) en position α par rapport à un groupe COOH (le cas de l'acide oxalique, citrique, malique et tartrique) forment des complexes ferricarboxylate qui absorbent dans le domaine UVA.
2. Les acides carboxyliques avec un groupe OH dans la position β par rapport à COOH (cas de l'acide malonique) forme des complexes ferricarboxylate qui n'absorbent pas dans le domaine UVA.
3. Les acides carboxyliques qui ne respectent pas les deux conditions 1 ou 2 ne forment pas des complexes ferricarboxylate (cas de maleique, muconique et acides succiniques).

I.6.4.1. Réactions de complexation avec les ligands carboxyliques

La connaissance de la nature du ligand joue un rôle important dans la connaissance du comportement réactionnel lors de la formation du complexe en termes de constante de stabilité, de spéciation ainsi qu'en termes de réactivité, qui dans notre cas, se focalise sur la photoréactivité en lumière naturelle et simulée. Comme les acides carboxyliques prédominent dans l'environnement, une attention particulière leur a été donnée.

Les acides carboxyliques ont reçu une attention considérable en tant que l'un des composés organiques présents généralement sous forme dissous dans l'environnement naturel [27,19]. Ils sont impliqués dans de nombreux processus du sol incluant la mobilisation et l'absorption de nutriments par les plantes et les microorganismes, la détoxification des métaux par les plantes ou la dissolution des minéraux du sol. Ils ont été trouvés dans l'eau de pluie [28–31] dans la neige [32], sur les particules aérosols [33–35] et dans la phase gazeuse [36–38]. Leurs concentrations peuvent atteindre plusieurs milligrammes par litre de solution.

Il existe deux types de complexes organiques de Fe(III): les complexes acides (poly)carboxylates de Fe(III) et les complexes acides amino(poly)carboxylates de Fe(III). Ces complexes peuvent être classés selon la structure de la chaîne latérale de l'acide : aliphatique ou aromatique

Dans cette thèse nous citons quelques exemples.

I.6.4.2. Complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aliphatique

▪ **Complexe Fe(III)Malonate (Fe(III)Mal)**

B. Dekkiche et al. [39] ont trouvé que l'acide malonique (HOOC-CH₂-COOH) en tant que ligand chélatant est capable de former un complexe avec le Fe(III) en utilisant la méthode de saturation. Ce complexe se forme avec une stœchiométrie de 2: 1 et la valeur de la constante de stabilité est égale à $1,34 \times 10^{13}$ à pH = 2,8. Le pKa du complexe formé est estimé à 5,9. D'après les travaux réalisés par les auteurs, le complexe Fe(III)Mal est thermiquement stable et n'absorbe pas dans la région du visible .

Z. Wang et al. [40] ont également montré que l'acide malonique peut former des complexes mono-, di-, et tri-malonate avec Fe(III) avec les coefficients stœchiométriques et les constantes de formation illustrés dans le **tableau I.1** suivant :

Tableau I.1 : Coefficients stœchiométriques des différentes formes du complexe de Fe(III)Mal en solution en fonction du pH et leur constantes de formation [41].

Les espèces	Les composants			
	Fe ³⁺	Mal ²⁻	Constante d'équilibre log ₁₀ β	pH
Fe(Mal) ⁺	1	1	7,5	pH < 2
Fe(Mal) ₂ ⁻	1	2	13,3	2 < pH < 3,5
Fe(Mal) ₃ ³⁻	1	3	16,9	4 < pH < 5

La **figure I.4** montre la spéciation du Fe(III) en fonction de concentration totale de malonate ([Mal]_T) à pH 3,0. Les concentrations de tous les complexes de Fe(III) hexa-aqua et hydroxylé ont considérablement diminué avec l'augmentation de [Mal]_T. Les deux formes Fe(III)-Mal⁺ et Fe(III)-(Mal)₂⁻ sont les principales espèces prédominantes à pH 3,0 alors que la forme Fe(III)-(Mal)₃³⁻ semble être négligeable dans les conditions expérimentales actuelles.

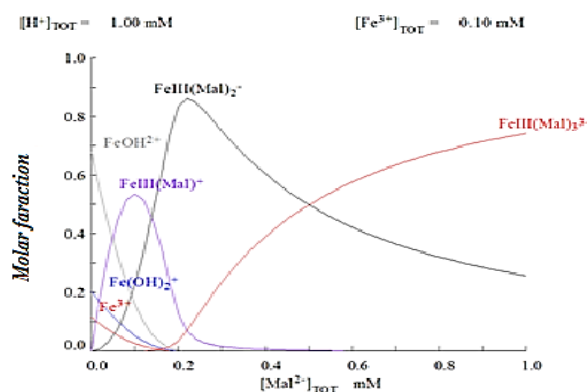
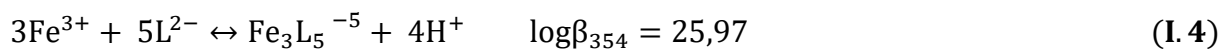
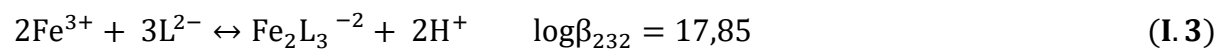
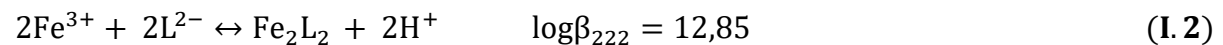
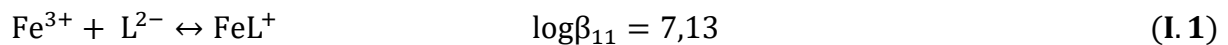


Figure I.4 : Spéciation de 100 µM du Fe(III) dans les solutions aqueuses avec la concentration totale de malonate ([Mal]_T) entre 10 et 1000 µM; pH 3,0 [42].

▪ **Complexe Fe(III)Malate**

L'acide malique est très répandu dans le règne végétal . Il s'est révélé être un ligand important pour la complexation de Fe(III) dans l'eau de mer, ce qui entraîne la solubilisation du fer et, par conséquent, sa biodisponibilité. **B. Dekkiche et al.** [39] ont prouvé que le Fe(III) forme un complexe stable avec l'acide malique (HOOC-CH₂-CHOH-COOH). La méthode de saturation a permis d'évaluer la stœchiométrie du Fe(III)Malate et la constante de stabilité (2: 1 et 7,07×10²⁰ respectivement) à pH= 3. La valeur de pKa est de 3,5. Le complexe Fe(III)Malate présente une forte absorbance dans le domaine du visible qui affecte son comportement photochimique.

La spéciation du complexe Fe(III)Malate dépend de la concentration du Fe(III) et de l'acide malique, **C.F. Timberlake** [23] ont montré que dans la gamme de la concentration du [Fe(III)]= 5×10⁻⁴ M et [acide] = 0,01 M, des complexes polynucléaires (dimères et trimères) de Fe(III) ont été détectés. Les espèces formées et leurs constantes de stabilité sont illustrées dans les équations suivantes **(I.1-I.4)** :



Par contre pour des concentrations de Fe(III) inférieures à celles de **C.F. Timberlake** [23] ([Fe(III)]= 4×10⁻⁵ M), **P. Vucosav et al.** [43] ont trouvé que seulement les monomères sont formés avec des constantes de stabilité récapitulées dans le **tableau I.2** suivant :

Tableau I.2 : Constante de stabilité des différentes formes du complexe de Fe(III)Malate.

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

▪ **Complexe Fe(III)Saccharate (Fe(III)Sac)**

G. Subramanian et al. [44] ont trouvé que l'acide saccharique (ou acide glucarique (HOOC-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COOH)) a une forte capacité de s'assembler avec le Fe(III) pour former un complexe de Fe(III)Sac et d'après **J.G. Velasco et al.** [45], la complexation a été accomplie par coordination de Fe(III) avec le groupe carboxyle de l'acide saccharique avec une constante de stabilité log β= 24,47.

Le pKa du complexe Fe(III)Sac a été évalué à 3,9 à partir de la titration base-acide. Ce complexe est thermiquement stable et présente une forte absorption dans la région UV [44].

- **Complexe Fe(III)Pyruvate (Fe(III)Pyr)**

D'après **C. Zhang et al.** [46], l'acide pyruvique ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$) a le rôle de chélater le Fe(III) et former un complexe stable avec un rapport molaire 1/3. Le pKa du complexe Fe(III)Pyr est de 3,6. L'étude thermique de ce complexe à $\text{pH} = 3,0$ confirme sa stabilité dans les conditions opératoires. Les travaux réalisés ont dévoilé que le pH influe sur la stabilité du complexe et sur sa spéciation comme il est illustré dans le **tableau I.3** suivant :

Tableau I.3 : Différentes formes du complexe Fe(III)Pyr en fonction du pH.

Complexe	pH
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{pH} < 2,0$
Fe(III)-Pyr	$2,5 < \text{pH} < 5,0$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$5,0 < \text{pH} < 6,0$
Précipitation de Fe (III)	$\text{pH} > 7,0$

- **Complexe Fe(III)Tartrate (Fe(III)Tar)**

L. Wang et al. [47] ont démontré que les ions de Fe(III) peuvent former un complexe avec l'acide dicarboxylique (tartrique D ou L($\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$)) avec une stœchiométrie de 1 :2 différente à celle trouvée par d'autres études (1:1 ou 2:2) (**Figure I.5**). Cette différence peut être attribuer aux conditions expérimentales.

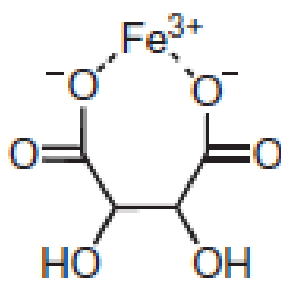


Figure I.5 : Structure du complexe Fe(III)Tar.

La **figure I.6** suivante montre la distribution des différentes formes du complexe Fe(III)Tar en fonction du pH étudiée par **L. Clarizia et al.** [48].

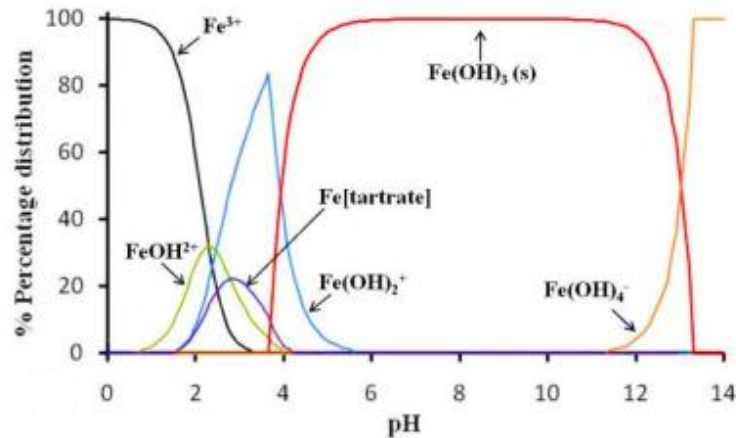


Figure I.6 : Distribution du complexe de Fe(III)Tar obtenue à partir du logiciel MINEQL⁺ (10^{-5} M de Fe(III) et 10^{-5} M de Tar) en fonction du pH à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Le pH est un paramètre important pour la stabilité de ce complexe et sa spéciation. En effet, à un pH inférieur ($<3,0$), un phénomène de décomplexation peut avoir lieu ($\text{pK}_a = 2,7$) [47].

▪ **Complexe Fe(III)Oxalate (Fe(III)Ox)**

N. Seraghi *et al.* [49] ont trouvé que la complexation entre le Fe(III) et l'acide oxalique (HOOC-COOH) est caractérisée par une stœchiométrie de 1 :1, alors que la constante de stabilité vaut $\text{Log } \beta = 9,46$ et $\text{pK}_a 6,33$. Le complexe Fe(III)Ox montre une bonne stabilité à l'obscurité et à température ambiante. La spéciation de ce complexe énonce plusieurs espèces en fonction du pH [50]. L'espèce forme $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ est majoritaire dans un milieu très acide ($< 3,0$), cependant dans la gamme de pH comprise entre 3,0 et 5,0 deux formes prédominantes coexistent $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. En revanche, lorsque le pH augmente entre 5,0 et 6,0, la forme Fe_2O_3 a été proposée comme le montre la **figure I.7**.

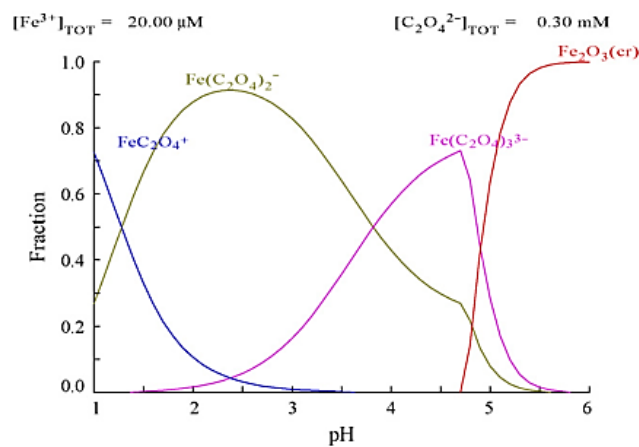


Figure I.7 : Fraction des espèces de Fe(III)Ox calculée par MEDUSA en fonction du pH de ($[\text{Fe(III)}]_{\text{tot}}=20 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot}}= 300 \text{ M}$); MEDUSA :programme de calcul des équilibres chimiques.

Dans le système ferrioxalate, les ions ferrioxalates deviennent dominants avec l'augmentation logarithmique des concentrations de $C_2O_4^{2-}$ comme il est illustré dans la **figure I.8**.

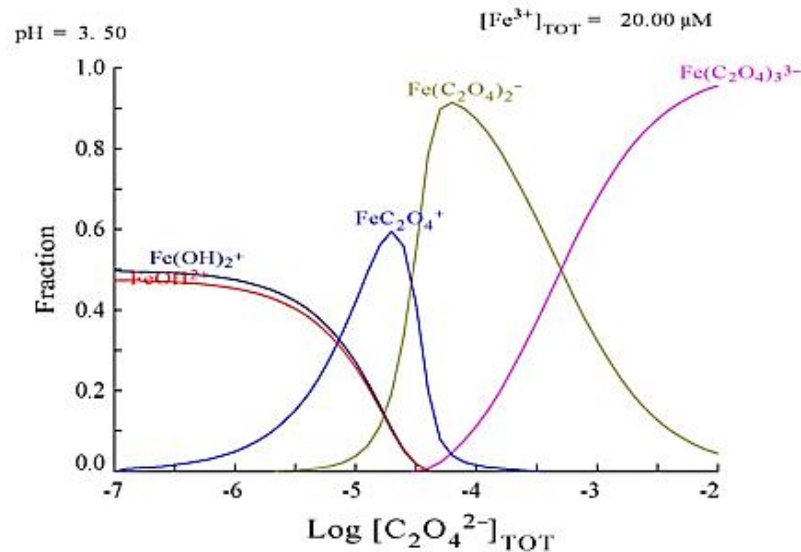


Figure I.8 : Spéciation du complexe Fe(III)Ox calculé par MEDUSA en fonction du $\log [C_2O_4^{2-}]_{TOT}$ dans les conditions suivantes: $[Fe^{3+}]_{tot} = 20 \text{ M}$; pH 3,5 [50].

▪ **Complexe Fe(III)Citrate (Fe(III)Cit)**

L'acide citrique ($C(OH)(COOH)(CH_2OOH)_2$) est un composé naturel présent dans les plantes et les sols. Il est utilisé comme un agent réducteur dans les systèmes photolytiques et photocatalytiques. Cet acide forme un complexe mononucléaire bidenté, $[Fe(III)(OH)_2Cit]^{2-}$ avec le fer ferrique impliquant deux groupement COOH. Cependant avec le fer ferreux un complexe tridenté $[Fe(II)Cit]^-$ est formé engageant deux groupement COOH et un groupe OH. Mais, certaines études ont également indiqué que le complexe tridenté $[Fe(III)Cit]$ est formé à $pH < 3$ [23] et le complexe dimère bidenté est formé à pH neutre [51].

En effet, la résonance magnétique nucléaire du Fe(II)Cit a confirmé la formation d'un complexe tridenté impliquant le groupe hydroxyle [52].

Le Fe (III) est facilement complexé par l'acide citrique; contrairement au Fe(II) qui donne des complexes beaucoup moins stables [53,54].

Il est intéressant de noter qu'en présence d'oxygène, le complexe Fe(II)Cit subit une oxydation et une hydrolyse conduisant ainsi à la formation de complexe Fe(III)Cit. Les intermédiaires impliqués dans la conversion du Fe(II)Cit sont présentés dans la **figure I.9**.

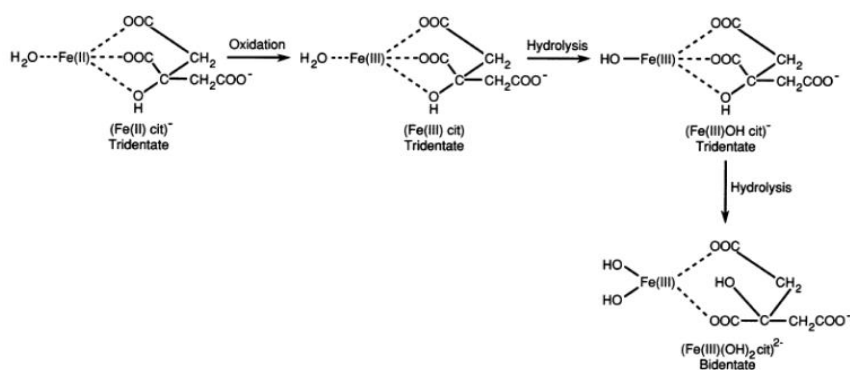


Figure I.9 : Oxydation et hydrolyse du complexe tridenté Fe(II)Cit et du complexe bidenté de Fe(III)Cit.

Malgré de nombreuses études, la structure et la stœchiométrie du complexe Fe(III)Cit dans les milieux aqueux n'ont pas été encore complètement clarifiées. Parmi les premières tentatives, **M. Bobtelsky et al.** [55] ont proposé une structure correspondant à un ratio de Fe(III) /ACit (2/3) pour les solutions contenant de citrate trisodique en excès. Alors que pour des solutions contenant un excès de sulfate de Fe(III), le rapport, Fe(III) /ACit s'est inversé 3/2.

O.E. Lanford et al. [56] ont utilisé la méthode des variations continues [57] où le rapport Fe(III)/ACit 1/1 a été préconisé pour les solutions équimolaires en nitrate de Fe(III) et ACit. Une formule du complexe FeHCit^+ a été proposée pour un pH voisin de 1. Le même rapport a été également obtenu à pH égal à 3 comme le confirme **R.C. Warner et al.** [58].

R. E. Hamm et al. [53] ont effectué un titrage du pH d'un mélange de perchlorate de Fe(III) et ACit dont la stœchiométrie est de 1:1. Cinq complexes dont les constantes de formation sont indiquées dans le **tableau I.4** sont proposés et qui diffèrent par les sites de protonation.

Tableau I.4 : Constantes de formation des différentes formes du complexe de Fe(III)Cit en solution à T=25 °C à force ionique égale à 1.

Forme du complexe	pH	Constante de formation du complexe (K)
FeHCit^+	pH < 2	$2,0 \times 10^6$ [53]
FeCit	$2 < \text{pH} < 3$	$7,0 \times 10^{11}$ [53]
FeOHCit^-	$4 < \text{pH} < 6$	$2,5 \times 10^9$ [53]
$\text{Fe(OH)}_2 \text{Cit}^{2-}$	dans le milieu très basique	$8,0 \times 10^1$ [53]
FeH(Cit)_2^+	-	$2,0 \times 10^8$ [59]

C.F. Timberlake [23] a calculé la constante de complexation du complexe Fe(III)Cit dans l'intervalle de pH [2 , 3] où sa valeur ($K = 2,5 \times 10^{11}$) reste inférieure à celle trouvée par **R.E. Hamm et al.** [53]. Un dimère binucléaire du complexe Fe_2Cit_2 a été également proposé à pH inférieur à 3 ($\log \beta = 22,17$).

H.B. Abrahamson et al. [25] ont suggéré l'existence du complexe binucléaire plutôt que mononucléaires, tandis **N. Quici et al.** [60] ont suggéré un complexe mononucléaire, en s'appuyant sur le travail de **T.B. Field et al.** [61].

D. Nansheng et al. [62] a observé une précipitation du complexe du Fe(III)Cit supérieur à pH 10.

Selon **T.B. Field et W. Stumm** [61,63], les espèces principales de Fe(III)Cit dépendent également du pH comprennent FeCit, FeHCit⁺, FeOHCit⁻ et Fe₂(OH)₂(Cit)₂²⁻ comme il est illustré dans la **figure I.10**.

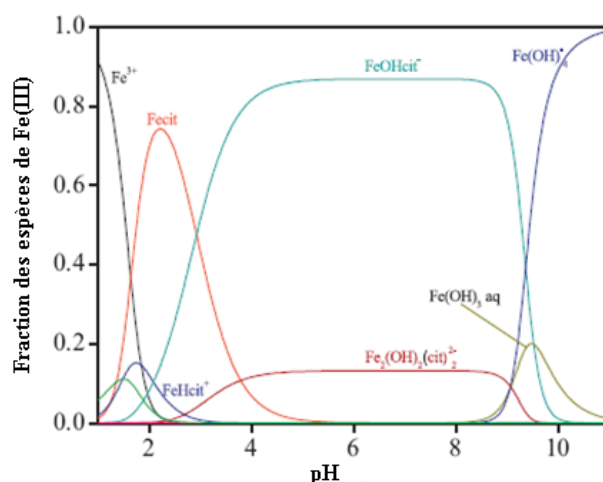


Figure I.10 : Fraction des espèces de Fe(III) basée sur les constantes de stabilité de Fe(III)Cit et les espèces de Fe(III)hydroxo en fonction du pH ($[Fe(III)]_0/[cit]_0 = 10/150$).

I.6.4.3. Complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aromatique

- **Complexe Fe(III)Salicylate et ses dérivés (Fe(III)SAD)**

I.P. Pozdnyakov et al. [64] ont montré que les ions de Fe(III) peuvent former des complexes avec l'acide salicylique (AS) et ses dérivés : acide 5-sulfosalicylique (A5SS), acide 4-hydroxysalicylique (A4HS) et l'acide 6-hydroxysalicylique (A6HS), à pH acide (< 4) avec une stœchiométrie de 1:1. Les coefficients d'absorption et les constantes de stabilité de ces complexes sont récapitulés dans le **tableau I.5** suivant :

Tableau I.5 : Caractéristiques spectrales des complexes Fe(III)SAD et constantes de stabilité correspondantes [64].

Complexe	$\lambda_{Fe-L}(nm)$	$\epsilon_{Fe-L}(M^{-1}cm^{-1})$	Log β
Fe(III)AS	525	1600, 1500	16,4
Fe(III)A5SS	505	1700, 1800	14,6
Fe(III)A4HS	520	1400	12,5 ; 13,2
Fe(III)A6HS	560	1500	16,1 ; 16,2

Les complexes Fe(III) avec AS et A5SS ont montré une bonne stabilité thermique, mais les autres complexes se sont décomposés lentement dans l'obscurité avec un taux de conversion de 9-33% après 190 h.

I.6.4.4. Complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aliphatique

Les acides amino(poly)carboxyliques sont des produits synthétiques qui peuvent contenir plusieurs groupes carboxylates liés à un ou plusieurs atomes d'azote comme l'acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide iminodiacétique (IDA) ...

Ces acides sont très largement utilisés dans l'industrie des détergents, la photographie, l'industrie pharmaceutique, l'industrie du textile. Par conséquent, plusieurs auteurs ont montré la présence de ces acides amino(poly)carboxyliques (EDTA, NTA et IDA) dans les effluents domestiques ou industriels. Cette famille de composés chimiques constitue une source de pollution dont les effets sur le compartiment aquatique peuvent être très dommageables [65].

Les acides aminés(poly)carboxyliques n'absorbent pas dans la région visible, et ne subissent pas la dégradation par la lumière solaire dans l'environnement. Par conséquent, ces acides constituent une source de pollution pour l'environnement aquatique [66]. La voie possible d'élimination des acides aminés(poly)carboxyliques est basée sur leur capacité de complexation métallique. Ces complexes vont absorber la lumière solaire et subir ensuite le processus photoredox [67,68].

- **Complexe Fe(III)Aspartate (Fe(III)Asp)**

D'après **D. Perrin** [69] l'acide aspartique ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$) forme un complexe très stable avec le Fe(III) avec une stoechiométrie de 1: 1 et une constante de stabilité $\log \beta$ égale à 11,4. L'étude de la complexation en utilisant la voltamétrie à onde carrée a révélé une formation de différents complexes Fe(III)Asp en fonction du pH de la solution [70]. Les travaux réalisés par **A. Marion et al.** [71] ont également prédit différentes formes du complexe Fe(III)Asp avec des constantes de stabilité rapportées dans le **tableau I.6** suivant :

Tableau I.6 : Constantes de stabilité du complexe de Fe(III)Asp dans l'eau calculées par le logiciel HYSS2009.

Espèce	Asp ⁻	Hasp	H ₂ Asp ⁺	FeAsp ⁺	FeAsp(OH)	Fe-Asp ²⁻	Fe-Asp ⁺	Fe-Asp ⁺²	Fe(OH) ²⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₄ ⁻
Log β	9.8 (pKa)	1.7	15.8	13.16	27.77	17.62	4.46	15.87	-2.563	-6.2	-12.33	-21.88

D'après la **figure I.11** représentant les différentes formes du complexe de fer en fonction du pH, en considérant une concentration de 100 μM de Fe(III) en présence d'acide aspartique dans une gamme de 50 et 300 μM , deux formes principales du complexe ont été proposées à savoir : Fe(III)HAsp⁺² et Fe(III)Asp⁺ dont la stoechiométrie est de 1: 1.

La complexation a eu lieu entre le Fe(III) et l'aspartate monoanion (HL⁻) ainsi qu'avec l'aspartate dianion (L⁻²). Ce dernier se forme à pH élevé où L⁻² est l'espèce prédominante (pKa de l'acide =3,8) [72]. En présence d'aspartate à concentration supérieure à celle de Fe(III), Fe(III)Asp⁺ est l'espèce prédominante dans la solution à pH 3,7 (pH naturel). Cependant, avec un rapport molaire de 1: 1, l'ion ferrique est partiellement présent sous forme d'un aquacomplexe (Fe(OH)²⁺ et Fe(OH)₂⁺). En augmentant la concentration d'aspartate (rapport 1/2), environ de 92 % de fer est présent sous forme de Fe(III)Asp⁺ et il n'y a plus du Fe(II) aquacomplexe. De plus, aucune différence significative dans la spéciation du fer ne peut être appréciée avec un rapport plus élevé (1/3).

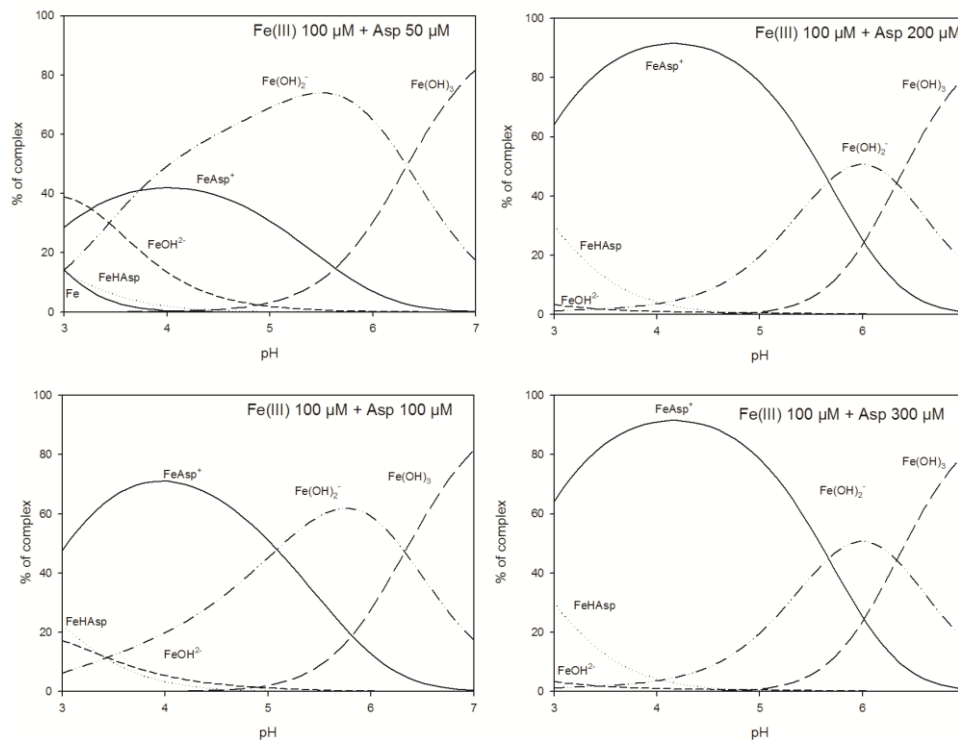


Figure I.11 : Spéciation du complexe Fe(III)Asp calculée par le logiciel Hyperquad Simulation and Speciation (HYSS2009) et constante de stabilité du complexe dans la littérature en fonction de la concentration en aspartate [71].

▪ **Complexe Fe(III)Nitrilotriacétate (Fe(III)NTA)**

L'acide nitrilotriacétique (NTA) forme principalement un complexe de stoechiométrie 1: 1 avec le Fe(III), comme il est décrit par **S.L. Andrianirinaharivelo et al** [65]. Le complexe

Fe(III)NTA est extrêmement stable en solution aqueuse et existe sous deux formes différentes, en fonction du pH. L'équilibre protolytique est établi entre les deux formes avec un $pK_a = 5,5$ (**Figure I.12**). Dans les milieux neutres, la forme monohydroxylée prédomine.

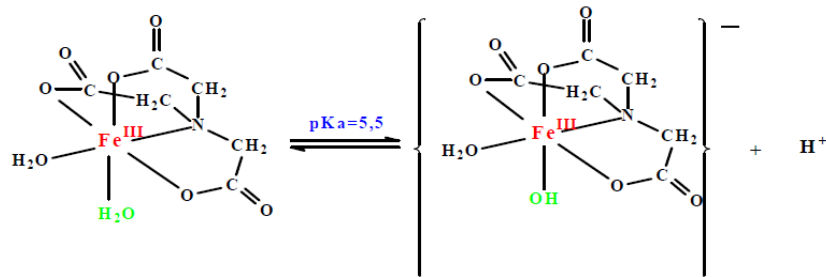


Figure I.12 : Structure du complexe Fe(III)NTA.

Les différentes espèces du complexe de Fe(III)NTA sont représentées dans la **figure I.13**.

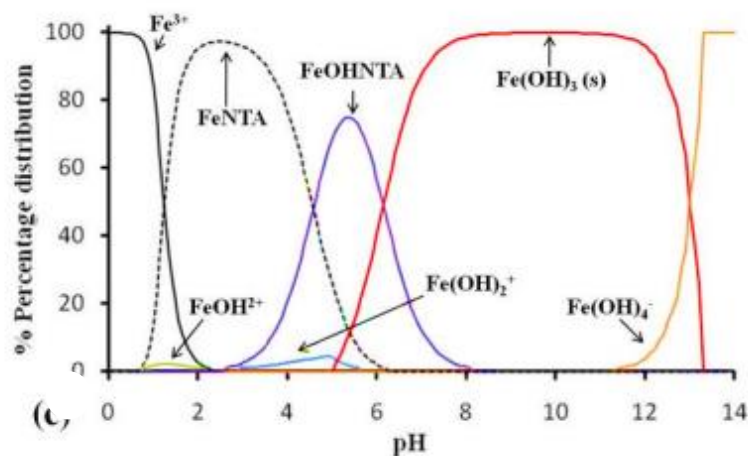


Figure I.13 : Diagrammes de spéciation du complexe Fe(III)NTA (10^{-5} M de Fe (III) et 10^{-5} M de NTA) calculé par le logiciel MINEQL⁺ en fonction du pH à $T = 25$ °C [48].

▪ **Complexe Fe(III)Ethylène diamine tétraacétate (Fe(III)EDTA)**

L'EDTA est très persistant dans l'environnement en raison de sa faible biodégradabilité [73]. Sa demi-vie est estimée de 6 mois [74] ; ce qui peut créer des risques environnementaux [75]. La recherche d'agent chélatant respectueux de l'environnement devient la voie possible pour éliminer cette source de pollution.

La complexation entre le Fe(III) et l'EDTA illustré dans la **figure I.14** a lieu avec un rapport de 1/1 [76].

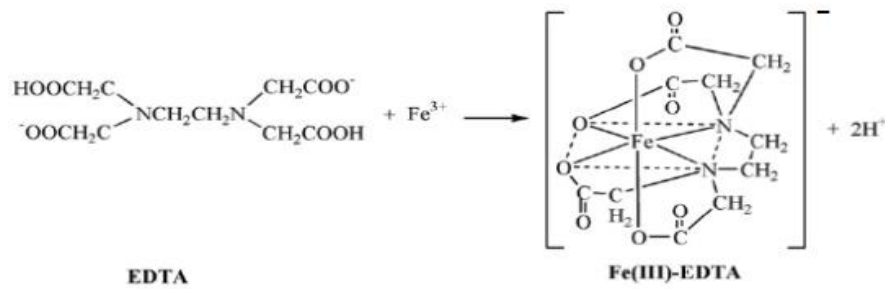


Figure I.14 : Structures de l'EDTA et du complexe Fe(III)EDTA

Les différentes espèces du complexe de Fe(III)EDTA dépendent du pH. Dans le domaine de pH compris entre 4,0 et 8,0, Fe(III)EDTA^- et $\text{Fe(III)(OH)EDTA}^{2-}$ représentent 100% de l'EDTA mis en solution [77] (**Figure I.15**).

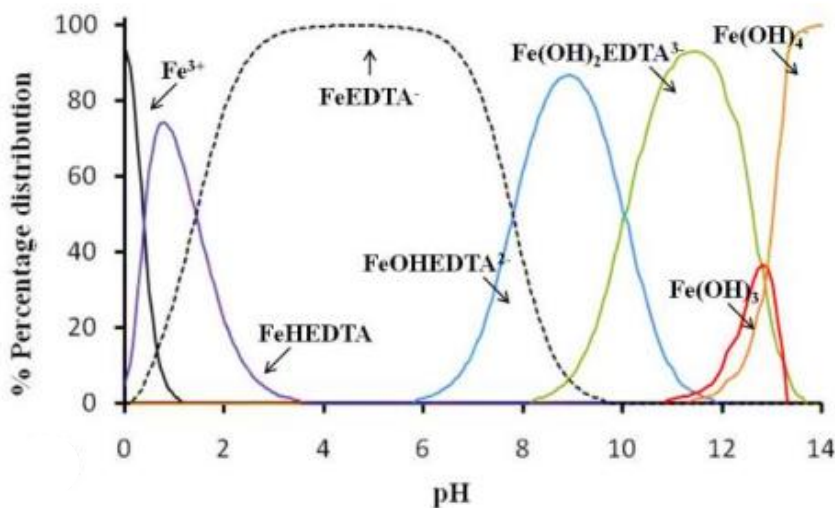


Figure I.15 : Diagrammes de spéciation du complexe Fe(III)EDTA (10^{-5} M de Fe(III) et 10^{-5} M d'EDTA) calculé par le logiciel MINEQL⁺ en fonction du pH à T = 25 ° C [48].

Le **tableau I.7** regroupe les différentes réactions de formation de complexe Fe(III)EDTA ainsi que leurs constantes de stabilité.

Tableau I.7 : Constantes de stabilité des différentes formes du complexe Fe(III)EDTA

Réaction de formation	Constante de stabilité log β
$\text{EDTA}^{-4} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{HEDTA}^{-3}$	9,52
$\text{HEDTA}^{-3} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_2\text{EDTA}^{-2}$	6,13
$\text{H}_2\text{EDTA}^{-2} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_3\text{EDTA}^{-}$	2,69
$\text{H}_3\text{EDTA}^{-} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_4\text{EDTA}$	2,00
$\text{H}_4\text{EDTA} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_5\text{EDTA}^{+}$	1,50
$\text{H}_5\text{EDTA}^{+} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_6\text{EDTA}^{+2}$	0,00
$\text{EDTA}^{-4} + \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}^{-}$	25,10
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}^{-} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{HEDTA}$	1,30
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{EDTA}^{-2} + \text{H}^{+}$	17,71
$2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{EDTA}^{-2} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2\text{EDTA}_2^{-4}$	38,22
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{EDTA}^{-2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2\text{EDTA}^{-3} + 2\text{H}^{+}$	4,26

▪ **Complexe Fe(III)Ethylène diamine -N,N'-disuccinate (Fe(III)EDDS)**

L'acide Ethylène Diamine -N,N'-disuccinique (EDDS) est un acide amino(poly)carboxylique naturel et un isomère de l'EDTA, qui a une forte capacité de complexation avec les métaux semblable à celle de l'EDTA. Il peut séquestrer les ions ferriques et former un complexe stable avec un rapport de 1/1 dont la constante de stabilité est de 22,0 (voir la **figure I.16**)[78].

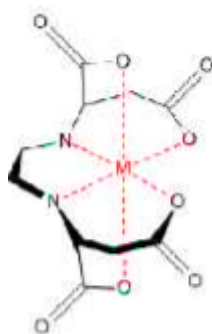


Figure I.16 : Structure de complexe Fe(III)EDDS.

Les résultats expérimentaux ont montré que le complexe Fe(III)EDDS peut rester stable à l'obscurité et à température ambiante d'au moins 10 jours et le coefficient d'absorption molaire est égal à $6530 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 239 nm [78].

Les constantes de stabilité correspondant aux complexes de Fe(III)EDDS en solution aqueuse de NaCl 0,1 M à 25°C sont reportées dans le **tableau I.8** [79].

Tableau I.8 : Constantes de stabilité du complexe Fe(III)EDDS dans une solution aqueuse (NaCl 0,1 M à 25 C°).

Réaction	Log β [S,S]-EDDS
$\text{Fe}^{3+} + \text{L}^{4-} \longrightarrow \text{FeL}^-$	$20,6 \pm 0,2$
$\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{FeL}^-$	$7,9 \pm 0,1$
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}^{3-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})\text{L}^{2-}$	$9,9 \pm 0,1$

L. Clarizia, et al. [48] ont étudié la distribution du complexe Fe(III)EDDS dans une solution de 10^{-5} M de Fe(III) et 10^{-5} M d'EDDS comme il est montré dans la **figure I.17** suivante :

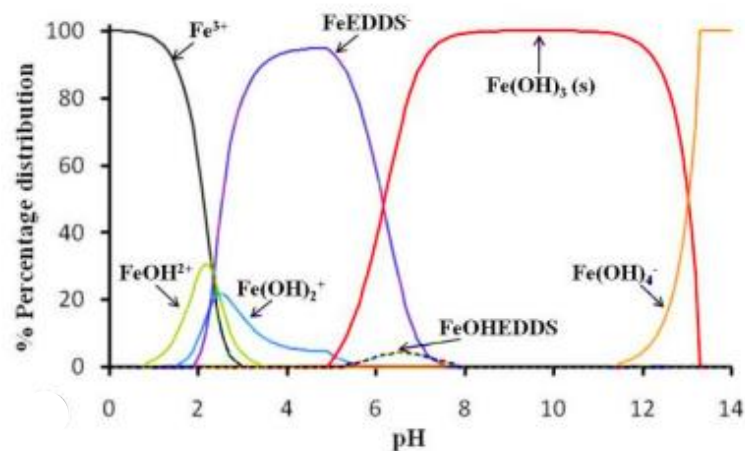


Figure I.17 : Répartition du complexe Fe(III)EDDS obtenue à partir du logiciel MINEQL⁺ en fonction du pH à T = 25 ° C.

I.6.4.5. Complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aromatique

Ce classement désigne des ligands ayant le rôle de chélater le Fe(III) comprenant un ou plusieurs groupes carboxylates liés à un ou plusieurs atomes d'azote dont les atomes forment des structures cycliques.

- **Complexe Fe(III)Benzoate et ses dérivés (Fe(III)ABS)**

D.Nichela et al. [80] ont montré que les composés hydroxylés et/ou nitrés dérivés de l'acide benzoïque complexent le Fe(III) à l'exception d'acide 4-hydroxy-3-nitrobenzoïque (A4H3NB). Les dérivés acide 2-hydroxybenzoïque (A2HB) et acide 2,4-dihydroxybenzoïque (A2,4DHB) forment seulement des complexes stables avec une stoechiométrie de 1: 1 à pH 3,0, tandis que les dérivés acide 2-hydroxy-5-nitrobenzoïque (A2H5NB) et acide 2-hydroxy-4-nitrobenzoïque (A2H4NB) forment des complexes stables à pH 3,0 avec différentes stoechiométries (1: 1 et 1: 2).

Tableau I.9 : Propriétés spectrales et constantes de stabilité des différents complexes de Fe(III)ABS [81].

Complexe	Log (β_{ML}) (pH 3.0)	Log (β_{ML2}) (pH 3.0)	λ_{maxML} (nm)	ϵ_{maxML} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{maxML2} (nm)	ϵ_{maxML2} ($M^{-1}cm^{-1}$)
Fe(III)A2HB	4,83±0,04	-	526	1580	-	-
Fe(III)A2,4DHB	4,92±0,02	-	520	1390	-	-
Fe(III) A2H5NB	4,94±0,08	3,76±0,07	496	2450	486	2800
Fe(III) A2H4NB	4,99±0,06	3,93±0,05	486	1790	482	1650

D'après le **tableau I.9**, on trouve que les valeurs des constantes de stabilité des différents complexes suivent l'ordre A2HB < A2,4DHB < A2H5NB < A2H4NB et les coefficients d'absorption molaire des complexes formés par des ligands non nitrés sont plus faibles que ceux qui correspondent aux ligands nitrés.

D'une part, les complexes formés absorbent la lumière UV-Visible lorsqu'un groupement OH est situé en position *ortho* par rapport au groupe COOH et les deux groupes OH et COOH participent à la complexation.

D'autre part, l'analyse spectrale des solutions de ces complexes de pH 2,0 à 4,0 n'a montré aucun changement significatif ; ce qui suggère qu'il n'y a qu'une seule espèce importante dans les complexes Fe(III)HBA (la forme mono-déprotonée) concernant l'équilibre acido-basique des complexes ferriques. Par conséquent, les réactions formant le complexe seraient faisables pour la stoechiométrie 1: 1 (**Eqs ((I.5-I.6))**):



I.6.4.6. Complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)phosphoniques

- **Complexe Fe(III)EDTMP**

L'EDTMP, ou acide éthylènediaminetétraméthylène phosphonique, est classé comme un acide amino(poly)phosphonique organique azoté, ayant un grand pouvoir de séquestration des ions métalliques. Il est utilisé dans le traitement des eaux comme inhibiteur d'entartrage qui retarde ou empêche la précipitation du carbonate de calcium. Il possède également un pouvoir anti-corrosion.

E. Matthus et al. [82] ont proposé la structure du complexe Fe(III)EDTMP formé avec une stoechiométrie de 1: 1 qui est représentée dans la **figure I.18**.

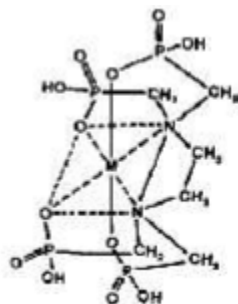


Figure I.18 : Structure proposée de complexe Fe(III)EDTMP.

Le complexe Fe(III)EDTMP a été formé par une réaction de 0,1 M EDTMP avec différentes concentrations de chlorure ferrique. Les rapports molaires (ligand / Fe(III)) utilisés sont de 1 / 0, 1/ 0,1, 1/1 et 1/2 respectivement. Comme le montre le **tableau I.10**, le pH de la solution obtenue après filtration du précipité (ce précipité est formé lors de la préparation du complexe) dans tous les cas est identique au pH initial. La quantité du complexe formé a fortement augmenté avec la diminution du rapport molaire de métal/ligand.

Tableau I.10: Quantité de complexe formé à différents ratios molaire Fe(III)/EDTMP.

Rapport EDTMP /Fe(III)	pH après filtration	Absorbance à 254 nm	Quantité de résidu (g)
1/0	4	0,02	0,00
1/0,1	4	0,63	0,02
1/1	4	2,80	0,41
1/2	4	0,03	1,30

Avec un ratio de 1 / 0,1, la concentration de Fe(III) est insuffisante pour former le complexe EDTMP ferrique. Très peu de précipité s'est formé et une faible absorbance du filtrat est observée à 254 nm. Pour un rapport 1/1, il s'est formé 0,41 g de précipité et le filtrat contient une quantité substantielle du complexe dissous puisqu'il présente une absorption élevée à 254 nm. Dans le cas de 1/2, il s'est formé 1,3 g de précipité, ce qui correspond à environ 30 % de plus que ce qui pourrait être formé théoriquement. Le filtrat n'a révélé aucune absorption à 254 nm. Ceci indique une précipitation complète du EDTMP ferrique.

I.6.5. Propriétés photochimiques des complexes de Fe(III)carboxylate

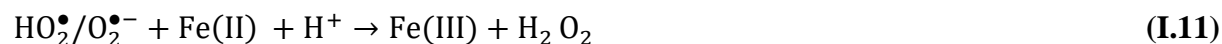
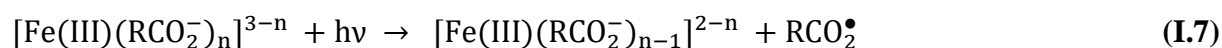
La capacité d'un ligand à former des complexes forts avec le Fe(III) est essentielle pour empêcher la précipitation de Fe(III) sous forme d'hydroxyde de fer. Cependant, afin de garantir une dégradation efficace des polluants organiques, les complexes de Fe(III) doivent non seulement absorber la lumière UV-Visible mais aussi subir une décomposition photolytique.

En absence de décomposition photolytique, le système semble être non réactif, et une activation est nécessaire pour initier les réactions.

Au cours des deux dernières décennies, l'activité photochimique des complexes Fe(III)carboxylate y compris Citrate, Oxalate, Tartrate et Succinate, a fait l'objet d'une attention considérable [48,83–87]. En effet, les complexes formés entre les ligands organiques et le Fe(III) ont une absorption qui s'étend jusqu'au visible, ce qui peut rendre leurs utilisations possibles dans la photodégradation en présence de la lumière solaire [88].

Il est bien connu que sous irradiation, les complexes de Fe(III)carboxylate peuvent subir une photoxydoréduction par un mécanisme de TCLM, s'identifie à la fin à la réaction classique de Fenton [89,90].

L'absorption de la lumière par ces complexes $[(\text{Fe(III)(RCO}_2^-)_n]^{3-n}$ va donc conduire à la formation des ions du Fe(II) et des espèces réactives de l'oxygène telles que $:\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 et HO^\bullet comme indiqué dans les réactions suivantes (I.7-I.12) [91–93] :



RCO_2^- désigne un ligand carboxylate

Les radicaux HO^\bullet sont capables d'oxyder la plupart des molécules organiques rapidement et de manière non sélective. Ainsi, la production des espèces réactives de l'oxygène à partir de la photoréaction des complexes de Fe (III)Carboxylate, joue un rôle crucial dans l'élimination des substances organiques de sources naturelles ou anthropiques dans les eaux de surface, et donc dans les mécanismes d'autoépuration de l'environnement [86,94,95].

B.C. Faust et al. [96] ont étudié les propriétés photochimiques des complexes de Fe(III) avec l'Oxalate, le Malonate et le Citrate. Le schéma général proposé du mécanisme de photodégradation du complexe (poly)carboxylate ferrique est présenté sur la **figure I.19**.

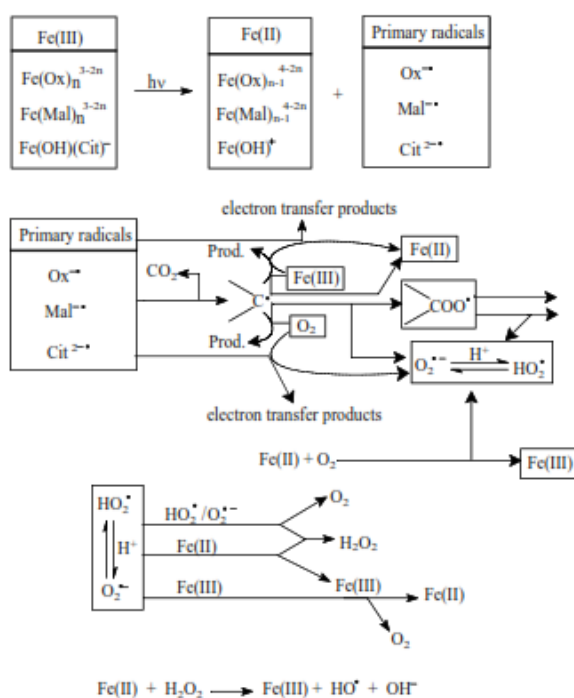


Figure I.19 : Schéma de la photolyse des complexes Fe(III)(poly)carboxylates.

D'après le schéma précédent, on voit que les complexes libèrent des radicaux primaires (Oxalate ($\text{Ox}^{\bullet-}$), Citrate ($\text{Cit}^{2-\bullet}$) et Malonate ($\text{Mal}^{\bullet-}$). L'évolution de ces radicaux primaires dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration en oxygène ou en Fe(II). Cependant, le radical primaire est souvent susceptible de subir le processus de décarboxylation. Le produit de décarboxylation réagit par conséquent avec l'oxygène moléculaire et donne un radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$. Conformément au schéma, nous pouvons conclure que le processus de la photolyse des (poly)carboxylates ferrique, associé au cycle Fe(III) / Fe(II), joue un rôle important dans l'environnement. Il représente, notamment une source non négligeable de production de CO_2 , O_2 et H_2O_2 .

De la même manière, les acides amino(poly)carboxyliques peuvent présenter un comportement similaire à celui de l'acide (poly)carboxylique [77].

La notion de rendement quantique Φ est très importante en photochimie. Ce paramètre nous permet d'évaluer et optimiser l'efficacité du processus photochimique appliqué.

▪ Rendements quantiques de formation de Fe(II)

Dans la littérature, les différents types de (poly)carboxylates de Fe(III) sont peu étudiés en termes de rendement quantique de formation de Fe(II).

H.B. Abrahamson et al. [25] ont déterminé les rendements quantiques de formation de Fe(II) à partir de la photolyse directe de différents types de (poly)carboxylates de Fe(III) à 366 nm,

en absence d'oxygène et à différents pH. Les auteurs ont trouvé qu'ils dépendent de la nature du ligand. A pH = 2,7, les rendements quantiques de formation de Fe(II) suivent l'ordre : Malate > Isocitrate > Citrate > Tartarate > Oxalate. Cependant à pH = 4,0, les rendements quantiques augmentent de 50 % à l'exception du ferrioxalate. Il convient de mentionner que les rendements quantiques diminuent de manière importante quand la concentration de (poly)carboxylates est en excès par rapport à la concentration Fe(III) de départ.

Dans le **tableau I.11** nous avons listé quelques rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de l'irradiation des solutions aqueuses de différents types de (poly)carboxylates de Fe(III) [25].

Tableau I.11 : Rendements quantiques de formation de Fe(II) pour différentes types de complexes (poly)carboxylates de Fe(III).

Acide carboxylique (AC)	$\phi_{\text{Fe(II)}}, \text{AC/Fe} = 5^{\text{a}}$		$\phi_{\text{Fe(II)}}, \text{AC/Fe} = 167^{\text{b}}$
	pH = 2,7	pH = 4,0	pH = 2,9
Acide oxalique	0,65	0,30	0,32
Acide de L(+)-Tartarique	0,40	0,58	
Acide de DL-Tartarique	0,35	0,50	0,29
Acide meso-tartarique	0,31	0,37	
Acide citrique	0,28	0,45	0,17
Acide DL-Isocitrique	0,14	0,37	
Acide L(-) malique	0,21	0,29	
Acide D(+) malique	0,20	0,28	
Acide DL- malique	0,20	0,29	0,26
Acide succinique			0,13
Acide formique			0,12

^a[Fe(III)] = 0,3 mM, [Acide carboxylique] = 1,5 mM

^b[Fe(III)] = 0,3 mM, [Acide carboxylique] = 50 mM

I.6.5.1. Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aliphatique

▪ Complexe Fe(III)Mal

La photolyse du complexe Fe(III)Mal (0,3 mM/1,2 mM; pH = 2,8) a été étudié à 365 nm par **B. Dekkiche et al.** [39]. Les résultats obtenus ont révélé que 90 % du complexe a disparu après 240 min d'irradiation en présence d'oxygène et la quantité maximale du Fe(II) formée est égale à $1,6 \times 10^{-4}$ M. Il a été constaté que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ n'a pas été formé pendant la photolyse du complexe.

La photodécomposition de ce complexe est supposée conduire à la formation du radical oxydant $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$, qui oxyde le Fe(II) photogénéré, sans la formation de H_2O_2 et $\text{HO}\cdot$. Le mécanisme de la photolyse proposé par **Z. Wang et al.** [40] est représenté dans la **figure I.20**.

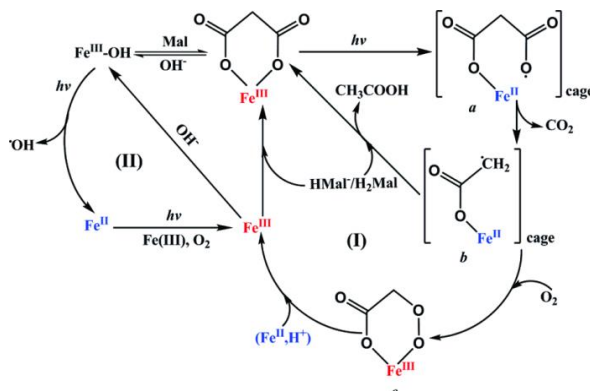
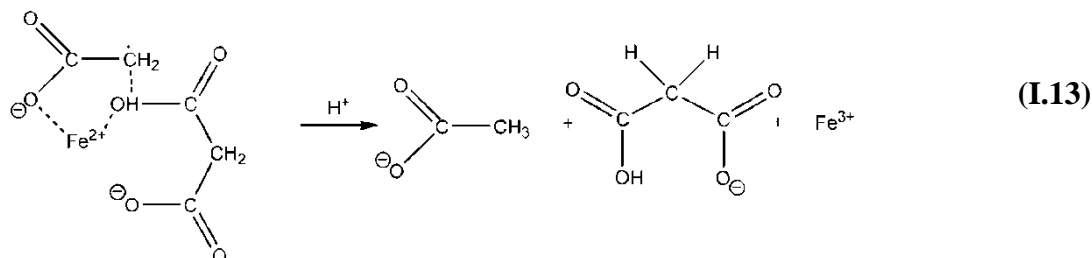


Figure I.20 : Mécanisme réactionnel de la photolyse directe du complexe Fe(III)Mal [40].

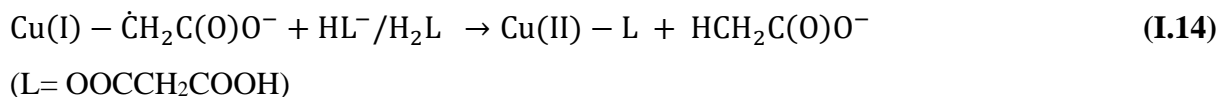
Sous irradiation, le complexe Fe(III)Mal passe à un état électroniquement excité suivi de deux réactions compétitives: (1) retour à l'état fondamental; (2) Procédé TCLM avec formation de Fe(II) et d'un radical carboxylate dans une cage de solvant (espèce a).

Le radical $\cdot\text{OOCCH}_2\text{COO}^-$ subit une décarboxylation pour donner un complexe radical Fe(II)/ $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ (espèce b). Le radical $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ a été détecté par la technologie de piégeage RPE, prouvant que le processus du TCLM a lieu au cours de l'irradiation du complexe. Cependant, il semble que la diffusion du Fe(II) hors de la cage de solvant est difficile, puisque la réoxydation de Fe(II) par le radical $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ se produit.

Z. Wang et al. [40] ont expliqué le faible rendement quantique du Fe(II) (0,0022) par le mécanisme de désactivation) qui implique le complexe radical. Ce dernier en présence du ligand libre malonate réoxyde le Fe(II) en produisant l'acétate. Le suivi de cet intermédiaire a confirmé cette voie réactionnelle (**Eq (I.13)**) [97].



Ce mécanisme d'extinction est similaire à celui proposé dans les systèmes Cu(II)Mal, où **C.H. Wu et al.** [98] ont montré que les espèces d'acide malonique non complexées affectent la photoformation du Cu(I) (rendement quantique faible) selon la réaction (**I.14**) :



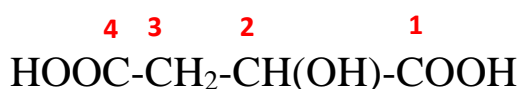
▪ **Complexe Fe(III)Malate**

B. Dekkiche et al. [39] ont montré que le complexe Fe(III)Malate (0.3 mM/0.6 mM; pH = 3) se photolyse rapidement comparativement au Fe(III)Mal où sa disparition atteint 90 % après 30 min d'irradiation à 365 nm dans des conditions aérobiques. Les résultats obtenus ont révélé que la quantité maximale du Fe(II) et H₂O₂ photogénérées sont 1,7×10⁻⁴ et 4,75×10⁻⁵ M respectivement.

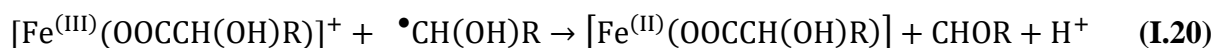
Le complexe de Fe(III)Malate peut subir un transfert de charge sur deux sites différents: le groupe carboxylate ou le groupe hydroxyle déprotoné. En effet, **C. Weller et al.** [97] a rapporté les différents mécanismes de la photolyse du complexe.

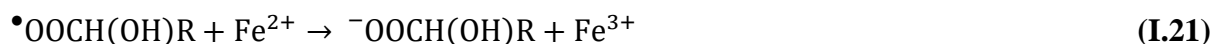
Cependant **Y.Z. Hamada et al.** [99] ainsi que **E. Mentasi** [100] ont montré qu'en complexant le Fe(III) à l'un des deux groupes carboxyle, la liaison entre l'oxygène et le proton du groupe hydroxyle en position α est rompue et le proton peut être séparé. L'oxygène est alors disponible pour la complexation 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 [43]. 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 [97].

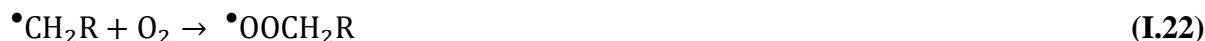


La première possibilité est le transfert d'électrons dans le groupe carboxylate C1, qui peut être représenté par analogie aux réactions (I.15 – I.21), où R étant CH₂COO⁻. Dans ce cas, le produit organique final serait l'acide 3-oxopropanoïque

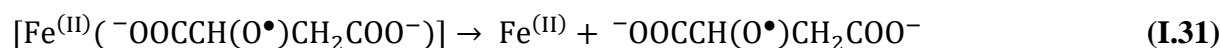
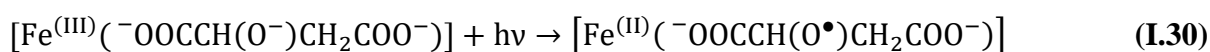




La deuxième possibilité est le transfert d'électrons dans le groupe carboxylate C4. Après décarboxylation, le radical $\bullet\text{CH}_2\text{R}$ est laissé ($\text{R} = -\text{OOCH(OH)}$).



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



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

▪ Complexe Fe(III)Sac

Le complexe Fe(III)Sac présente une forte réactivité photochimique UV où sa photolyse ($[\text{Fe(III)Sac}] = 4 \mu\text{M}$) à pH 3 et en présence d' O_2 ($9,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est presque complète après 100 min d'irradiation sous irradiation 254 nm ($0,33 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) [45]. En outre, la photolyse du complexe a conduit à la réduction photochimique du Fe(III) via TCLM qui va ensuite réagir avec le H_2O_2 pour générer $\text{HO}\bullet$. Le rendement quantique du Fe(II) formé a été déterminé et vaut 0,342 dans les conditions expérimentales susmentionnées. Le schéma de la photolyse du complexe Fe(III)Sac a été proposé dans la **figure I.21**.

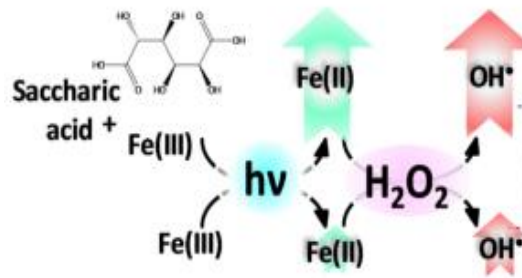


Figure I.21 : Schéma proposé de la photolyse du complexe Fe(III)Sac [45].

▪ **Complexe Fe(III)Pyr**

C. Zhang et al. [78] ont étudié les processus photochimiques du système Fe(III)Pyr en détail. La photolyse du complexe Fe(III)Pyr, représentée sur la **figure I.22**, conduit à la formation de Fe(II) et l'espèce Pyr excitée. Ce dernier subit une nouvelle décomposition avec formation de HO•, •COOH, CO₃^{•-}, H• et HO₂[•] en présence de l'oxygène dissous.

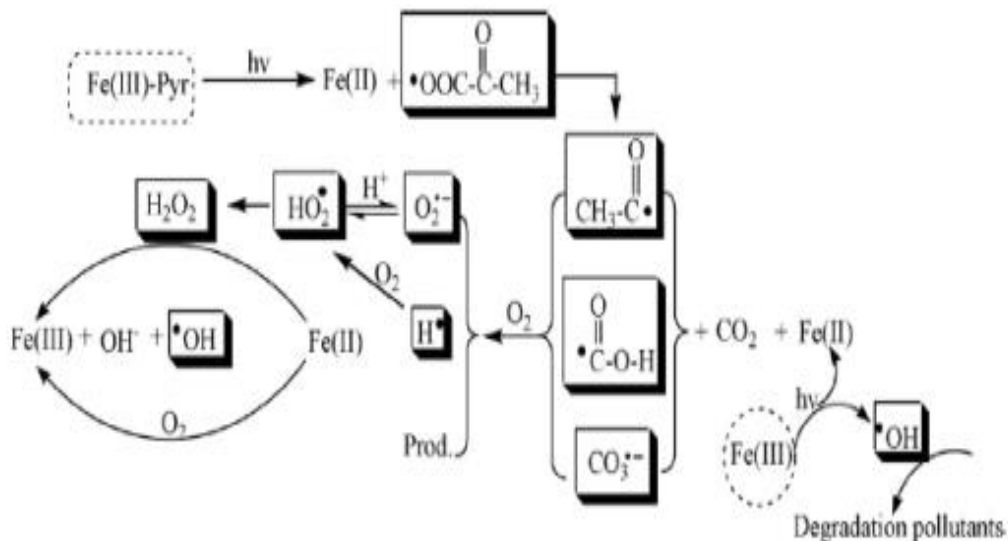


Figure I.22 : Mécanisme réactionnel de la photolyse directe du complexe Fe(III)Pyr [46].

Parallèlement, le Fe(II) est réoxydé en Fe(III) mettant en exergue le cycle photochimique de Fe(III)/Fe(II) dans ce système.

D'après **A. Mellouki et al.** [101], les radicaux HO• peuvent être produits lors de la photolyse de l'acide pyruvique en phase gazeuse avec un rendement quantique de (5 ± 3) % à 355 nm. La réactivité photochimique d'une solution contenant 10,0 µM de Fe(III) et 60 µM d'acide pyruvique à pH 3,0 et sous irradiation (λ ≥ 350 nm) génère une quantité de 34 µM des HO• au

bout de 160 min avec une constante de vitesse de $0,21 \mu\text{M.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et rendement quantique de 0,02.

▪ **Complexe Fe(III)Tar**

Lors de la photolyse du complexe Fe(III)Tar, le ligand (Tar) et le métal (Fe(III)) sont respectivement oxydés et réduits comme il est indiqué dans le mécanisme réactionnel proposé dans la **figure I.23** par **L. Wang** [102]. La présence de l' O_2 conduit à la formation du $\text{O}_2^{\bullet-}$ qui va contribuer à la production des radicaux HO^{\bullet} via les réactions de Fenton et/ou photo-Fenton.

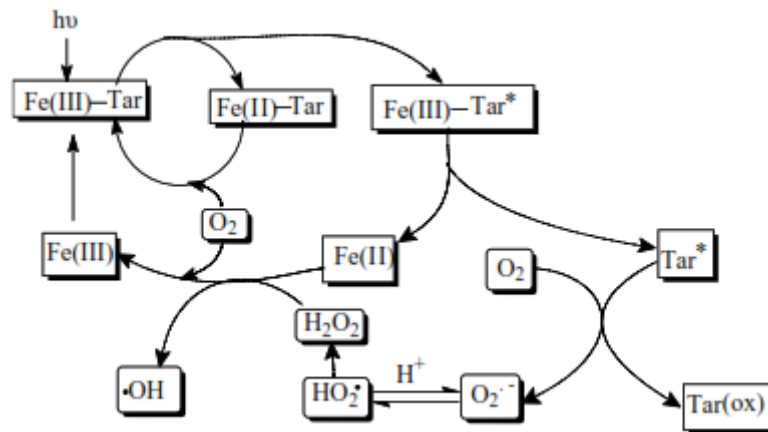
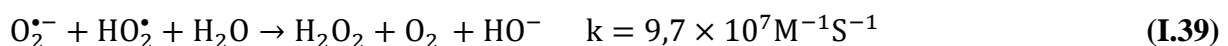
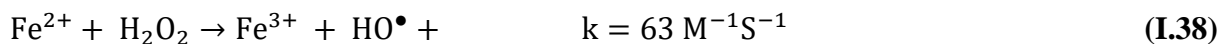
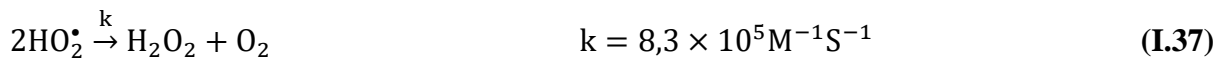
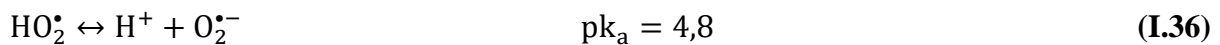
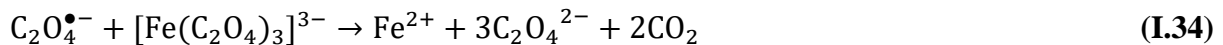
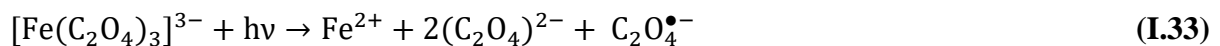


Figure I.23 : Mécanisme réactionnel de la photolyse directe de Fe(III)Tar.

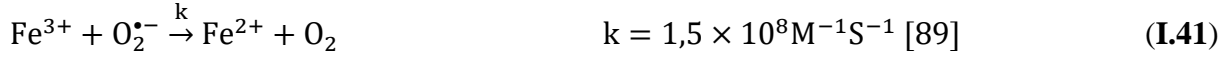
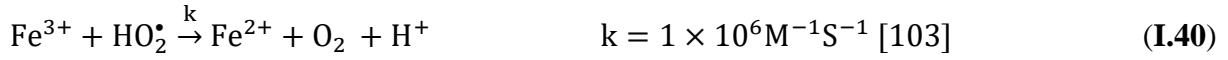
▪ **Complexe Fe(III)Ox**

La décomposition photolytique du complexe Fe(III)Ox se résume aux réactions **(I.33-I.39)** [48] :



Le mécanisme proposé prend également en compte la participation de l'oxygène dans le processus d'oxydation conduisant à la formation d'anion radical superoxyde (**Eq (I.35)**) et du peroxyde d'hydrogène (**Eqs (I.37, I.39)**).

La formation d'anions radicalaires superoxyde par la réaction (I.35) favorise la réduction de Fe(III) en Fe(II) à pH neutre, comme indiqué dans les réactions (I.40, I.41) :



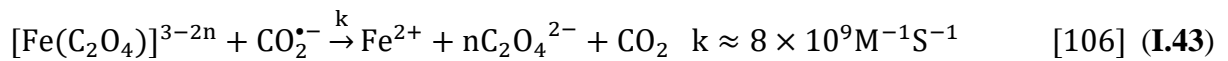
Cette réaction n'est qu'une conséquence positive de la présence de l'oxygène favorisant cette voie qui alimente la réaction de Fenton en Fe(II).

C. Weller et al. [104] ont constaté que le rendement quantique du Fe(II) issu de la photolyse du complexe $\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$ est supérieur à celui obtenu lors de la photolyse du complexe $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$. Les valeurs des rendements quantiques de la photolyse pour les complexes bis- et tris-oxalate ferrique à trois longueurs d'onde différentes sont rapportées dans le **tableau I.12**.

Tableau I.12: Rendement quantique du complexe bis- et tris- oxalate ferrique [104].

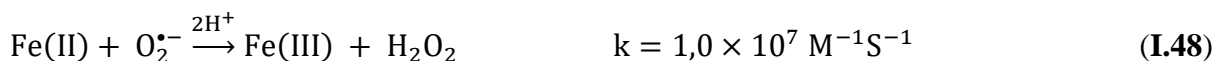
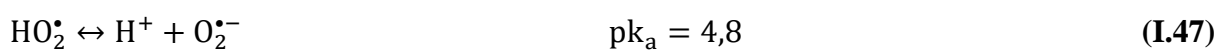
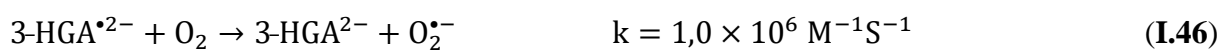
	313 nm	366 nm	436 nm
$[\text{Fe}(\text{Ox})_2]^-$	$\geq 1,23$	1,17	1,4
$[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$	0,12	0,91	1,0

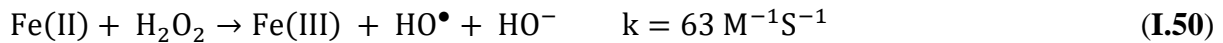
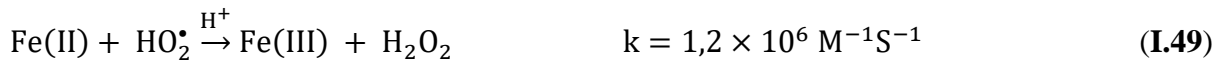
Ils ont également démontré la dépendance du rendement quantique vis-à-vis des réactions secondaires (c'est-à-dire la réaction entre les radicaux carboxyle et les complexes de ferrioxalate non photolysés décrites dans les réactions (I.42, I.43), qui sont influencées par la concentration initiale de Fe(III) et l'intensité lumineuse:



▪ **Complexe Fe(III)Cit**

La photolyse du complexe Fe(III)Cit a été étudiée en détail par différents auteurs [25, 60, 91]. Elle a lieu selon un TCLM (le Fe(III) est réduit en Fe(II) et le ligand Cit est oxydé en $\text{Cit}^{\bullet 2-}$) et génère des espèces réactives de l'oxygène telles que $\text{HO}_2^{\bullet} / \text{O}_2^{\bullet-}$, H_2O_2 et $\bullet\text{OH}$, comme le montrent les réactions (I.44-I.50) [62,107]:





D'où OGA: acide 1,3-acetonedicarboxylique
HGA: acide 3-hydroxyglutarique

X. Feng et al. [108] ont proposé les principales réactions dans le système Fe(III)Cit représenté dans la **figure I.24**.

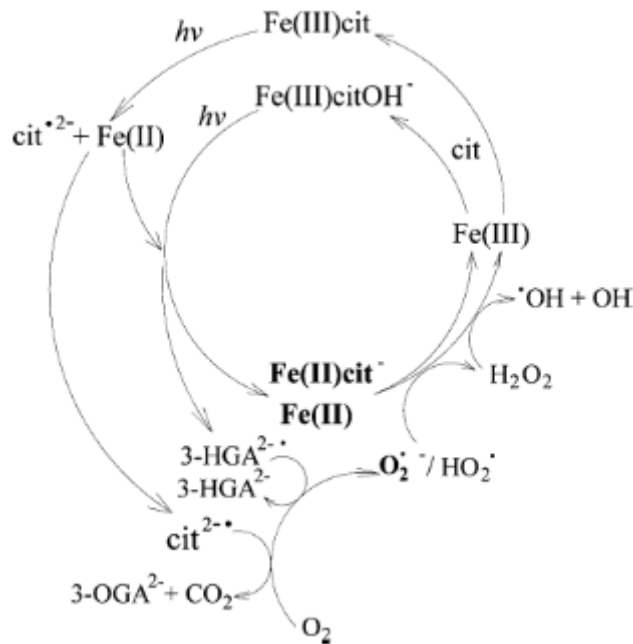


Figure I.24 : Principales réactions photochimiques dans le système Fe(III)Cit.

La photolyse du complexe Fe(III)Cit a plusieurs significations importantes dans les eaux naturelles:

- (i) Le processus s'avère important pour les matières organiques dissociées (par exemple le citrate) et O₂ dissous pour la formation de Fe(II) et H₂O₂ [109].
- (ii) Le CO₂ est le produit final par décarboxylation et cela pourrait être un mécanisme important pour le cycle du carbone dans les eaux naturelles riches en fer et en matières organiques dissociées [96].

Plusieurs études ont été réalisées dans le but de vérifier et de quantifier la photolyse directe du complexe Fe(III)Cit par la détermination des rendements quantiques .

Le **tableau I.13** montre les rendements quantiques de formation de Fe(II) par la photolyse de complexes Fe(III)Cit rapportés par plusieurs auteurs à différents pH et longueurs d'onde.

Tableau I.13 : Rendement quantique du Fe(II) formé lors de la photolyse du Fe(III)Cit à différents pH et longueurs d'onde.

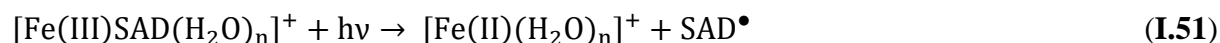
pH	Citrate/Fe(III)	$\Phi_{366 \text{ nm}}$	$\Phi_{436 \text{ nm}}$	Référence
2,7	5	0,28	-	[25]
3,5	10	-	0,23	[91]
4,0	1	-	0,28	[96]
4,0	5	0,45	-	[25]
4,0	5	-	0,28	[96]
4,0	10	-	0,24	[96]
5,0	1	-	0,25	[96]
6,0	1	-	0,21	[96]

I.6.5.2. Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand (poly)carboxylique aromatique

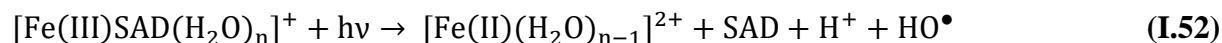
▪ Complexe Fe(III)SAD

Les expériences de la photolyse par flash laser (PFL) révèlent que tous les complexes Fe(III)SAD présentent une bonne stabilité photochimique à l'excitation à 355 nm (le rendement quantique de la photolyse ne dépasse pas 0,01) [64].

La photolyse par PFL à 355 nm de ces complexes ne montre aucune évidence de formation des radicaux hydroxyle, le photoprocess primaire a été supposé être un transfert d'électrons du SAD coordonné à l'ion Fe(III) dans le complexe excité, conduisant à la formation du Fe(II) et le radical phénoxy SAD[•] (Eq (I.51)).



Par contre sous irradiation polychromatique (300-400 nm), l'excitation des complexes Fe(III)SAD a lieu par un transfert d'électrons des molécules d'eau coordonnées au centre métallique du Fe(III) pour produire le Fe(II) et le radical hydroxyle HO[•] (Eq (I.52)) [81].



La photolyse des complexes de Fe(III)SAD par PFL à 355 nm et une lampe au mercure combinée avec des filtres (365 nm) donne presque les mêmes rendements quantiques comme le montre le **tableau I.14**.

Tableau I.14 : Stabilité thermique et photochimique des complexes Fe(III)SAD en solutions aqueuses: pourcentage de décomposition à l'obscurité et rendements quantiques issu de la photolyse sous différentes conditions d'irradiation [64].

Complexe	% de décomposition à l'obscurité après			$\Phi_{LFP355nm}$	Φ_{365nm}
	18 h	90 h	190 h		
Fe(III)AS		Stable		0,008	0,011
Fe(III)A5SS		Stable		0,0033	0,0039
Fe(III)A4HS	2	5	9	0,003	0,01
Fe(III)A6HS	8	21	33	0,0036	0,0042

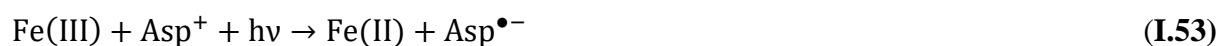
Les rendements quantiques de la photolyse pour tous les complexes sont faibles et ne dépassent pas 0,01 (**Tableau I.14**). Ces derniers sont en accord avec les rendements quantiques de formation des radicaux phénoxy SAD[•] observés dans la photolyse par PFL.

Les Fe(III)SAD contenant des groupes électroattracteurs (5SSA) montrent les plus faibles rendements quantiques, tandis que les valeurs les plus élevées ont été observées pour le Fe(III)AS et les Fe(III)SAD contenant des groupes donneurs d'électrons (4-HSA, 6-HSA).

I.6.5.3. Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aliphatique

▪ Complexe Fe(III)Asp

A. Marion et al. [71] ont étudié la photolyse du complexe Fe(III)Asp⁺ obtenu en mélangeant 100 μ M de Fe(ClO₄)₃ et 200 μ M d'acide aspartique sous irradiation monochromatique (313 et 365 nm) et polychromatique (290-450 nm). Les résultats ont montré que le spectre UV-Visible du complexe Fe(III)Asp⁺ subit une diminution rapide où 15 % du complexe a disparu après 5 min d'irradiation à 365 nm. Simultanément, la quantité des ions ferreux mesurée dans la solution irradiée prouvent que la photolyse du complexe Fe(III)Asp⁺ conduit à la photoréduction quantitative du Fe(III) en Fe(II) et l'oxydation consécutive du ligand via d'une réaction de TCLM bien connue, décrite dans la réaction suivante (**I.53**):



En effet, la vitesse de disparition du complexe Fe(III)Asp⁺ et la formation du Fe(II) déterminés à 290 nm ($v_{\text{Fe(III)Asp}^+} = (3,79 \pm 0,33) \times 10^{-6} \text{ M. min}^{-1}$, $v_{\text{Fe(II)}} = (3,71 \pm 0,23) \times 10^{-6} \text{ M. min}^{-1}$ respectivement). Ce résultat indique que les ions ferreux sont stables dans l'eau malgré une oxydation possible en ions ferriques observée à pH supérieur à 4,0 [110].

En outre, les auteurs ont comparé les rendements quantiques de formation du Fe(II) lors de la photolyse du complexe Fe(III)Asp⁺ à différentes longueurs d'onde avec ceux trouvés dans le cas du complexe Fe(III)-mono-Ox(Fe(III)-(C₂O₄)⁺), Fe(III)-di-Ox(Fe(III)-(C₂O₄)₂⁻) et Fe(III)-Fe(III)-aquacomplexe.

Tableau I.15 : Rendements quantiques du Fe(II) formé lors de la photolyse des différents complexes sous irradiation monochromatique (à 313 et 365 nm) et polychromatique (300-400 nm) [71].

	$\Phi_{313 \text{ nm}}$	$\Phi_{365 \text{ nm}}$	$\Phi_{300-450 \text{ nm}}$
Fe(III)Asp ⁺	0,25 ± 0,04	0,11 ± 0,04	0,31 ± 0,06
Fe(III)aquacomplex	-	0,027	0,03 ± 0,01
Fe(III)-(C ₂ O ₄) ⁺	-	-	1,6 ± 0,2
Fe(III)-(C ₂ O ₄) ₂ ⁻	0,10	0,085	-

Comme le montre le **tableau I.15**, le rendement quantique du Fe(II) formé à partir du complexe de Fe(III)Asp⁺ est environ 5 fois inférieur à la valeur mesurée pour Fe(III)-(C₂O₄)⁺ dans les mêmes conditions d'irradiation. Lorsque le Fe(III) complexe avec des ligands organiques, sa photolyse devient plus rapide que la forme aquacomplexe. Cela conduit à des taux de formation du Fe(II) plus élevés qui modifient la spéciation du fer dans la phase aqueuse du nuage et donc dans le cycle du fer dans les nuages.

De plus, la quantification des radicaux hydroxyles en présence de 1 mM de peroxyde d'hydrogène et 100 µM de Fe(III)Asp⁺ en absence et en présence de lumière révèle une accélération de leur vitesse de formation de (0,298 ± 0,012) à (7,18 ± 0,33) × 10⁻⁷ M.min⁻¹ respectivement (voir le **tableau I.16**). Ceci conduit à la réoxydation de fer ferreux en anion ferrique au cours du processus de Fenton et à la formation d'un nouveau complexe.

Tableau I.16 : Vitesse de formation des radicaux HO[•] en absence et en présence de lumière à pH= 3,7 [71].

	Fe(III) (µM)	Acide aspartique (µM)	H ₂ O ₂ (µM)	$v_{\bullet\text{OH}}^f (\times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1})$
À l'obscurité	100	-	-	0,015 ± 0,003
À l'obscurité	100	-	1000	0,230 ± 0,012
À l'obscurité	100	200	-	0,017 ± 0,003
À l'obscurité	100	200	1000	0,298 ± 0,012
En présence de lumière	100	-	-	1,06 ± 0,11
En présence de lumière	100	-	1000	3,47 ± 0,12
En présence de lumière	100	200	-	0,976 ± 0,044
En présence de lumière	100	200	1000	7,18 ± 0,33

La photolyse du complexe Fe(III)Asp⁺ sous irradiation solaire simulée conduit à la formation d'ammoniac en tant que produit principal et des acides carboxylique (comme l'acide oxalique, malonique et formique) à chaîne courte comme il est indiqué dans la **figure I.25** subséquente.

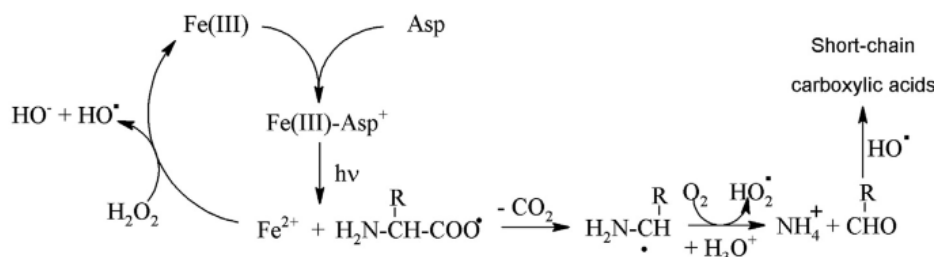


Figure I.25 : Mécanisme de la photolyse du Fe(III)Asp⁺ et formation des principaux produits [71].

▪ Complexe Fe(III)NTA

Le complexe Fe(III)NTA est capable de se photolyser lors de l'absorption du rayonnement à des longueurs d'ondes $\lambda > 300$ nm, conduisant à la formation des ions Fe(II).

Deux mécanismes ont été proposés pour ce procédé photolytique [111]. Le premier est illustré dans la **figure I.26** et s'applique pour $\lambda > 345$ nm. Une réaction redox entre le Fe(III) et le groupe carboxylate se produit, conduisant à la formation de Fe(II) et d'un radical carboxyle, ce dernier subissant une décarboxylation rapide. Le radical hydrogène issu de cette réaction avec l'oxygène conduit à la formation du radical HO₂[•] et du peroxyde d'hydrogène, capable de réoxyder le Fe(II).

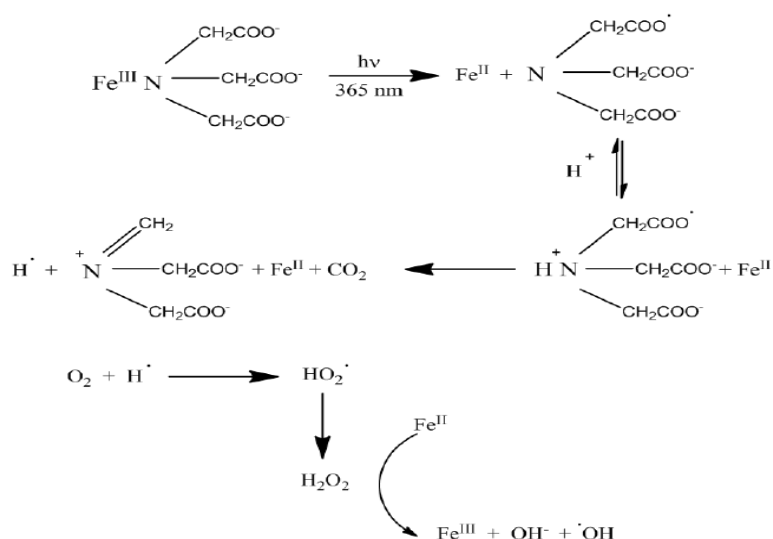


Figure I.26 : Photolyse du complexe Fe(III)NTA à $\lambda > 345$ nm [111].

Le deuxième mécanisme proposé par les mêmes auteurs s'applique à la photolyse du complexe Fe(III)NTA à des longueurs d'onde $345 > \lambda > 310$ nm (voir la **figure I.27**). Pour des longueurs

d'onde plus courtes (313 nm), le ligand d'eau cède un électron au Fe(III) entraînant sa réduction avec la formation contemporaine des radicaux HO• et d'un ion proton. La dernière espèce permet d'oxyder le substrat organique par la participation de la molécule d'oxygène et la formation d'anion carbonate radicalaire.

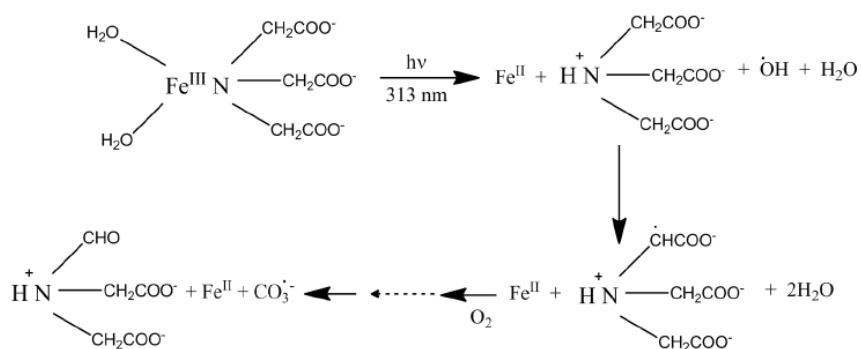


Figure I.27 : Photolyse du complexe Fe(III)NTA à $345 > \lambda > 310$ nm [111].

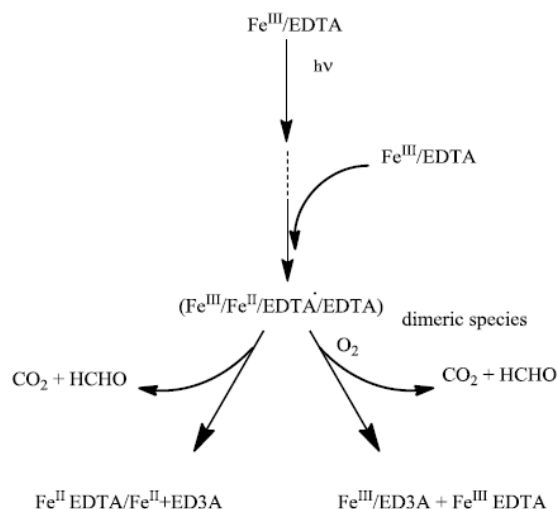
D'autre part, les auteurs ont également estimé les rendements quantiques de la formation du Fe(II) à deux valeurs différentes de pH (4,0 et 6,0) et à des longueurs d'onde différentes (325 et 313 nm). Ces valeurs, déterminées en présence de 4-chlorophénol, sont rapportées dans le **tableau I.17**. Il est noté que des valeurs inférieures ont été trouvées en absence de 4-chlorophénol.

Tableau I.17 : Rendement quantique de formation du Fe(II) issu de la photolyse du Fe(III)NTA en présence de 4-chlorophénol.

pH	313 nm	325 nm
4,0	0,46	0,28
6,0	0,16	0,04

▪ Complexe Fe(III)EDTA

Comme il est indiqué sur la **figure I.28**, **P. Kocot et al.** [112] ont constaté qu'après le premier transfert d'électrons de l'EDTA à Fe(III) qui est réduit en Fe(II), des espèces dimère contenant Fe(II) et Fe(III) se forment. Ces espèces peuvent subir soit (i) une décomposition simple accompagnée d'une réduction de Fe(III) et d'une oxydation de l'EDTA, dans des conditions désoxygénées, soit (ii) une réaction avec l'O₂ conduisant à la régénération des ions ferriques et à l'oxydation partielle de l'EDTA en présence d'oxygène dissous.



ED3A= acide triacétiqueethylendiamine

Figure I.28 : Différentes voies de réaction possibles pour la photolyse du complexe Fe(III)EDTA .

Les mêmes auteurs ont rapporté les valeurs de rendement quantique pour la photolyse du complexe Fe(III)EDTA. Comme le montre le **tableau I.18**, ils dépendent du pH, de la longueur d'onde d'irradiation ainsi que la présence d'oxygène dissous en solution. De telles dépendances suggèrent l'existence de voies réactionnelles compliquées à travers lesquelles se développe le processus photolytique.

Tableau I.18 : Rendement quantique de la photolyse du complexe Fe(III)EDTA [112]

$\lambda(\text{nm})$	pH	En présence d'O ₂	En absence d'O ₂
313	4	0,05±0,006	0,09±0,010
	9	0,01±0,002	0,06±0,007
365	4	0,02±0,002	0,06±0,005
	9	0,01±0,001	0,04±0,003
405	4	-	0,05±0,006
	9	-	-

Selon **Y. Zhang et al.** [113] une comparaison avec le complexe Fe(III)EDDS en présence de peroxyde d'hydrogène (émission de la lampe de 200 à 530 nm) a montré que la photolyse du Fe(III)NTA est légèrement plus rapide que celle de Fe(III)EDDS dans les mêmes conditions ainsi que la réactivité du NTA avec les radicaux HO• est beaucoup plus faible ($4,77 \pm 0,24 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH = 8). Ce fait a été expliqué par la formation de produits d'adduits μ -peroxo avec le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂-Fe(III)NTA). Ces adduits peuvent être convertis

en espèces Fe(IV)–oxo (**Figure I.29**). Le mécanisme semble être plus efficace pour les complexes NTA que pour les complexes EDDS.

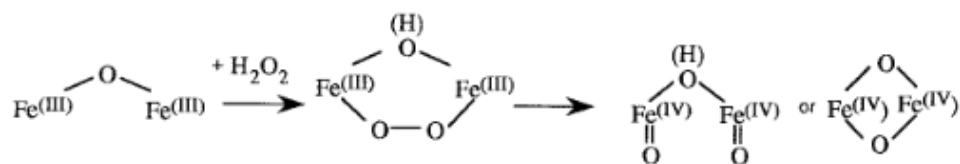


Figure I.29 : Réaction μ -oxo-diférriques complexes et peroxyde d'hydrogène.

▪ Complexe Fe(III)EDDS

Y. Wu et al. [114] ont rapporté un mécanisme réactionnel pour la formation de Fe(II) issu de la photolyse du complexe Fe(III)EDDS (**Eqs (I.54, I.55)**).



Ils ont évalué un rendement quantique « moyen » en Fe(II) produit par la photolyse de complexes Fe(III)EDDS entre 290 et 400 nm à différentes valeurs du pH. Les auteurs ont supposé que le taux de formation du Fe(II) est égal au taux de dégradation du complexe Fe(III)EDDS. Les rendements quantiques moyens rapportés sont de 0,09, 0,11 et 0,10 à pH 4,0, 6,0 et 8,6, respectivement.

D'autre part, **J. Li et al.** [115] ont déterminé le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyle en fonction de plusieurs paramètres tel que le pH, la concentration du complexe, la longueur d'onde d'irradiation et l' O_2 (**Tableau I.19**).

Ce dernier semble être indépendant de la concentration de Fe(III)EDDS. Cependant, l'effet de l' O_2 et de la longueur d'onde d'irradiation sur le rendement quantique des HO^\bullet sont bien confirmés. De plus le pH élevé augmente le rendement quantique de formation des radicaux HO^\bullet .

Tableau I.19 : Rendements quantiques de formation des radicaux HO^\bullet .

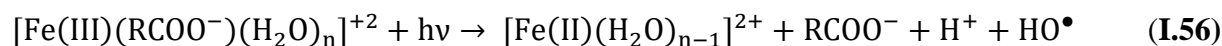
[Fe(III)EDDS] (μM)	ϕ_{OH}^\bullet	λ (nm)	ϕ_{OH}^\bullet	pH	ϕ_{OH}^\bullet	Présence d' O_2	ϕ_{OH}^\bullet
25	0,021	365	0,025	3,0	0,0025	Solution aérée	0,025
50	0,024	313	0,037	4,0	0,0091	Solution désaérée	0,0011
75	0,026	296	0,040	5,1	0,019		
100	0,025			6,0	0,025		
				7,0	0,034		
				8,0	0,051		
				9,0	0,069		

En présence de peroxyde d'hydrogène, le complexe Fe(III)EDDS est également dégradé en raison de la réaction de l'EDDS avec les radicaux HO• ($2,48 \pm 0,43 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH= 8) comme il est rapporté par **Y. Zhang et al** [113].

I.6.5.4. Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)carboxylique aromatique

▪ Complexe Fe(III)ABS

D.A. Nichela et al. [81] ont révélé que les complexes formés avec les dérivés de l'acide benzoïque sont inertes photochimiquement (à $\lambda \geq 450 \text{ nm}$). Par contre, l'irradiation à des longueurs d'onde plus courtes (c'est-à-dire jusqu'à 300 nm) a conduit à la production du Fe(II) et la décomposition des ligands organiques initiée par un transfert de charge produisant ainsi les radicaux HO• (**Eq (I.56)**) :



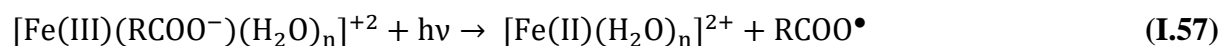
Des expériences ont été réalisées dans les conditions d'irradiation où $\lambda > 320 \text{ nm}$ en présence d'une solution saturée de benzène (0,019 M). Les cinétiques de formation du phénol (PhOH) et du Fe(II) ont été suivies simultanément en présence de benzène (0,019 M). Dans ces conditions, les taux d'oxydation des complexes sont très faibles (inférieurs à 2,5% après 35 min d'irradiation).

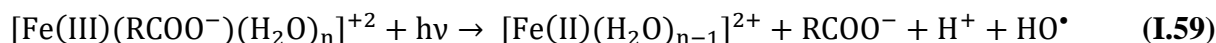
De plus, les vitesses initiales de la production de Fe(II) et de PhOH ont montré la même tendance pour les différents complexes (voir le **tableau I.20**) et leurs valeurs peuvent être considérées comme égales, sans erreur expérimentale.

Tableau I.20 : Vitesses initiales de formation du Fe(II) et PhOH en présence de benzène. $[\text{Fe(III)}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ligand}]_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{benzene}]_0 = 1,9 \times 10^{-2} \text{ M}$, pH= 3,0, T= 24 C°, irradiation à $\lambda > 300 \text{ nm}$ [81].

Ligand	$\nu_{\text{Fe(II)}} (\text{M} \cdot \text{min}^{-1})$	$\nu_{\text{PhOH}} (\text{M} \cdot \text{min}^{-1})$	$\nu_{\text{Fe(II)}} / \nu_{\text{PhOH}}$	Absorbance _{305-325 nm}
A2H5NB	$4,7 (\pm 0,9) \times 10^{-7}$	$4,41 (\pm 0,16) \times 10^{-7}$	1,07	$1,56 (\pm 0,04)$
A2H4NB	$7,1 (\pm 0,8) \times 10^{-7}$	$6,40 (\pm 0,11) \times 10^{-7}$	1,11	$0,45 (\pm 0,06)$
A2,4DHB	$2,6 (\pm 0,3) \times 10^{-6}$	$2,07 (\pm 0,13) \times 10^{-6}$	1,26	$0,32 (\pm 0,08)$
A2HB	$2,5 (\pm 0,4) \times 10^{-6}$	$2,10 (\pm 0,05) \times 10^{-6}$	1,19	$0,29 (\pm 0,07)$
Absence	$17,0 (\pm 1,3) \times 10^{-6}$	$17,5 (\pm 0,1) \times 10^{-6}$	0,97	-

La photoproduction de Fe(II) par les complexes n'implique pas les voies de décarboxylation (**Eqs (I.57-I.59)**), mais passe principalement par la réaction (**I.60**) produisant une quantité stoechiométrique des radicaux hydroxyle.





Des différences significatives ont été observées sur les vitesses initiales de formation de Fe(II) et PhOH pour les complexes Fe(III)ABS étudiés :

Les complexes formés avec des ligands non nitrés présentent une photoactivité plus élevée que celles formées avec des ligands nitrés, l'efficacité de Fe(III)2H5NBA étant le plus bas parmi les composés testés.

La tendance des vitesses initiales de formation de Fe(II) et PhOH est inversement corrélée à l'absorbance moyenne dans la gamme de la longueur d'onde de 305 à 325 nm ($\langle \text{Abs}_{305-325 \text{ nm}} \rangle$), ce qui suggère que l'efficacité de l'oxydation photo-induite de molécules d'eau coordonnées pourrait être relativement indépendante de la structure du ligand organique bidenté qui l'accompagne.

I.6.5.5. Photolyse des complexes de Fe(III) incluant un ligand amino(poly)phosphoniques

▪ Complexe Fe(III)EDTMP

E. Matthus el al. [82] ont proposé le mécanisme de la dégradation du complexe Fe(III)EDTMP (Figure I.30).

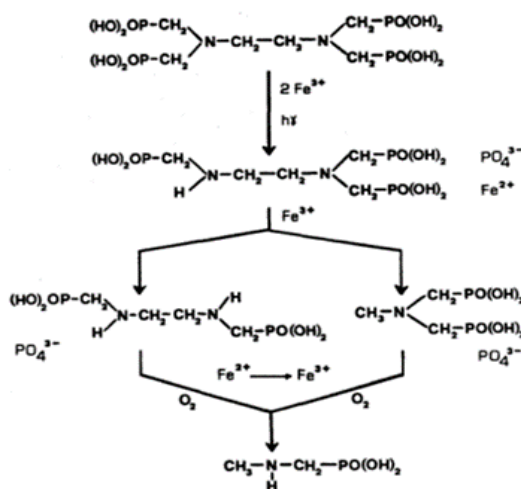


Figure I.30 : Mécanisme réactionnel de la photolyse directe de Fe(III)EDTMP

Lors de la décomposition photolytique, deux groupements acide phosphonique ont été convertis successivement en orthophosphate alors que le Fe(III) est réduit en Fe(II). Les rendements quantiques initiaux basés sur la production de phosphate et la diminution de la densité optique sont identiques et impliquent que:

- ❖ Le premier photoproduit formé (complexe 1/1) a une absorption beaucoup plus faible que celle du produit de départ (complexes (complexes 1/2)).

❖ la formation de phosphate ferrique après la réoxydation est un processus lent.

En absence d'air, après la réduction de fer ferrique en fer ferreux, un produit photostable de la réaction a été formé contenant encore deux groupements d'acide phosphonique.

L'irradiation continue de la solution aérée conduit à la dégradation d'un nouveau groupement d'acide phosphonique en orthophosphate. Le Fe(II) produit au cours de la photodégradation est réoxydé en Fe(III).

Le produit final de phototransformation identifié par GC-MS contient un groupement d'acide phosphonique (acide N-méthyl-aminométhylèneposphonique). Ce produit final est photostable et incapable de former un composé de coordination avec le Fe(III).

I.7. Comparaison de l'efficacité des complexes organiques en présence de la lumière

Les AOP présentent un grand potentiel dans le traitement des eaux usées dont la génération des radicaux HO• est l'étape critique car ils oxydent rapidement la plupart des molécules organiques de manière non sélective et les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et des produits de minéralisation [116, 117].

Parmi ces procédés le Fenton et le photo-Fenton, dans ces procédés les radicaux HO• sont générés par les réactions des ions de fer avec le peroxyde d'hydrogène et / ou l'énergie lumineuse [118–120].

L'efficacité de la dégradation oxydative est contrôlée par le cycle redox de fer qui gouverne trois réactions à savoir : la réaction de Fenton, photo-Fenton et like Fenton (**Figure I.31**).

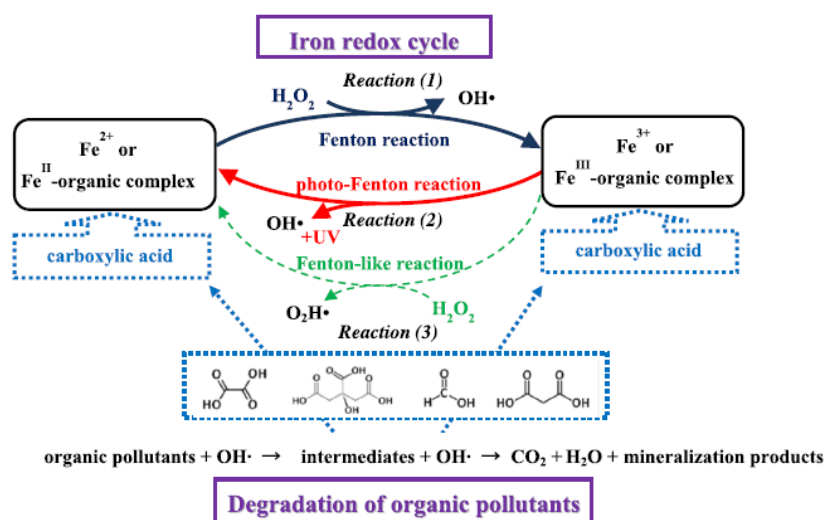


Figure I.31 : Cycle rédox de fer et la génération des radicaux HO• dans le processus de dégradation par oxydation photo-Fenton.

La génération des radicaux HO• issus de la réaction de photo-Fenton est largement dominée par la vitesse du cycle redox de fer entre les états d'oxydation +2 et +3 [119]. Comme il est connu, les ligands organiques accélèrent ou ralentissent souvent la réaction de photo-Fenton. Par exemple, les acides carboxyliques sont fréquemment formés comme intermédiaires dans la dégradation des polluants organiques par cette réaction [42,121–123]. Ils vont donc réagir avec le fer et forment des complexes avec des ligands de Fe(II) et Fe(III) et pouvant ensuite affecter le taux de dégradation [90,124,125]. Il convient de noter que d'autres réactions contribuent également au cycle redox de fer et ils ne sont pas considérés comme des réactions principales dans le procédé de photo-Fenton [90,120].

Dans la réaction de Fenton, l'oxydation du Fe²⁺ par la décomposition de H₂O₂ générant les radicaux HO• est représentée comme suit (**Eq (I.60)**) [90,108,126,127] :



Ensuite, le Fe³⁺ généré des radicaux HO• sous irradiation UV et se réduit en Fe²⁺ via le procédé photo-Fenton (**Eq (I.61)**) [108,126–128] :



La réaction de Like-Fenton réduit également le Fe³⁺ en Fe²⁺ (**Eq (I.62)**):



Le cycle d'oxydoréduction est principalement établi par les trois réactions précédentes. Par des complexes de fer formés avec des acides carboxyliques, les réactions ci-dessus organisant le cycle d'oxydoréduction du fer sont modifiées et leurs vitesses de réaction peuvent être accélérées ou ralenties par rapport à leurs vitesses de réaction d'origine.

Y. Baba et al. [129] ont réalisé une étude portée sur le cycle redox du fer favorisant la génération des radicaux HO• pour examiner les effets des acides carboxyliques formés lors de la dégradation des polluants organiques par la réaction de photo-Fenton.

Ces radicaux HO• sont significativement affectés par la modification de l'absorbance de la lumière UV des complexes formés d'ion ferrique avec des acides carboxyliques. Les vitesses du cycle redox de fer et la génération des radicaux HO• dans la réaction photo-Fenton ont augmenté dans l'ordre suivant : Fe(III)-acide malonique < Fe(III)-acide formique ≈ Fe(III) < Fe(III)-Acide citrique < Fe(III)-Acide oxalique. Cependant, l'ajout de ces acides dans la réaction Fenton-like inhibe légèrement la génération des radicaux HO•.

D'autre part, dans le procédé photo-Fenton, l'ajout de l'acide oxalique et l'acide citrique a accéléré le cycle d'oxydo-réduction du fer et par conséquent, la génération des radicaux HO• avec un pourcentage de 26 % et 11 % en présence d'acide oxalique et citrique respectivement.

Par contre, l'ajout d'acide malonique a ralenti d'environ 39 % la génération des radicaux HO[•]. L'acide formique quant à lui, a une incidence négligeable sur le cycle d'oxydoréduction du fer.

I.8. Contribution du complexe Fe(III)Cit dans la photodégradation des produits pharmaceutiques

La photocatalyse utilisant les complexes organiques de Fe(III) sous la lumière solaire a été utilisée dans le traitement des polluants organiques depuis les années 1990 [89,130]. Les radicaux HO[•] sont générés photochimiquement par photolyse du Fe(III)carboxylate via la réaction de Fenton.

En raison de sa forte absorption des UV, le Fe(III) présente une photoréactivité appréciable à un pH presque neutre et est potentiellement applicable au traitement des eaux usées.

Le complexe Fe(III)Cit a été prouvé comme un excellent photocatalyseur grâce à sa faible toxicité et sa haute photoréactivité [62,91].

Une étude très récente a été réalisée par **D. Wan et al.** [131] sur la photodégradation de l'amitriptyline (**Figure I.32**) (largement utilisé comme antidépresseur) par le système binaire Fe(III)Cit-Ox.

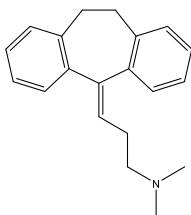


Figure I.32 : Structure de l'amitriptyline.

Dans le système simple Fe(III)Cit /UV, la dégradation de ce médicament s'est avérée plus importante avec l'augmentation de la concentration du ligand et le pH optimal pour sa dégradation est de 5 dans la gamme du pH étudiée. La cinétique de cette dégradation est accélérée par l'addition du ligand oxalate au système Fe(III)Cit /UV. De plus, le système binaire Fe(III)Cit-Oxa a présenté une excellente photoréactivité dont l'élimination de l'amitriptyline peut atteindre 90 % après 30 min d'irradiation à pH 6,0 avec un rapport Fe(III) / citrate / oxalate de 10: 150: 500 (µM). A l'issue de cette étude, les auteurs ont pu identifier les photoproduits par les analyses LC-MS et proposer un mécanisme de dégradation de ce médicament décrit dans la **figure I.33**.

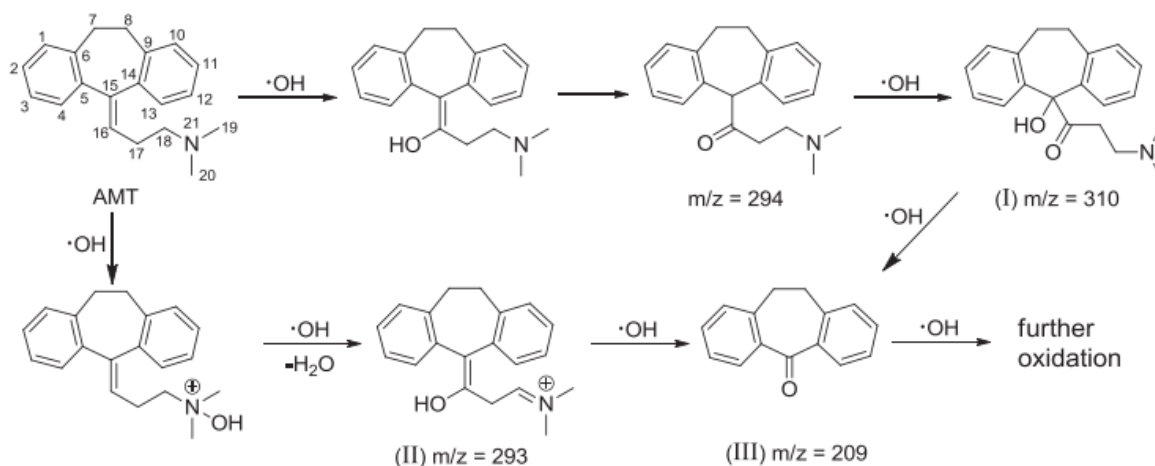


Figure I.33 : Voie de dégradation de l'amitriptyline par le système Fe(III)Cit-Ox /UV.

O.G. Júnior et al. [132] ont également étudié la dégradation d'un antibiotique (**Figure I.34**) par le procédé photo-Fenton en utilisant le complexe Fe(III)Cit.

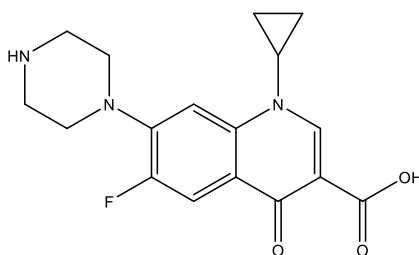


Figure I.34 : Structure de ciprofloxacine.

Les meilleurs résultats ont été obtenus à pH= 2,5 avec un rapport molaire de 1:1 (Fe(III)/Cit) dont la concentration de ciprofloxacine atteint des valeurs inférieures à la limite de quantification par CLHP après 20 min de traitement. Une amélioration impressionnante de la dégradation du polluant a été atteinte en augmentant le rapport molaire de 1:1 à 1:4 à pH= 6,5. Une autre étude réalisée par **X. Feng et al.** [133] sur la dégradation des différents composés de parabène comportant : methyl-, ethyl-, propyl-, and butyl-parabène (**Figure I.35**) induite par le complexe Fe(III)Cit sous irradiation solaire simulée à pH naturel. Les résultats montrent que le taux de disparition de 4 composés accroît avec la décroissance du pH dans la gamme de 5 à 8 avec un ration molaire de Fe(III)Cit (10:150) μM et le methyl-parabène était plus facilement dégradé au, suivi par l'ethyl-parabène, la propyl- parabène et le butyl-parabène.

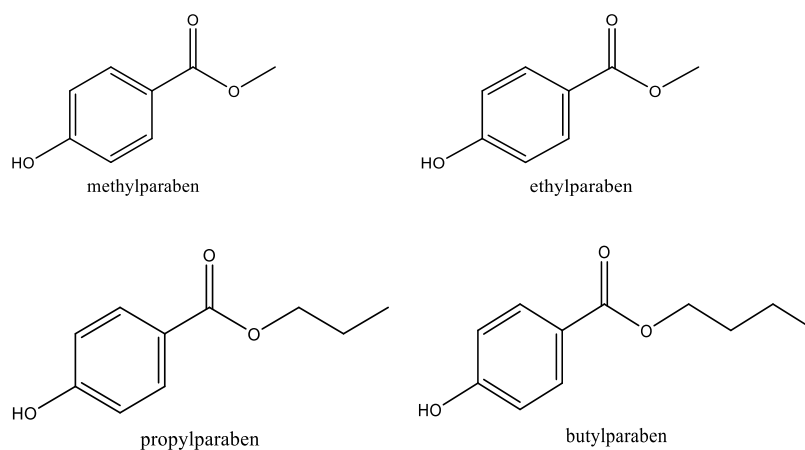


Figure I.35: Différents composés de parabène.

A pH 6 et en présence de (10:150) μM du complexe Fe(III)Cit, l'ajout des acides tels que l'acide formique, acétique, malonique et succinique inhibe la photodégradation du méthyl-parabène, tandis que l'acide oxalique accélère la réaction dont le substrat est presque complètement dégradé (99,0 %) après 30 min.

Les photoproduits de méthylparabène ont été identifiés par des analyses GC-MS et la voie de dégradation a été proposée (Figure I.36).

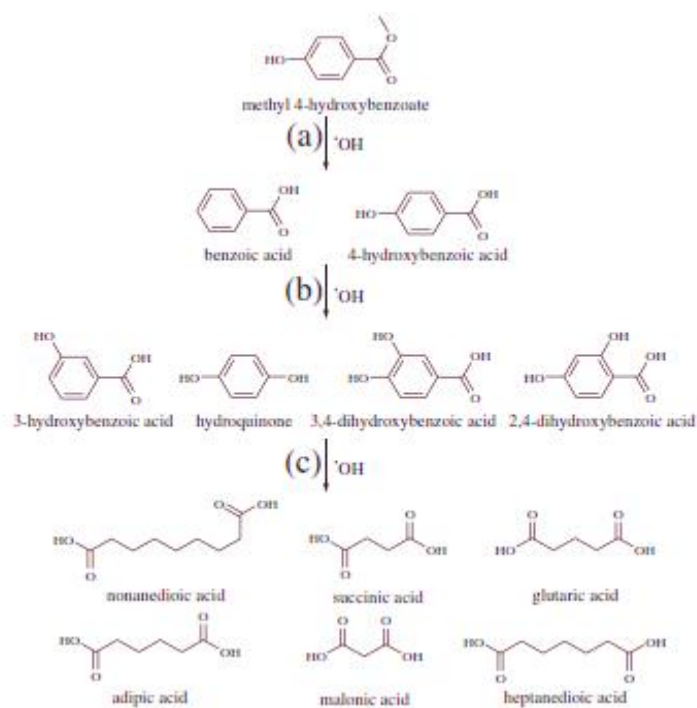


Figure I.36 : Voie proposée pour la photodégradation du méthyl-parabène en présence de Fe(III)Cit.

Y. Chen et al. [126] ont étudié la photodégradation de propranolol induite par le complexe de Fe(III)Cit en solution aqueuse (**Figure I.37**).

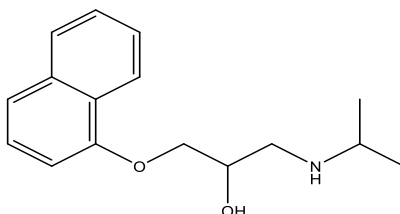


Figure I.37 : Structure de propranolol.

Les résultats montrent que la photogénération des HO• a été optimisée dans une solution de Fe(III)Cit dont le pH varie de 3,0 à 9,0 sans ajout de H₂O₂ dans la lumière solaire simulée. Cette étude a révélé que lors de l'irradiation de mélange de propranolol ($2,0 \times 10^{-5}$ M) et Fe(III)Cit (avec un rapport de la concentration Fe(III)/Cit 10:50 (10^{-6} M)), le taux de formation des HO• augmente dans l'ordre du pH 9,0 < 3,0 < 7,0 < 4,0 < 5,0. D'autre part, lors d'irradiation d'un mélange de Fe(III)Cit-propranolol en présence d'*i*-PrOH (10^{-3} M), la dégradation de propranolol est complètement inhibée.

La présence d'ions métalliques inhibe la photodégradation de propranolol dans l'ordre de Mn²⁺ > Cu²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ à pH 7,0. Par ailleurs l'acide humique et l'acide fulvique inhibent nettement la dégradation de propranolol, l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de ces acides.

Le chemin proposé par **Y. Chen et al.** [126] pour la photodegradation indirecte de propranolol a été représenté dans la **figure I.38**.

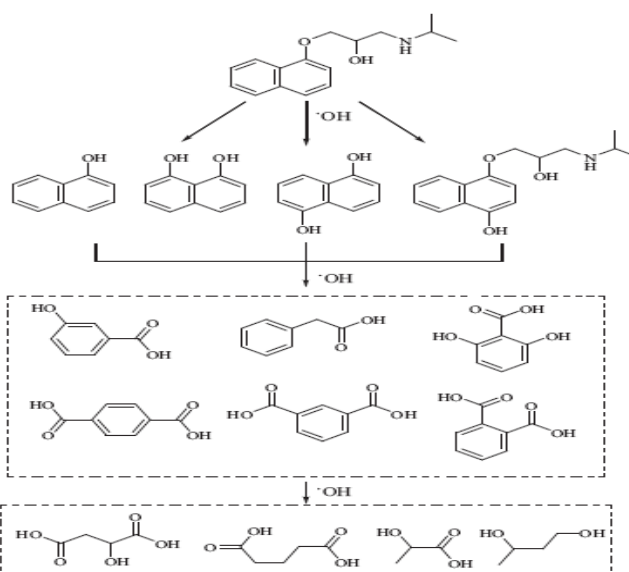


Figure I.38 : Voies de photodégradation indirecte de propranolol dans le système Fe(III)Cit.

Les radicaux HO• attaquent en premier lieu la chaîne latérale puis le cycle benzénique du propranolol, conduisant à la formation de deux photoproduits : naphthalén-1-ol et 4-hydroxypropranolol [63].

L'oxydation supplémentaire de naphthalén-1-ol a abouti au 1,5-dihydroxynaphthalène, et au 1,6-dihydroxynaphthalène. Le subséquent clivage de l'un des cycles benzénique a donné lieu à la production de certains composés de la série du benzène tels que l'acide benzèneacétique, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 1,3-benzènedicarboxylique, l'acide 1,4-benzènedicarboxylique, et l'acide 2,6-dihydroxybenzoïque. En outre, HO• réagit avec les intermédiaires de faible poids moléculaire des acides carboxyliques [126].

Jusqu'à maintenant, aucune étude ne s'est focalisée sur la dégradation des produits pharmaceutiques contenant : le DCF, l'ASP et CBZ par le complexe Fe(III)Cit. Pour cela, notre intérêt dans cette étude s'est basé sur l'élimination de ces produits par le complexe Fe(III)Cit par voie photochimique.

I.9. Généralité sur les produits pharmaceutiques

Ces dernières années, la contamination de l'eau et des écosystèmes aquatiques a considérablement augmenté en raison de la croissance des activités industrielles. Différents polluants émergents, y compris les produits pharmaceutiques regroupés sous le sigle PPCPs (ou Pharmaceuticals and Personal Care Products [Ce sigle se réfère à tout produit utilisé par les particuliers pour la santé, pour des raisons cosmétiques]) et leurs métabolites pénètrent en permanence dans le milieu aquatique. Il a été montré que ces polluants sont présents dans les différents compartiments aquatiques (rivière, lac, effluents de station de traitement des eaux usées, eau potable, effluents hospitaliers et domestiques...). Leur accumulation dans l'environnement constitue une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes.

I.9.1. 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 [134]: (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.21** on trouve quelques classes de médicaments avec quelques exemples de chaque classe [135,136].

Tableau I.21 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments.

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Analgésiques & Antalgiques	Aspirine	Anticancéreux	Cyclophosphamide
	Paracétamol		Ifosfamide
	Phenazone Tramadol		
Anti-inflammatoires non stéroïdiens	Ibuprofen	Antibiotiques	Amoxicilline
	Diclofenac		Pénicillines
	Naproxène		Sulfonamides
Anticonvulsivants	Carbamazépine	β-bloquants	Atenolol
			Bisoprolol
			Carazolol
Anti-diabétiques	Metformine	Anticoagulants	Warfarine
-Stéroïdes & hormones	Progestérone	Antiarythmiques	Amiodarone
	Testostérone		
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.9.2. Consommation des produits pharmaceutiques

I.9.2.1. Consommation mondiale

Les pays industrialisés sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques, l'Amérique du Nord, l'Europe, et le Japon représentant environ 80% du marché mondial pour moins de 15% de la population comme le montre le **Tableau I.22**. En 2006, les achats de médicaments par les pharmacies de détail représentaient plus de 388 000 millions de dollars, dont plus de la moitié pour les Etats Unis et un quart pour l'Europe [137].

Tableau I.22 : Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde entre décembre 2005 et 2006 [137].

	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

Ainsi, en Europe, environ 4000 composés pharmaceutiques actifs, sont destinés à l'homme ou aux animaux. Parmi les médicaments les plus vendus, on retrouve les antidouleurs (antalgiques et analgésiques), les anti-inflammatoires, les bêta-bloquants, les composés neuroactifs (antiépileptiques, anxiolytiques, antidépresseurs, psychostimulants...), les antiasthmatiques, les régulateurs lipidiques, les antidiabétiques, les antibiotiques, les contraceptifs et autres hormones. Les deux premières classes représentaient 5 à 10 % de la consommation européenne exprimée en nombre d'unités standards (l'unité standard correspond à la plus petite dose commune d'une spécialité tous dosages confondus (ex : 1 comprimé, 1 ampoule, 1 cuillère-mesure...)) par habitant et par an en 2006 [138]. Le paracétamol est certainement le plus utilisé avec une production mondiale de 120000 t/an, alors que celle de l'acide acétylsalicylique (aspirine) stagne à 35000 t/an.

I.9.2.2. 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.23**) [139].

Tableau I.23 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 [140].

I.9.3. Evolution spatiotemporelle des produits pharmaceutiques

La mise en évidence des premiers résidus médicamenteux dans les eaux remonte à l'année 1976, à Kanas City dans le Missouri, où des concentrations de 28,79 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'acide salicylique (analgésique, métabolite de l'aspirine) et 7,09 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'acide clofibrrique (hypolipémiant) avaient été quantifiées dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue Rivers» [141]. Ces concentrations représentaient respectivement 8,64 Kg et 2,13 Kg de médicaments déversés chaque jour dans les eaux.

Cependant, les premiers rapports scientifiques concernant la présence de résidus médicamenteux dans les eaux, publiés aux Etats Unis dans les années 70, n'ont reçu que peu d'attention, jusqu'à ce que de premiers liens soient établis entre un produit pharmaceutique, l'éthinylestradiol, et certains effets sur les poissons. En effet, il est aujourd'hui scientifiquement prouvé que cet oestrogène est responsable du phénomène de féminisation des poissons (truites arc-en-ciel, carpes, gardons, poissons-zèbres.....) entraînant leurs extinctions progressives dans de nombreux pays [142]. Suite à cette découverte, l'attention scientifique portée sur les traces de médicaments dans les eaux et leurs impacts sur l'environnement s'est nettement accrue. En conséquence, le nombre de rapports et publications sur le sujet a largement progressé [143].

De nos jours, les résidus médicamenteux sont devenus un fait avéré et reconnu par les scientifiques qui suscite progressivement l'intérêt des collectivités.

Les gouvernements commencent à se pencher sur le sujet afin de déterminer et résoudre les problèmes et risques sous-jacents. Les difficultés rencontrées aujourd'hui concernent, d'une

part la quantification de ces contaminants environnementales et d'autre part la détermination des risques sanitaires associés.

I.9.4. Sources et voies d'accès dans l'environnement

Après l'utilisation, de nombreux des PP se retrouvent dans l'environnement par différentes voies (**Figure I.39**). Les principales sources des PP dans l'environnement sont les STEP [144], et le lessivage des décharges. Les PP ne sont pas souvent complètement et systématiquement éliminés par les procédés classiques de traitement des eaux usées. Ils sont donc fréquemment détectables dans les eaux de surface récupérées à des concentrations allant de quelque ng à $\mu\text{g.L}^{-1}$ [145]. La contamination de l'eau douce par les PP peut se produire par différentes manières. L'absorption des PP par l'organisme après l'utilisation thérapeutique est une voie importante, suivie de son excrétion et de son rejet dans les égouts ou la fosse septique. Après traitement des eaux usées, elles peuvent être utilisées pour l'irrigation avec les biosolides (boues traitées) potentiellement utilisées comme engrais pour les terres agricoles [146]. Une autre source de PP dans l'environnement provient de processus de leur fabrication car ces installations, sont directement acheminées vers les STEP [147]. En outre, les PP peuvent atteindre les eaux souterraines par lessivage du sol, ce qui pourrait constituer une menace pour l'eau potable. En outre, les PP peuvent également atteindre l'eau douce par les eaux de ruissellement provenant de terres traitées avec les boues de digestion à des fins agricoles [148]. Les médicaments vétérinaires sont rejetés dans l'environnement lorsque les déchets animaux à l'état solide ou liquide sont pulvérisés sur un champ agricole en tant qu'engrais. En conséquence, les eaux de ruissellement agricoles peuvent pénétrer dans les systèmes d'eau douce et s'infiltrer dans les eaux souterraines [149]. (**Figure I.39**).

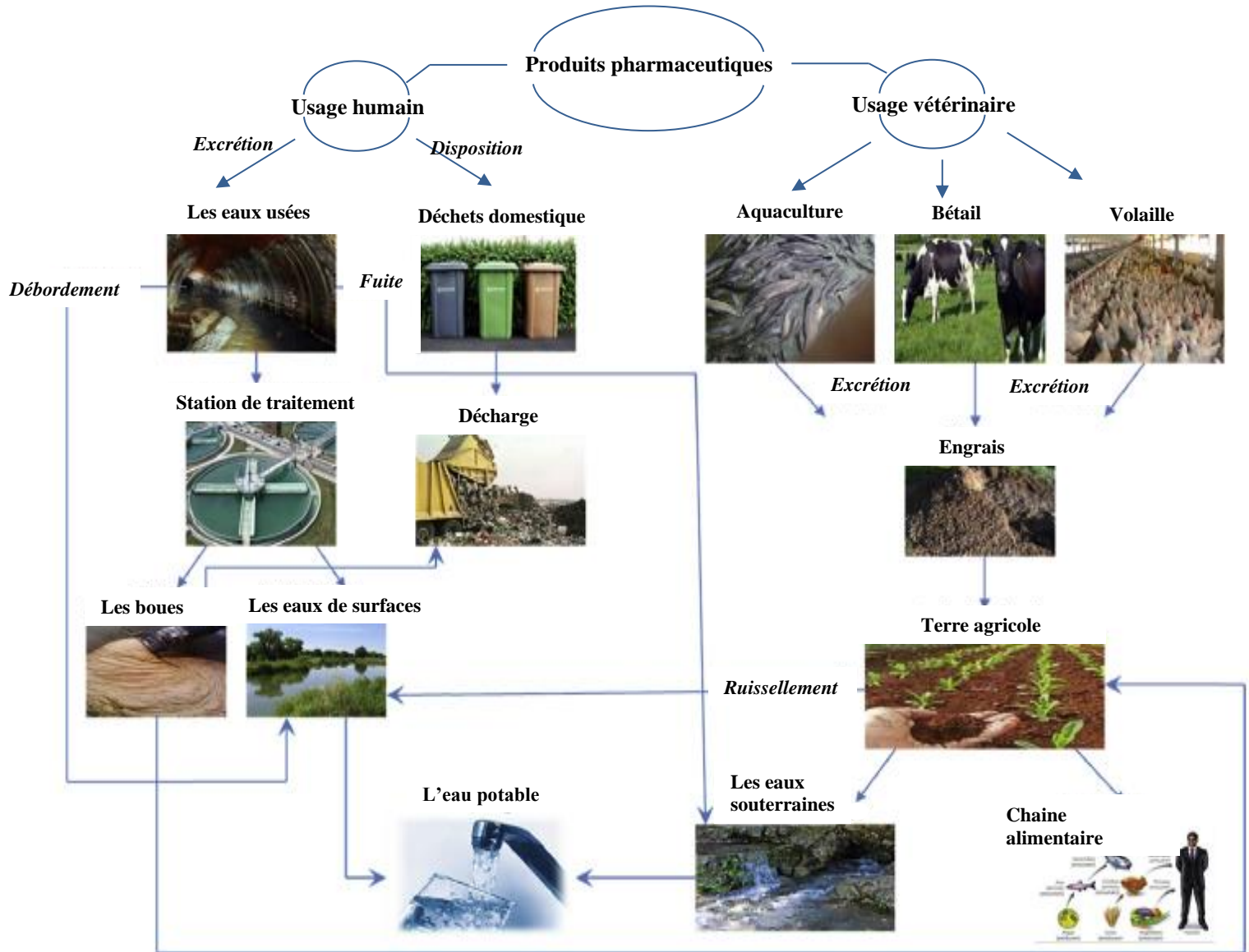


Figure I.39 : Sources de contamination de l'environnement par les PP.

I.9.5. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Plus de 400 produits pharmaceutiques appartenant à diverses classes thérapeutiques ont été détectés à des concentrations allant du nano-grammes par litre (10^{-9} g.L⁻¹) à quelques centaines de microgrammes par litre (10^{-6} g.L⁻¹) dans diverses matrices environnementales : les eaux de surface et les effluents des stations d'épuration mais aussi les eaux souterraines, les eaux potables ou encore les eaux marines.

Une étude récente réalisée par S. Fekadu et al. [150] fournit un aperçu sur la contamination des milieux aquatiques africains et européens par 71 PP a montré que le sulfaméthoxazole, la carbamazépine, le diclofénac, le triméthoprime, l'ibuprofène, le naproxène, le paracétamol (acétaminophène), le kétoprofène, la venlafaxine et la clarithromycine sont les composés

pharmaceutiques les plus fréquemment détectés et quantifiés dans le continent africain et européen. Les concentrations maximales du 17 β -estradiol, l'estriol, la ciprofoxacine, sulfaméthoxazole, paracétamol et naproxène détectées dans les milieux aquatiques africains sont ~ 3140, ~ 20 000, ~ 125, ~ 100, ~ 215 et ~ 171 fois plus élevés que les concentrations rapportées dans les études européennes.

En Europe, les composés tels que le diclofénac, l'ibuprofène, le triclosan, la sulfadimidine, la carbamazépine et la fluoxétine ont été signalés à une concentration supérieure aux critères d'effet toxicologique disponibles.

D'une manière générale, les concentrations des PP retrouvées dans l'environnement varient d'un composé à l'autre, mais également d'un site à l'autre. Les différences régionales d'utilisation des médicaments ainsi que la biodégradabilité des PP et de leurs métabolites pourraient expliquer ces différences de concentrations retrouvées dans l'environnement.

I.9.6. Devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Le devenir des PP dans l'eau est fonction d'une part des caractéristiques physico-chimiques de chaque molécule, comme la solubilité dans l'eau, la constante d'acidité de l'équilibre acido-basique (pKa) ... et d'autre part des conditions du milieu. Dans l'eau, la température, le pH, la présence de cations, le potentiel d'oxydoréduction, le coefficient de partage octanol-eau (log Kow)... gouvernent la stabilité des molécules dans l'environnement.

Comme il est décrit dans la **figure I.40**, les médicaments sont soumis à différents mécanismes de dégradation comme l'hydrolyse, la photolyse, la biodégradation et l'adsorption. L'hydrolyse est la dégradation d'une substance par l'eau, la photolyse est définie par l'interaction entre les photons issus de la lumière et la molécule cible, la biodégradation est la décomposition de la molécule par les micro-organismes comme les bactéries, les algues ou les champignons, enfin l'adsorption est le phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, liquide-solide...).

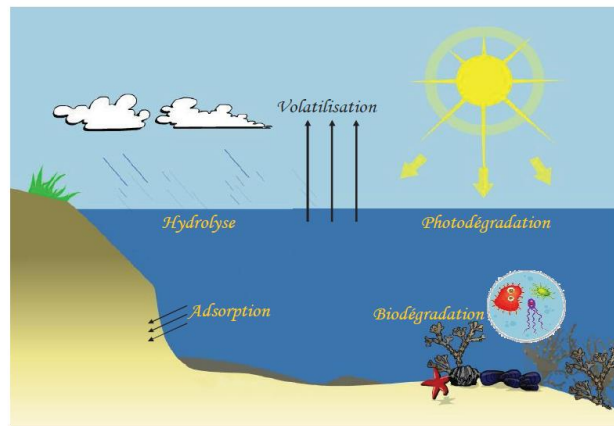


Figure I.40 : Principaux mécanismes d'élimination des micropolluants dans les écosystèmes aquatiques

I.9.7. Produits pharmaceutiques étudiés

I.9.7.1. Diclofénac

Le DCF est un médicament appartenant à la famille des AINS utilisé dans le traitement de l'inflammation et la douleur associées à différentes maladies rhumatismales et non rhumatismales. C'est l'un des anti-inflammatoire non stéroïdien les plus souvent prescrits, sa consommation dans le monde est environ 877 t/an [151].

▪ Métabolisme

Après administration par voie orale, le temps de demi-vie du DCF dans le corps est de 2 h. Les données de métabolisme rapportent que 65 % sont éliminés dans les urines (seulement 6 % restent sous forme inchangé) sous forme des dérivés hydroxylés (4'-hydroxy-DCF; 4'5'-dihydroxy-DCF; 3'-hydroxy-DCF; 5'-hydroxy-DCF) ou dérivés méthoxylés (3'-hydroxy-4'-méthoxy DCF) et plus loin conjugué à des glucuronides [152–154] et 35 % de la dose sont éliminés sous formes de métabolites fécaux qui ne sont pas encore identifiés [151].

▪ Présence dans l'environnement

Le DCF fait partie des substances pharmaceutiques les plus fréquemment détectées dans l'environnement. Des mesures de concentration montrent que le DCF est présent dans les eaux de surfaces de quelques ng.L^{-1} jusqu'à $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ [155] et dans le sol avec une concentration qui peut aller jusqu'à $1,16 \mu\text{g.kg}^{-1}$ [156]. Sa concentration dans les effluents peut atteindre $94,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et les traitements effectués au niveau des STEP peuvent éliminer jusqu'à 80 % de la quantité rejetée dans les effluents [157].

▪ Devenir dans l'eau

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

[158]. Le DCF est réputé non persistant dans le milieu aquatique, avec une demi-vie moyenne de moins d'un jour ($t_{1/2} = 4$ h) [152]. D'autres auteurs parlent d'une demi-vie de 8 jours [159] ou 5 jours [158].

▪ Toxicité

La toxicité aiguë et chronique des substances pharmaceutiques sont évaluées par des tests sur des organismes de laboratoires tels que les algues, le zooplancton et autres invertébrés et les poissons.

Le DCF a la toxicité aquatique aiguë la plus élevée de la classe des AIS et AINS [160] et les micro-organismes qui comprennent habituellement des biofilms lotiques sont inhibés par des concentrations d'environ $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ [161]. D'autre part, la présence de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ DCF a été signalée pour endommager le foie et la cellule rénale fonctions dans le poisson [162].

Pour des concentrations de l'ordre du mg.L^{-1} , le DCF peut causer aussi une toxicité chronique chez les invertébrés [163], un retard d'éclosion chez les embryons des poissons zèbre [164].

Le DCF a également inhibé la croissance du phytoplancton marin *Dunaliella tertiolecta* pour les concentrations de 25mg.L^{-1} et ci-dessus [165]. Pour cet organisme, l'exposition de 96 h donne une valeur de $\text{CE}_{50} = 185.69 \text{mg.L}^{-1}$ [165].

I.9.7.2. Aspirine

L'acide acétylsalicylique, connu sous le nom d'aspirine (ASP) est l'un des médicaments le plus consommé dans le monde. C'est un médicament de la famille AINS, couramment utilisé pour soulager la fièvre ainsi les douleurs de la migraine [166].

L'utilisation large de l'ASP entraîne une énorme production de ce médicament ; il y a environ 35000 tonnes d'acide acétylsalicylique comprimés fabriqués dans le monde entier chaque année [167].

▪ Métabolisme

Après administration par voie orale et l'absorption par le corps, l'ASP est rapidement hydrolysée en acide salicylique (AS) par autolyse spontanée dépendante du pH et digestion dépendante de l'enzyme estérase [168–171]. L'acide salicylique est ensuite métabolisé en acide gentisique (AG), acide salicylurique (ASU), salicyl acyl glucuronide (ASAG), salicylphénolique glucuronide (ASPG), acide salicylurique glucuronide phénolique (ASUGP) et l'acide gentisurique (AGU) par le cytochrome P450 (CYP450), l'acyl-CoA N-acyltransférase (ACNAT) et l'uridine 5'- diphosphoglucuronosyltransférases (UGTs) (**Figure I.41**) [172].

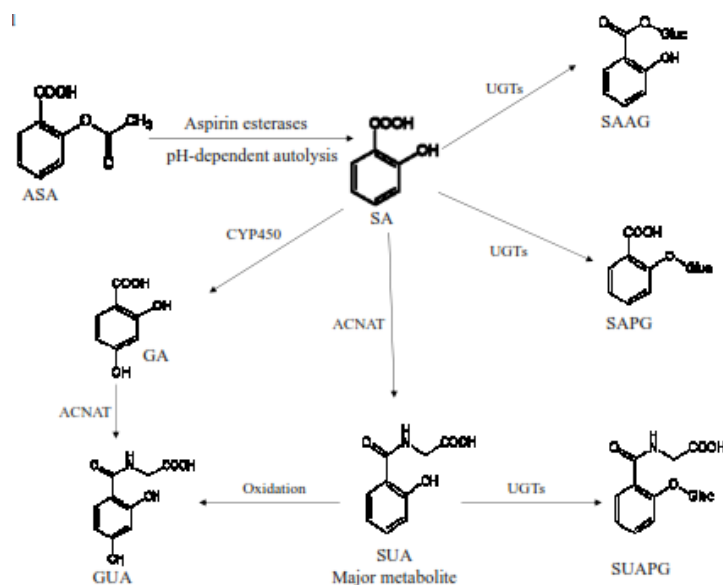


Figure I.41 : Voie métabolique de l'ASP in vivo.

L'ASU est le métabolite major détecté dans l'urine des patients traités avec une dose quotidienne supérieure à 600 mg [173], métabolisé par ACNAT et représentant 51 % des métabolites totaux [174].

▪ Présence dans l'environnement

L'ASP a été trouvée dans les eaux usées jusqu'à 1500 ng.L^{-1} et dans les eaux de surface jusqu'à 340 ng.L^{-1} en Allemagne [175]. L'efficacité de l'élimination de la STEP était d'environ 80 % [175]. Dans la STEP, la quantité de l'ASP déclarée était de 1500 à 5000 ng.L^{-1} [176], on s'attend donc à ce que la quantité d'effluent atteigne 300 à 1000 ng.L^{-1} . Les premières études rapportent des valeurs maximales de 340 ng.L^{-1} . Une autre étude a trouvé une quantité de 37 ng.L^{-1} , 36 ng.L^{-1} et 28 ng.L^{-1} dans 3 sites d'une grande rivière située au nord-ouest de la Roumanie [177].

▪ Devenir dans l'eau

Lorsque l'ASP est exposée à l'eau ou à l'humidité, elle commence à s'hydrolyser, ce qui entraîne la formation d'acide salicylique et d'acide acétique. La cinétique d'hydrolyse que l'aspirine peut subir une fois dissoute dans une solution basique est du second ordre car il dépend non seulement de la concentration en aspirine, mais également du pH de la solution [178].

▪ Toxicité

Afin d'évaluer la pertinence écotoxicologique, des tests ont été réalisés sur l'inhibition de la croissance des algues et l'immobilisation de *Daphnia magna*. Les résultats donnent une toxicité aiguë de l'ASP avec de la CE_{50} égale à 106.7 mg.L^{-1} pour les algues et $88,1 \text{ mg.L}^{-1}$ pour

Daphnia magna après l'exposition de 48 h. Ces valeurs sont considérées comme potentiellement nocives pour les organismes aquatiques [179].

Une autre étude montre que l'ASP affecte la reproduction de *Daphnia magna* et *Daphnia longispina* lors de l'exposition de 48 h avec une concentration CE_{50} égale à 1293,05 mg.L⁻¹ et 647,31 mg.L⁻¹ [180].

I.9.7.3. Carbamazépine

La CBZ est un composé pharmaceutique commercialisé sous le nom de Tegretol®. Il est couramment utilisé comme anti convulsant, dans le traitement de la douleur chronique psychopharmacothérapie, et aussi en combinaison avec d'autres médicaments pour le sevrage de l'alcool. Chaque année, environ 1014 tonnes de CBZ sont consommées dans le monde (la valeur estimée est conforme aux données de la santé de l'Intercontinental Marketing Services (IMS) [151] : 942 tonnes de CBZ ont été vendus durant l'année 2007 dans 76 grands pays qui représentent 96 % du marché pharmaceutique mondial, ce qui représente plus de 30 tonnes de CBZ qui doivent être éliminées des effluents.

▪ Métabolisme

Après administration par voie orale, environ 72 % sont absorbés par le corps tandis que 25 % sont excrétés dans les selles sous forme inchangée et 2-3 % de la dose administrée sont éliminées dans les urines [181].

La transformation de CBZ dans le corps humain a été largement étudiée. Une fois absorbée, la CBZ est fortement métabolisée par le foie par le cytochrome P450. Le travail réalisé par **H. Breton et al.** [182], a permis de mettre en évidence la présence de trois voies métaboliques : (i) la première consiste en la formation de l'époxycarbamazépine (EP-CBZ), ayant les propriétés anticonvulsants, et qui se transforme ensuite en dihydroxycarbamazépine (DiOH-CBZ) pour produire à la fin le métabolite 9-hydroxyméthyl-10-carbamoylacridane, (ii) la deuxième voie conduit principalement à la formation des produits hydroxylés, (iii) la dernière conduit à la formation des iminostilbènes.

▪ Présence dans l'environnement

La CBZ s'avère être parmi les résidus médicamenteux les plus fréquemment détectés dans les plans d'eau [151], sa concentration dans les eaux usées peut aller jusqu'à 6,3 µg.L⁻¹ [175]. Elle a été détectée aussi dans les eaux de surfaces à une concentration de 3,09 µg.L⁻¹ et dans l'eau potable jusqu'à 43 ng.L⁻¹ [183].

Une autre étude menée par **H. Fenet et al.** [184] montre la présence de CBZ et ses principaux métabolites : 10,11-dihydro-*trans*-10,11-dihydroxyl CBZ et l'époxy-CBZ à des concentrations maximales de respectivement 15,8 et 6,1 ng.L⁻¹ dans les eaux souterraines .

▪ Devenir dans l'eau

Contrairement au DCF, les temps de demi-vie observés pour la CBZ indiquent que ce médicament persiste dans le milieu aquatique. Dans les eaux de surface, la demi-vie de CBZ est située entre 63 [185] et plus de 100 jours [158]. De plus ce composé ne subit aucune hydrolyse en conditions environnementales comme le DCF.

▪ Toxicité

K. Younghee et al.[186] ont utilisés des bio-essais (*Vibrio fischeri* (une bactérie marine) et *Daphnia magna* (un invertébré d'eau douce)) pour évaluer la toxicité aquatique aiguë de CBZ par l'analyse de la CE₅₀. Les valeurs de la CE₅₀ pour *V. fischeri* et *D. magna* étaient respectivement de 52,5 mg.L⁻¹ (exposition de 5 min) et de 76,3 mg .L⁻¹ (exposition de 96 h).

M. Cleuvers [187] a réalisé une étude de l'impact de CBZ sur des algues type *Desmodesmus subspicatus* et des crustacées pendant 72 jours et 24 h respectivement. Il a montré que la présence de CBZ dans le milieu provoque une inhibition de la croissance pour les premiers (CE₅₀ = 74 mg.L⁻¹) et une immobilisation pour les deuxièmes (CE₅₀ = 112 mg.L⁻¹). Le même effet a été observé lors de l'exposition de ces algues à un «cocktail» de CBZ – acide clofibrique. Une autre étude a, par ailleurs, été menée par **F. Gagné et al.** [188] en exposant les moules d'eau douce : *Elliptio complanata* à des concentrations différentes en CBZ allant de 0 jusqu'à 100 µg.L⁻¹ pendant 24 h. Un effet sur l'activité cellulaire a été observé qui réside dans l'augmentation de la phagocytose.

I.9.8. Dégradation des produits pharmaceutiques étudiés par les procédés classiques

▪ Adsorption

En 2017, **E. Lember et al.**[189] ont étudié l'adsorption du DCF sur le charbon actif en poudre. Les résultats ont montré que 43 % de la concentration initiale du DCF ont été éliminé dans un temps de séjour de 5 min et la concentration à l'équilibre atteint en 60 min avec 82 % de la d'élimination en présence de 0.05 g.L⁻¹ du charbon actif.

L'adsorption du DCF sodique sur un charbon actif oxydé (CAO) a été également étudiée et comparée avec un charbon actif vierge (CA) [190]. Les auteurs ont montré une augmentation remarquable (~ 6 fois) de l'élimination du DCF par le CAO par rapport à le CA non modifié, malgré la diminution de la surface du CAO.

Une autre étude menée par **S. Jodeh et al.** [191] sur l'élimination du DCF par adsorption sur un charbon actif préparé à base de tissus de tubercules de *Cyclamen persicum* (CATC) révèle que 72 % du DCF ont été éliminés lorsque la dose de CATC était de 0,25 g et la concentration du DCF 50 mg.L⁻¹. Le pourcentage d'élimination augmente et atteint un maximum de 81% lorsque la concentration de DCF était de 70 mg.L⁻¹ et la dose de CATC 0,7 g à pH de 6 à 2.

Dans le cas de l'ASP, **H.T. Teo et al.** [192] ont testé l'adsorption de ce dernier sur un composite synthétisé (oxyde de fer-silice mésoporeuse MCM-41 (α -Fe₂O₃ /MCM-41)) par des méthodes hydrothermales et d'imprégnation. Les résultats obtenus ont révélé que le composite contient 25 % (rapport molaire) de Fe / Si (H) a donné la plus grande capacité d'adsorption et le modèle d'isotherme de Langmuir était le plus adapté, suggérant que l'adsorption de l'ASP à l'équilibre est un processus monomoléculaire.

Une autre étude d'adsorption de l'ASP réalisée par **K. Mphahlele et al.** [193] sur des polymères nanocomposites synthétisés (N-CNT/ β -CD et Fe/N-CNT/ β -CD) a montré que les capacités maximales d'adsorption sur les N-CNT/ β -CD et Fe/N-CNT/ β -CD étaient de 71,9 et 101 mg. g⁻¹, respectivement, à 298 K et après 30 min de contact.

En ce qui concerne la CBZ, l'adsorption de ce dernier sur un adsorbant extrait à partir du bois de pin a été étudiée par **M. Naghdi et al.** [194]. Les résultats ont montré que cet adsorbant peut éliminer jusqu'à 95 % de CBZ (74 μ g CBZ / g d'adsorbant) après 3 h de contact. L'adsorption de CBZ sur l'adsorbant a suivi le modèle d'isotherme de Freundlich et une cinétique de pseudo-deuxième ordre. De plus, une augmentation du pH de 3 à 8 peut améliorer l'efficacité d'adsorption de 2,3 fois.

M.H. To et al. [195] ont testé l'adsorption de CBZ sur la biomasse résiduelle dérivée du charbon actif. L'adsorption rapide de ce produit a eu lieu dans les 90 premières min et atteint l'équilibre après 4 h. Les données cinétiques ont été mieux ajustées par le modèle de Ritchie-second-order et confirmées par le modèle de diffusion-chimisorption. Les études des isothermes d'adsorption ont montré que la capacité maximale d'adsorption était de 0,72 mmol .g⁻¹.

▪ Oxydation

Une étude d'oxydation a été menée par **K.H.H. Aziz et al.** [196] sur la dégradation du DCF par une ozonation directe à l'obscurité. A pH = 5,6, une disparition totale du DCF (50 mg.L⁻¹) a été obtenue après 4 min de contact avec une constante de vitesse $\approx 10^6$ M⁻¹s⁻¹ et un rendement énergétique de 28 g / kWh. Cependant, l'ozonation entraîne une mauvaise minéralisation même après un traitement de 90 min. La présence de deux atomes de chlore dans l'anneau aromatique

du DCF engendre une étape de déchloration par l'ozonation et par conséquent, l'augmentation du taux de la dégradation [52].

Une étude récente réalisée par **H. Dong et al.** [197] sur la chloration du DCF (10 μM) en présence des ions de bromure et iodure a montré que l'ajout de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de ces deux ions ont accéléré la chloration du DCF où l'élimination du DCF après 20 min est <65% au cours de la chloration seule. Les auteurs ont montré aussi que la chloration du DCF en présence et en absence de ces ions suit une cinétique du second ordre où la réactivité du brome libre avec le DCF est supérieure à ceux du chlore et iode libres. À pH 7.0, la constante de vitesse k du Br-DCF est de 9320 $\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$ et qui est de 3680 et 3,2 fois de la réaction du DCF avec le chlore et l'iode respectivement.

Une technique oxydante a été particulièrement efficace dans la dégradation d'ASP. Cette dernière est basée sur l'utilisation d'ozone, où 3 mg. L^{-1} de cet oxydant suffit pour détruire plus de 85–95 % d'ASP au bout de 27 min [198–200].

Une étude d'oxydation a été menée par **Y. Han et al.** [201] sur l'élimination de CBZ par chloration, chloramination et ozonation. Les résultats ont révélé qu'il reste 1,72 % et 39,20 % de CBZ après 24 h de chloration et chloramination respectivement tandis que 18,69% de CBZ après 30 min d'ozonation comparativement à la concentration de CBZ dans le contrôle.

▪ Biodégradation

Dans ce domaine, plusieurs études se sont intéressées au devenir du DCF dans l'environnement. Une étude récente a montré que les souches bactériennes identifiées comme *Brevibacterium* sp. D4 extraits à partir des boues activés d'une station d'épuration municipale sont capables de dégrader 35% de 10 mg.L^{-1} du DCF comme seule source de carbone; l'alimentation périodique avec l'acétate comme source de carbone supplémentaire a entraîné une augmentation de la biodégradation à des niveaux allant jusqu'à 90 % [202].

Une autre étude menée par **S. Poirier-Larabie et al.** [203] a permis de suivre la biodégradation du DCF dans des conditions environnementales contrôlées. Les expériences de la biodégradation a été faite à l'obscurité dans des conditions aérobiques et anaérobiques avec une concentration élevée du DCF (9000 ng.mL^{-1}). Dans les milieux aérobiques, aucune biodégradation n'a été observée avant 24 h mais après 14 jours, trois produits de transformation ont été observés (**Figure I.42**). Ces produits ont persisté jusqu'à 57 jours d'exposition alors que la concentration du DCF ne diminue que de 42 %.

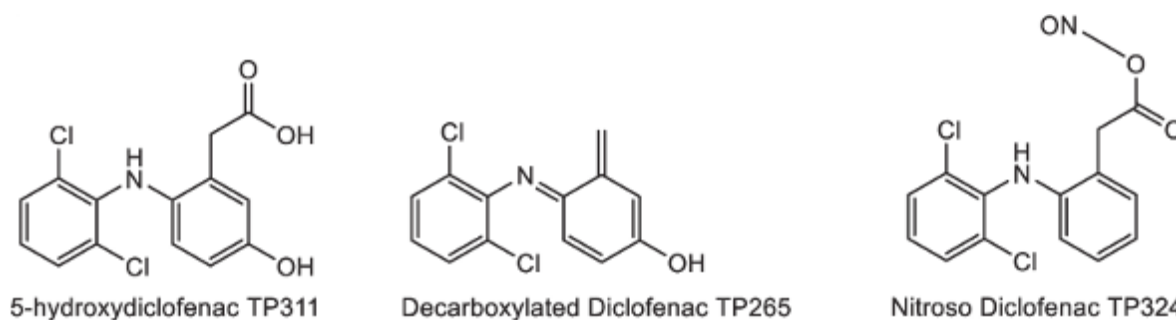


Figure I.42. Les produits de transformation du DCF issus de la biodégradation aérobie

Par contre dans les milieux anaérobiques, 1 % de dégradation a été obtenu et un seul produit de transformation a été détecté TP 324.

Pour l'ASP, les recherches réalisées ont prouvé que cette molécule est complètement biodégradable dans les systèmes de test de laboratoire, mais il est éliminé à 80–98% dans les stations d'épuration à grande échelle, où une fraction considérable des métabolites est également éliminée [176,203–205].

Dans le cas de CBZ, **V.S. Bessa et al.** [202] ont étudié la biodégradation de ce produit en utilisant des souches bactériennes de type *Starkeya sp.* C11 et *Rhizobium sp.* C12. Leurs résultats ont montré que ces souches ont été capables de biodégrader 30% de 10 mg. L⁻¹ de CBZ comme seule source de carbone; l'ajout de l'acétate comme source supplémentaire n'a pas amélioré la biodégradation de CBZ par ces souches.

La biodegradation de CBZ a été réalisée par deux espèces de microalgues *Scenedesmus obliquus* et *Chlamydomonas mexicana* [206]. Les résultats montrent que la croissance de *S. obliquus* était significativement inhibée (97%) à 200 mg.L⁻¹ de CBZ par rapport au contrôle après 10 jours; tandis que *C. mexicana* présentait une inhibition de 30 % dans les mêmes conditions expérimentales. Deux métabolites [10,11-dihydro-10,11-exoxycarbamazépine (EPCBZ) et n-hydroxy-CBZ (n-OH-CBZ)] ont été identifiés par UPLC-MS, à la suite de la biodégradation de CBZ par *C. mexicana*.

I.9.9. Dégradation des produits pharmaceutiques étudiés par les POA

Durant les dernières décennies, de très nombreux procédés d'oxydation avancée ont été étudiés à l'échelle laboratoire (mécanismes réactionnels, étude cinétique...) ou à l'échelle pilote (étude de faisabilité, évaluation technico-économique...).

Les POA ont été définis par **W.H. Glaze et al.** [207] comme « des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyle) en quantité suffisante pour effectuer

la purification de l'eau ». Ces techniques ont amélioré les rendements d'élimination. Certains auteurs ont ainsi montré que l'élimination de l'ibuprofène est de l'ordre de 30 % dans une filière classique et passe à près de 80 % lors d'oxydation avancée [208]. D'autres semblent obtenir des résultats satisfaisants sur la CBZ et le DCF [209].

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyle, pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant, les radicaux hydroxyle sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques (**Tableau I.24**). Les radicaux hydroxyle peuvent réagir sur les composés organiques avec des constantes cinétiques variant entre 10^7 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [210,211]. Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxyde peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique.

D'autres oxydants tels que XeF et OF₂ ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur attitude à former des trihalométhanes cancérigènes [212]. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques (HO•, O₃, H₂O₂), sont attractifs pour les traitements de l'eau.

Tableau I.24 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques

Oxydant	E ⁰ (V/ENH)
F₂	3,03
HO•	2,80
O₃	2,07
H₂O₂ en milieu acide	1,78
HO₂•	1,7
Cl₂	1,36
O₂	1,23

La dégradation du DCF par la réaction photo-Fenton en utilisant le complexe Fe(III)Ox (Fe³⁺/H₂O₂ / acide oxalique / UVA-Visible) en solution aqueuse a été étudiée par **B.M. Souza et al.** [213]. L'efficacité du procédé photo-Fenton a été évaluée à différents rapports molaires fer / oxalate (1: 3; 1: 6 et 1: 9; [Fe³⁺] = 2 mg.L⁻¹), dans des conditions contrôlées du pH (5,0 et 6,0). Les résultats ont montré une dégradation complète du DCF (en dessous de la limite de détection) ([DCF] = 20 mg.L⁻¹, T = 25 C° et I = 41,6 W_{UV}.m⁻²), avec un rapport molaire de fer / oxalate de 1: 3 à pH 5,0 et de 1: 9 à pH 6,0 et une minéralisation de 55 % et 63,0 % après 90 min d'irradiation en consommant 2,0 et 1,9 mM du H₂O₂ respectivement. De plus, la

présence des ions inorganiques, tels que sulfate, chlorure, nitrate, ammonium et bicarbonate avec une concentration de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, l'augmentation de la température (15 à 45 °C) et l'augmentation de l'irradiation UVA ($27,8$ à $41,6 \text{ W}_{\text{UV}}.\text{m}^{-2}$) n'ont pas influencé de manière significative sur la vitesse de dégradation. Bien que la dégradation du DCF a été principalement attribuée aux radicaux hydroxyle, d'autres espèces de radicaux formées lors de la photodécarboxylation du complexe Fe(III)Ox peuvent également jouer un rôle important.

L'irradiation solaire en utilisant les meilleures conditions obtenues (pH 5,0 ; rapport molaire fer / oxalate de 1: 3) a donné des résultats similaires à ceux obtenus sous irradiation artificielle. Les auteurs ont pu également trouver que les atomes d'azote et de chlore présents dans la structure de la molécule du DCF est facilement libérés dans la solution sous forme d'ions chlorure, ammonium et nitrite. L'acide acétique est le principal acide carboxylique de faible poids moléculaire détecté au cours de la réaction, interrompant le processus de photo-Fenton en raison de la faible photoactivité du complexe formé (Fe(III)Acétate) et de son caractère récalcitrant pour la poursuite de la minéralisation par l'attaque des radicaux hydroxyle.

Une étude réalisée par **S.P. Sun et al.** [214] s'est focalisée sur la dégradation de CBZ par le procédé like-Fenton en utilisant le complexe Fe(III)NTA comme source de Fe^{3+} . Les résultats obtenus ont montré que la dégradation de CBZ, par le procédé Fe(III)NTA/ H_2O_2 suite une cinétique de pseudo premier ordre 1 et la disparition totale de ce produit présent initialement à une concentration de $6,35 \times 10^{-5} \text{ M}$ est obtenue après 120 min de réaction ($[\text{Fe}^{+3}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{+3}] = 155:1$ et $[\text{NTA} : \text{Fe}^{+3}] = 3 : 1$) à pH neutre et à température ambiante avec une constante de vitesse apparente égale à $0,049 \text{ min}^{-1}$. Dans cette étude, l'oxydation de CBZ s'effectue par l'attaque des radicaux hydroxyle. Cette oxydation peut conduire à des réactions d'hydroxylation, de cyclisation et d'époxydation comme le montre le mécanisme proposé (**Figure I.43**).

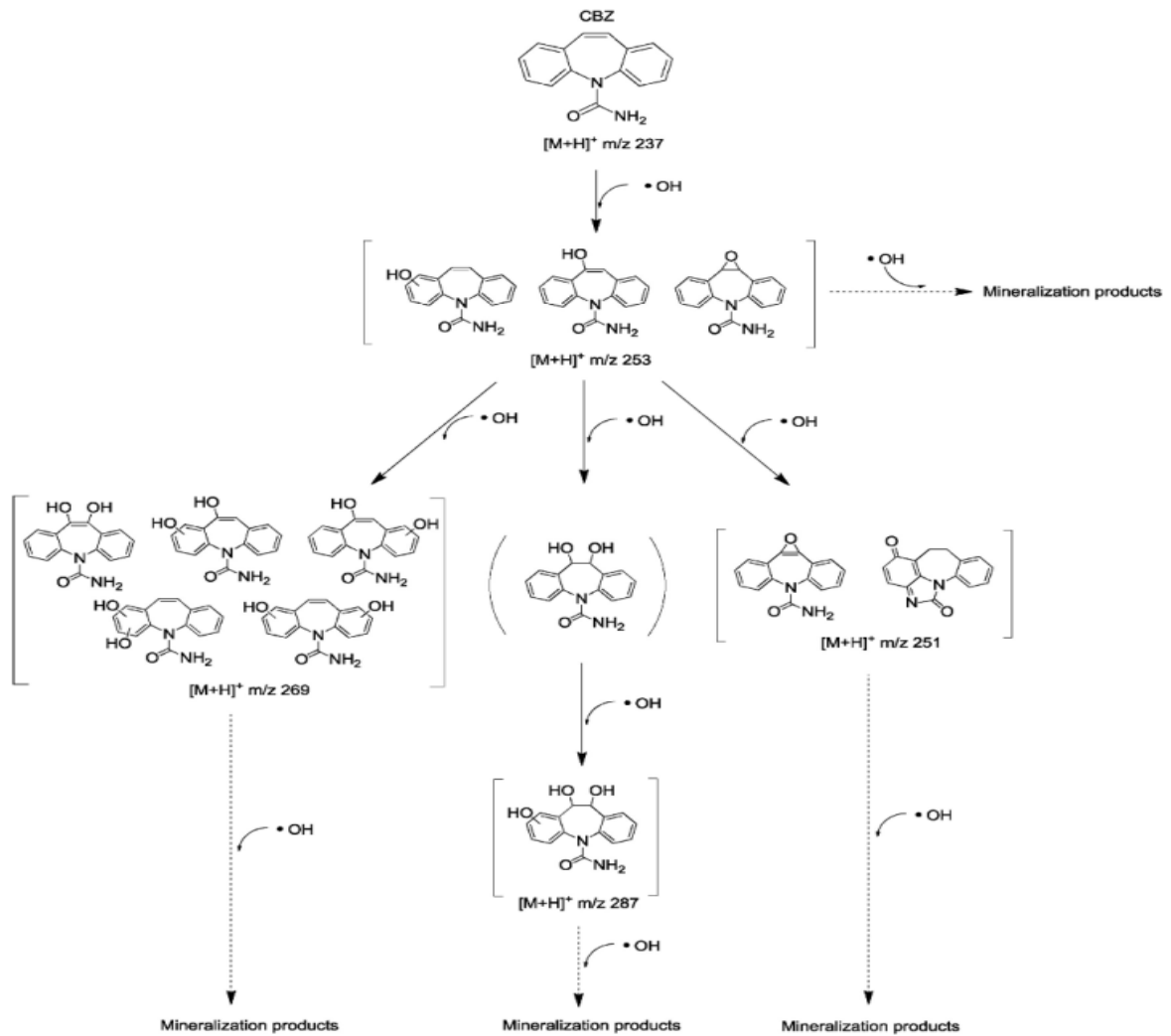


Figure I.43 : Les voies proposées pour la dégradation de CBZ par le système Fe(III)NTA/ H₂O₂ [214].

Pour l'ASP, jusqu'à maintenant aucune étude n'a été effectuée sur la photodégradation de ce composé par un complexe organique de Fe(III).

Références bibliographiques

- [1] A. Ringbom, « Les complexes en chimie analytique », 1967.
- [2] P. A. Bartlett, C. K. Marlowe, P. P. Giannousis, et J. E. Hanson, « Phosphorus-containing peptide analogs as peptidase inhibitors », in *Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology*, 1987, vol. 52, p. 83–90.
- [3] A. Yiotakis, D. Georgiadis, M. Matziari, A. Makaritis, et V. Dive, « Phosphinic peptides: Synthetic approaches and biochemical evaluation as Zn-metalloprotease inhibitors », *Curr. Org. Chem.*, vol. 8, n° 12, p. 1135–1158, 2004.
- [4] V. Dive *et al.*, « Phosphinic peptides as zinc metalloproteinase inhibitors », *Cell. Mol. Life Sci. CMLS*, vol. 61, n° 16, p. 2010–2019, 2004.
- [5] G. Lente et J. H. Espenson, « Oxidation of 2, 4, 6-trichlorophenol by hydrogen peroxide. Comparison of different iron-based catalysts », *Green Chem.*, vol. 7, n° 1, p. 28–34, 2005.
- [6] I. Haiduc et C. Silvestru, « Metal compounds in cancer chemotherapy », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 99, p. 253–296, 1990.
- [7] « [INERIS DRC-03-46822-FLg/JL-03.0693]. - Recherche... - Google Scholar ». [En ligne]. Disponible sur: <https://scholar.google.fr>.
- [8] P. Arnaud, *Chimie organique: cours*. Dunod, 1997.
- [9] M. Takács, J. J. Alberts, et P. K. Egeberg, « Characterization of natural organic matter from eight Norwegian surface waters: proton and copper binding », *Environ. Int.*, vol. 25, n° 2-3, p. 315–323, 1999.
- [10] J. Buffle et R. A. Chalmers, « Complexation reactions in aquatic systems », 1988.
- [11] B. Sulzberger, H. Laubscher, et G. Karametaxas, « Photoredox reactions at the surface of iron (III)(hydr) oxides », *Aquat. Surf. Photochem. Lewis Publ. Boca Raton*, p. 53–74, 1994.
- [12] J. H. Martin, R. M. Gordon, et S. E. Fitzwater, « Iron in Antarctic waters », *Nature*, vol. 345, n° 6271, p. 156, 1990.
- [13] M. H. Conklin et M. R. Hoffmann, « Metal ion-sulfur (IV) chemistry. 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron (III)-sulfur (IV) complexes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, n° 8, p. 899–907, 1988.
- [14] V. Balzani et V. Carassiti, « Photochemistry of Coordination Compounds. », 1970.
- [15] A. G. Desai et R. M. Milburn, « Iron (III)-phenol complexes. IV. Further thermodynamic studies of iron (III)-phenolate and proton-phenolate associations », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 91, n° 8, p. 1958–1961, 1969.
- [16] 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.
- [17] I. J. Buerge et S. J. Hug, « Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 5, p. 1426–1432, 1997.
- [18] C. M. Flynn Jr, « Hydrolysis of inorganic iron (III) salts », *Chem. Rev.*, vol. 84, n° 1, p. 31–41, 1984.
- [19] E. M. Perdue, E. T. Gjessing, et W. Glaze, « Organic acids in aquatic ecosystems », in *Dahlem Workshop on Organic Acids in Aquatic Ecosystems (1989: Berlin, Germany)*, 1990.
- [20] B. P. Karadakov et D. I. Venkova, « The complexes of bismuth (III) and nitrilotriacetic acid », *Talanta*, vol. 17, n° 9, p. 878–883, 1970.
- [21] H. Ogino, T. Nagata, et K. Ogino, « Redox potentials and related thermodynamic parameters of (diaminopolycarboxylato) metal (III/II) redox couples », *Inorg. Chem.*, vol. 28, n° 19, p. 3656–3659, 1989.

- [22] R. M. Milburn, « A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. III. Heats and entropies of hydrolysis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, n° 3, p. 537–540, 1957.
- [23] C. F. Timberlake, « 975. Iron–malate and iron–citrate complexes », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 5078–5085, 1964.
- [24] D. L. Jones, « Organic acids in the rhizosphere—a critical review », *Plant Soil*, vol. 205, n° 1, p. 25–44, 1998.
- [25] H. B. Abrahamson, A. B. Rezvani, et J. G. Brushmiller, « Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 226, n° 1-2, p. 117–127, 1994.
- [26] 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.
- [27] E. M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 1985.
- [28] 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.
- [29] S. F. Guiang III, S. V. Krupa, et G. C. Pratt, « Measurements of S (IV) and organic anions in Minnesota rain », *Atmospheric Environ. 1967*, vol. 18, n° 8, p. 1677–1682, 1984.
- [30] 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.
- [31] R. Sempéré 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.
- [32] 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.
- [33] A. Limbeck et H. Puxbaum, « Organic acids in continental background aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 33, n° 12, p. 1847–1852, 1999.
- [34] 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.
- [35] D. Grosjean, « Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 12, p. 1506–1514, 1989.
- [36] 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.
- [37] R. W. Talbot, K. M. Beecher, R. C. Harriss, et W. R. Cofer, « 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.
- [38] 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.
- [39] B. A. Dekkiche, N. Seraghni, N. Debbache, I. Ghoul, et T. Sehili, « Effect of Natural and Artificial Light on Fe (III) Organic Complexes Photolysis: Case of Fe (III)-Malonate and Fe (III)-Malate », *Int. J. Chem. React. Eng.*
- [40] 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.

- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] G. Subramanian et G. Madras, « Introducing saccharic acid as an efficient iron chelate to enhance photo-Fenton degradation of organic contaminants », *Water Res.*, vol. 104, p. 168–177, 2016.
- [45] J. G. Velasco, J. Ortega, et J. Sancho, « On the composition and stability of some D (+) saccharic acid complexes », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 38, n° 4, p. 889–895, 1976.
- [46] C. Zhang *et al.*, « Degradation of atrazine photoinduced by Fe (III)–pyruvate complexes in the aqueous solution », *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, n° 1-3, p. 772–779, 2009.
- [47] L. Wang *et al.*, « Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, n° 7, p. 1059–1065, 2009.
- [48] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, et R. Andreozzi, « Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, p. 358–371, 2017.
- [49] N. Seraghi, 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.
- [50] 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.
- [51] A. J. Francis et C. J. Dodge, « Influence of complex structure on the biodegradation of iron-citrate complexes », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 59, n° 1, p. 109–113, 1993.
- [52] J. Strouse, S. W. Layten, et C. E. Strouse, « Structural studies of transition metal complexes of triionized and tetraionized citrate. Models for the coordination of the citrate ion to transition metal ions in solution and at the active site of aconitase », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, n° 2, p. 562–572, 1977.
- [53] R. E. Hamm, C. M. Shull Jr, et D. M. Grant, « Citrate complexes with iron (II) and iron (III) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, n° 8, p. 2111–2114, 1954.
- [54] A. E. Martell et R. M. Smith, « Critical stability constants: amino acids. Vol. 1 », *NY Springer*, 1974.
- [55] M. Bobtelsky et J. Jordan, « The structure and behavior of ferric tartrate and citrate complexes in dilute solutions1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, n° 10, p. 2286–2290, 1947.
- [56] O. E. Lanford et J. R. Quinan, « A spectrophotometric study of the reaction of ferric iron and citric acid », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, n° 9, p. 2900–2903, 1948.
- [57] P. Job, « Formation and stability of inorganic complexes in solution », 1928.
- [58] R. C. Warner et I. Weber, « The Cupric and Ferric Citrate Complexes1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n° 20, p. 5086–5094, 1953.
- [59] L.-C. Königsberger, E. Königsberger, P. M. May, et G. T. Hefter, « Complexation of iron (III) and iron (II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma », *J. Inorg. Biochem.*, vol. 78, n° 3, p. 175–184, 2000.

- [60] N. Quici, M. E. Morgada, R. T. Gettar, M. Bolte, et M. I. Litter, « Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe (III) and H₂O₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 71, n° 3-4, p. 117–124, 2007.
- [61] T. B. Field, J. L. McCourt, et W. A. E. McBryde, « Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution », *Can. J. Chem.*, vol. 52, n° 17, p. 3119–3124, 1974.
- [62] D. Nansheng, W. Feng, L. Fan, et X. Mei, « Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 36, n° 15, p. 3101–3112, 1998.
- [63] W. Stumm et J. J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, vol. 1022. Wiley, New York Chichester, 1996.
- [64] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, et E. Oliveros, « Photochemistry of Fe (III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 307, p. 9–15, 2015.
- [65] S. L. Andrianirinarivelo, J.-F. Pilichowski, et M. Bolte, « Nitritotriacetic acid transformation photo-induced by complexation with iron (III) in aqueous solution », *Transit. Met. Chem.*, vol. 18, n° 1, p. 37–41, 1993.
- [66] S. L. ANDRIANIRINAHARIVELO, « Phototransformation des acides aminopolycarboxyliques induite par complexation avec le fer (iii) et le cuivre (ii) en solution aqueuse », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 1992.
- [67] H. Ogino, T. Nagata, et K. Ogino, « Redox potentials and related thermodynamic parameters of (diaminopolycarboxylato) metal (III/II) redox couples », *Inorg. Chem.*, vol. 28, n° 19, p. 3656–3659, 1989.
- [68] R. L. Gustafson et A. E. Martell, « Hydrolytic Tendencies of Ferric Chelates¹ », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, n° 3, p. 576–582, 1963.
- [69] D. D. Perrin, « 633. The stability of complexes of ferric ion and amino-acids », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 3125–3128, 1958.
- [70] P. Vukosav et M. Mlakar, « Speciation of biochemically important iron complexes with amino acids: L-aspartic acid and L-aspartic acid-glycine mixture », *Electrochimica Acta*, vol. 139, p. 29–35, 2014.
- [71] A. Marion, M. Brigante, et G. Mailhot, « A new source of ammonia and carboxylic acids in cloud water: The first evidence of photochemical process involving an iron-amino acid complex », *Atmos. Environ.*, vol. 195, p. 179–186, 2018.
- [72] M. M. Rakhimova, T. M. Nurmatov, N. Z. Yusupov, D. A. Davlatshoeva, M. A. Ismailova, et A. Ismatov, « Iron aspartate complexes and model processes of their formation », *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 39, n° 10, p. 746–750, 2013.
- [73] C. K. Schmidt, M. Fleig, F. Sacher, et H.-J. Brauch, « Occurrence of aminopolycarboxylates in the aquatic environment of Germany », *Environ. Pollut.*, vol. 131, n° 1, p. 107–124, 2004.
- [74] J. L. Means, T. Kucak, et D. A. Crerar, « Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications », *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.*, vol. 1, n° 1, p. 45–60, 1980.
- [75] B. Nowack, « Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 19, p. 4009–4016, 2002.
- [76] 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.
- [77] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », PhD Thesis, 2005.

- [78] C. Zhang, « Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions », PhD Thesis, 2009.
- [79] 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.
- [80] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquié, M.-T. Maurette, E. Oliveros, et F. S. G. Einschlag, « Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, n° 3-4, p. 171–179, 2010.
- [81] D. A. Nichela *et al.*, « Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170, p. 312–321, 2015.
- [82] E. Matthus, N. T. De Oude, M. Bolte, et J. Lemaire, « Photodegradation of ferric ethylenediaminetetra (methylenephosphonic acid)(EDTMP) in aqueous solution », *Water Res.*, vol. 23, n° 7, p. 845–851, 1989.
- [83] Y.-S. Liu, G.-G. Ying, A. Shareef, et R. S. Kookana, « Photodegradation of three benzotriazoles induced by four FeIII–carboxylate complexes in water under ultraviolet irradiation », *Environ. Chem.*, vol. 10, n° 2, p. 135–143, 2013.
- [84] L. Luo *et al.*, « Synergistic effects of persistent free radicals and visible radiation on peroxymonosulfate activation by ferric citrate for the decomposition of organic contaminants », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, p. 404–411, 2017.
- [85] C. Ruales-Lonfat, J. F. Barona, A. Sienkiewicz, J. Vélez, L. N. Benítez, et C. Pulgarín, « Bacterial inactivation with iron citrate complex: a new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, p. 379–390, 2016.
- [86] P. A. Soares, M. Batalha, S. M. G. U. Souza, R. A. Boaventura, et V. J. Vilar, « Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater », *J. Environ. Manage.*, vol. 152, p. 120–131, 2015.
- [87] W. Wei, C. Yu, Q. Zhao, X. Qian, G. Li, et Y. Wan, « Synergy effect in photodegradation of contaminants from water using ordered mesoporous carbon-based titania catalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, p. 151–161, 2014.
- [88] G. Lente et I. Fábián, « A simple test to confirm the ligand substitution reactions of the hydrolytic iron (III) dimer », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 73, n° 1, p. 117–125, 2001.
- [89] Y. Zuo et J. Hoigne, « Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 5, p. 1014–1022, 1992.
- [90] M. E. Balmer et B. Sulzberger, « Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 14, p. 2418–2424, 1999.
- [91] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, et Y. Zhao, « Photocatalytic reaction by Fe (III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 197, n° 2-3, p. 382–388, 2008.
- [92] D. Zhou, F. Wu, et N. Deng, « Fe (III)–oxalate complexes induced photooxidation of diethylstilbestrol in water », *Chemosphere*, vol. 57, n° 4, p. 283–291, 2004.
- [93] D. Zhou, F. Wu, N. Deng, et W. Xiang, « Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts », *Water Res.*, vol. 38, n° 19, p. 4107–4116, 2004.

- [94] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, et S. R. Cater, « Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water », *Water Res.*, vol. 31, n° 4, p. 787–798, 1997.
- [95] W. Feng et D. Nansheng, « Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview », *Chemosphere*, vol. 41, n° 8, p. 1137–1147, 2000.
- [96] 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.
- [97] C. Weller, S. Horn, et H. Herrmann, « Photolysis of Fe (III) carboxylate complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, p. 24–36, 2013.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] E. Mentasti, « Equilibriums and kinetics of the complex formation between iron (III) and alpha.-hydroxycarboxylic acids », *Inorg. Chem.*, vol. 18, n° 6, p. 1512–1515, 1979.
- [101] A. Mellouki et Y. Mu, « On the atmospheric degradation of pyruvic acid in the gas phase », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 157, n° 2-3, p. 295–300, 2003.
- [102] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-carboxylate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [103] K. Sehested, E. Bjergbakke, O. L. Rasmussen, et H. Fricke, « Reactions of H₂O₃ in the Pulse-Irradiated Fe (II)–O₂ System », *J. Chem. Phys.*, vol. 51, n° 8, p. 3159–3166, 1969.
- [104] C. Weller, S. Horn, et H. Herrmann, « Effects of Fe (III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron (III)-oxalate complex photolysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 255, p. 41–49, 2013.
- [105] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, et M. A. Rodgers, « Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 21, p. 5347–5352, 1986.
- [106] J. Jeong et J. Yoon, « pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system », *Water Res.*, vol. 39, n° 13, p. 2893–2900, 2005.
- [107] T. J. Hardwick, « The rate constant of the reaction between ferrous ions and hydrogen peroxide in acid solution », *Can. J. Chem.*, vol. 35, n° 5, p. 428–436, 1957.
- [108] X. Feng, Z. Wang, Y. Chen, T. Tao, F. Wu, et Y. Zuo, « Effect of Fe (III)/citrate concentrations and ratio on the photoproduction of hydroxyl radicals: application on the degradation of diphenhydramine », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 20, p. 7007–7012, 2012.
- [109] C. J. Miles et P. L. Brezonik, « Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 9, p. 1089–1095, 1981.
- [110] B. Morgan et O. Lahav, « The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe (II) oxidation by O₂ in aqueous solution—basic principles and a simple heuristic description », *Chemosphere*, vol. 68, n° 11, p. 2080–2084, 2007.

- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] Y. Zhang, N. Klamerth, P. Chelme-Ayala, et M. Gamal El-Din, « Comparison of Nitrilotriacetic Acid and [S, S]-Ethylenediamine-N, N'-disuccinic Acid in UV–Fenton for the Treatment of Oil Sands Process-Affected Water at Natural pH », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n° 19, p. 10535–10544, 2016.
- [114] Y. Wu, M. Passananti, M. Brigante, W. Dong, et G. Mailhot, « Fe (III)–EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, n° 21, p. 12154–12162, 2014.
- [115] J. Li, G. Mailhot, F. Wu, et N. Deng, « Photochemical efficiency of Fe (III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 212, n° 1, p. 1–7, 2010.
- [116] J. L. Wang et L. J. Xu, « Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 3, p. 251–325, 2012.
- [117] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios, et D. Mantzavinos, « Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D », *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environ. Clean Technol.*, vol. 83, n° 6, p. 769–776, 2008.
- [118] J. J. Pignatello, E. Oliveros, et A. MacKay, « Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 1, p. 1–84, 2006.
- [119] M. Tokumura, R. Morito, R. Hatayama, et Y. Kawase, « Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: dynamic change of hydroxyl radical concentration », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, n° 3-4, p. 565–576, 2011.
- [120] A. Babuponnusami et K. Muthukumar, « A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 1, p. 557–572, 2014.
- [121] V. Kavitha et K. Palanivelu, « The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol », *Chemosphere*, vol. 55, n° 9, p. 1235–1243, 2004.
- [122] M. A. Oturan, M. Pimentel, N. Oturan, et I. Sirés, « Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, p. 173–182, 2008.
- [123] A. Wang, Y.-Y. Li, et A. L. Estrada, « Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, n° 3-4, p. 378–386, 2011.
- [124] C. Y. Kwan et W. Chu, « The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid », *Chemosphere*, vol. 67, n° 8, p. 1601–1611, 2007.
- [125] I. N. Dias *et al.*, « Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: a case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions », *Chem. Eng. J.*, vol. 247, p. 302–313, 2014.

- [126] 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.
- [127] T. Zhou, T.-T. Lim, et X. Wu, « Sonophotolytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands », *Water Res.*, vol. 45, n° 9, p. 2915–2924, 2011.
- [128] I. P. Pozdnyakov *et al.*, « Photophysics of Fe (III)–tartrate and Fe (III)–citrate complexes in aqueous solutions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 530, p. 45–48, 2012.
- [129] Y. Baba, T. Yatagai, T. Harada, et Y. Kawase, « Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling », *Chem. Eng. J.*, vol. 277, p. 229–241, 2015.
- [130] N. Brand, G. Mailhot, et M. Bolte, « Degradation photoinduced by Fe (III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 18, p. 2715–2720, 1998.
- [131] 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.
- [132] 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.
- [133] X. Feng *et al.*, « Photodegradation of parabens by Fe (III)-citrate complexes at circumneutral pH: matrix effect and reaction mechanism », *Sci. Total Environ.*, vol. 472, p. 130–136, 2014.
- [134] 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.
- [135] 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, p. 5–12, 2001.
- [136] E. Bergogne-Bérézin et P. Dellamonica, *Antibiothérapie en pratique clinique*. (DEPRECIATED), 1999.
- [137] 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, Paris Est, 2010.
- [138] C. Coetsier, « Approche intégrée de la gestion environnementale Des produits pharmaceutiques dans des rejets de Stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur: occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination », PhD Thesis, 2009.
- [139] M. Nacera et B. Brahim, « Consommation de médicaments et maîtrise des dépenses de santé en Algérie ».
- [140] O. Mehenni, « Médicaments : un chiffre d'affaires de 3,8 milliards de dollars en Algérie », *Algerie Eco*, 20-juin-2018. .
- [141] 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.
- [142] L. F. D. Zambrano, « THÈSEE », PhD Thesis, Université de Montpellier, 2009.
- [143] O. Bazard, « Les médicaments dans les eaux: présence et impact écotoxicologique. Exemple de trois molécules: ibuprofène, carbamazépine et ethinyl-estradiol », PhD Thesis, UHP-Université Henri Poincaré, 2011.

- [144] C. G. Daughton et T. A. Ternes, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? », *Environ. Health Perspect.*, vol. 107, n° suppl 6, p. 907–938, 1999.
- [145] W. Chen, J. Xu, S. Lu, W. Jiao, L. Wu, et A. C. Chang, « Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation », *Chemosphere*, vol. 93, n° 10, p. 2621–2630, 2013.
- [146] Y.-Y. Yang, I. A. Rodrigez-Jorquera, M. McGuire, et G. S. Toor, « Contaminants in the urban environment: microplastics », *UFIFAS Ext.*, 2015.
- [147] J. Fick, H. Söderström, R. H. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, et D. J. Larsson, « Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28, n° 12, p. 2522–2527, 2009.
- [148] A. Nikolaou, S. Meric, et D. Fatta, « Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, n° 4, p. 1225–1234, 2007.
- [149] M. La Farre, S. Pérez, L. Kantiani, et D. Barceló, « Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 27, n° 11, p. 991–1007, 2008.
- [150] S. Fekadu, E. Alemayehu, R. Dewil, et B. Van der Bruggen, « Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge », *Sci. Total Environ.*, 2018.
- [151] Y. Zhang, S.-U. Geißen, et C. Gal, « Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies », *Chemosphere*, vol. 73, n° 8, p. 1151–1161, 2008.
- [152] 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.
- [153] R. J. Sawchuk, J. A. Maloney, L. L. Cartier, R. J. Rackley, K. K. Chan, et H. S. Lau, « Analysis of diclofenac and four of its metabolites in human urine by HPLC », *Pharm. Res.*, vol. 12, n° 5, p. 756–762, 1995.
- [154] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, et M. Spiteller, « Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents », *Sci. Total Environ.*, vol. 405, n° 1-3, p. 310–316, 2008.
- [155] U. Jux, R. M. Baginski, H.-G. Arnold, M. Krönke, et P. N. Seng, « Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings », *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 205, n° 5, p. 393–398, 2002.
- [156] W. C. Li, « Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil », *Environ. Pollut.*, vol. 187, p. 193–201, 2014.
- [157] Y. Luo *et al.*, « A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment », *Sci. Total Environ.*, vol. 473, p. 619–641, 2014.
- [158] 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.
- [159] J. Garric et B. Ferrari, « Pharmaceuticals in aquatic ecosystems. Levels of exposure and biological effects: A review », *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.*, vol. 18, n° 3, p. 307–330, 2005.
- [160] K. Fent, A. A. Weston, et D. Caminada, « Ecotoxicology of human pharmaceuticals *Aquat Toxicol* 76: 122–159 », *Find This Artic. Online*, 2006.
- [161] M. Paje, U. Kuhlicke, M. Winkler, et T. Neu, « Inhibition of lotic biofilms by diclofenac », *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 59, n° 4-5, p. 488–492, 2002.

- [162] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H.-R. Köhler, et J. Schwaiger, « Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) », *Aquat. Toxicol.*, vol. 68, n° 2, p. 151–166, 2004.
- [163] B. Ferrari, N. Paxeus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric, « Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, n° 3, p. 359–370, 2003.
- [164] A. V. Hallare, H.-R. Köhler, et R. Triebkorn, « Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO », *Chemosphere*, vol. 56, n° 7, p. 659–666, 2004.
- [165] M. E. DeLorenzo et J. Fleming, « Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta* », *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 54, n° 2, p. 203–210, 2008.
- [166] R. B. Lipton, W. F. Stewart, R. E. Ryan, J. Saper, S. Silberstein, et F. Sheftell, « Efficacy and safety of acetaminophen, aspirin, and caffeine in alleviating migraine headache pain: three double-blind, randomized, placebo-controlled trials », *Arch. Neurol.*, vol. 55, n° 2, p. 210–217, 1998.
- [167] N. Ritu, S. Asheesh, et B. Dinesh, « Aspirin: An Overview of Randomized Controlled Trials. », *Int. J. Res. Pharm. Sci.*, vol. 2, n° 1, 2012.
- [168] M. Rowland, S. Riegelman, P. A. Harris, et S. D. Sholkoff, « Absorption Kinetics of Aspirin in Man follow Oral Administration of an Aqueous Solution », *J. Pharm. Sci.*, vol. 61, n° 3, p. 379–385, 1972.
- [169] M. Morikawa, M. INOUE, M. TSUBOI, et M. SUGIURA, « Studies on aspirin esterase of human serum », *Jpn. J. Pharmacol.*, vol. 29, n° 4, p. 581–586, 1979.
- [170] F. M. Williams, « Clinical significance of esterases in man », *Clin. Pharmacokinet.*, vol. 10, n° 5, p. 392–403, 1985.
- [171] P. Grešner, M. Dolník, I. Waczulíková, M. Bryszewska, L. Šikurová, et C. Watala, « Increased blood plasma hydrolysis of acetylsalicylic acid in type 2 diabetic patients: a role of plasma esterases », *Biochim. Biophys. Acta BBA-Gen. Subj.*, vol. 1760, n° 2, p. 207–215, 2006.
- [172] A. J. Hutt, J. Caldwell, et R. L. Smith, « The metabolism of aspirin in man: a population study », *Xenobiotica*, vol. 16, n° 3, p. 239–249, 1986.
- [173] L. Campbell, H. K. Wilson, A. M. Samuel, et D. Gompertz, « Interactions of m-xylene and aspirin metabolism in man. », *Occup. Environ. Med.*, vol. 45, n° 2, p. 127–132, 1988.
- [174] D. K. Patel, A. Ogunbona, L. J. Notarianni, et P. N. Bennett, « Depletion of plasma glycine and effect of glycine by mouth on salicylate metabolism during aspirin overdose », *Hum. Exp. Toxicol.*, vol. 9, n° 6, p. 389–395, 1990.
- [175] T. A. Ternes, « Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers », *Water Res.*, vol. 32, n° 11, p. 3245–3260, 1998.
- [176] S. Wiegel *et al.*, « Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries », *Chemosphere*, vol. 57, n° 2, p. 107–126, 2004.
- [177] Z. Moldovan, « Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania », *Chemosphere*, vol. 64, n° 11, p. 1808–1817, 2006.
- [178] M. J. H. Smith et P. K. Smith, « salicylates; a critical bibliographical review », 1966.
- [179] M. Cleuvers, « Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 59, n° 3, p. 309–315, 2004.

- [180] C. R. Marques, N. Abrantes, et F. Gonçalves, « Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid », *Environ. Toxicol. Int. J.*, vol. 19, n° 5, p. 518–526, 2004.
- [181] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, P. Picard, et R. Y. Surampalli, « Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine », *Sci. Total Environ.*, vol. 470, p. 58–75, 2014.
- [182] H. Breton, M. Cociglio, F. Bressolle, H. Peyriere, J. P. Blayac, et D. Hillaire-Buys, « Liquid chromatography–electrospray mass spectrometry determination of carbamazepine, oxcarbazepine and eight of their metabolites in human plasma », *J. Chromatogr. B*, vol. 828, n° 1-2, p. 80–90, 2005.
- [183] A. Togola et H. Budzinski, « Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1177, n° 1, p. 150–158, 2008.
- [184] H. Fenet *et al.*, « Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia », *Chemosphere*, vol. 88, n° 1, p. 49–54, 2012.
- [185] R. Andreatti, R. Marotta, G. Pinto, et A. Pollio, « Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity », *Water Res.*, vol. 36, n° 11, p. 2869–2877, 2002.
- [186] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, et J. Park, « Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea », *Environ. Int.*, vol. 33, n° 3, p. 370–375, 2007.
- [187] M. Cleuvers, « Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects », *Toxicol. Lett.*, vol. 142, n° 3, p. 185–194, 2003.
- [188] F. Gagné, E. Bérubé, M. Fournier, et C. Blaise, « Inflammatory properties of municipal effluents to *Elliptio complanata* mussels—lack of effects from anti-inflammatory drugs », *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.*, vol. 141, n° 4, p. 332–337, 2005.
- [189] E. Lember, K. Pachel, et E. Loigu, « Adsorption of Diclofenac, Sulfamethoxazole and Levofloxacin with Powdered Activated Carbon », in *Environmental Engineering. Proceedings of the International Conference on Environmental Engineering. ICEE, 2017*, vol. 10, p. 1–7.
- [190] B. N. Bhadra, P. W. Seo, et S. H. Jung, « Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 301, p. 27–34, 2016.
- [191] S. Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, et W. Jodeh, « Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC) », *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 20, n° 1, p. 32–38, 2016.
- [192] H. T. Teo, W. R. Siah, et L. Yuliati, « Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, p. 591–598, 2016.
- [193] K. Mphahlele, M. S. Onyango, et S. D. Mhlanga, « Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ β -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 4, p. 2619–2630, 2015.
- [194] M. Naghdi *et al.*, « Pine-wood derived nanobiochar for removal of carbamazepine from aqueous media: Adsorption behavior and influential parameters », *Arab. J. Chem.*, 2017.
- [195] M.-H. To, P. Hadi, C.-W. Hui, C. S. K. Lin, et G. McKay, « Mechanistic study of atenolol, acebutolol and carbamazepine adsorption on waste biomass derived activated carbon », *J. Mol. Liq.*, vol. 241, p. 386–398, 2017.

- [196] K. H. H. Aziz *et al.*, « Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma », *Chem. Eng. J.*, vol. 313, p. 1033–1041, 2017.
- [197] H. Dong, Z. Qiang, X. Yuan, et A. Luo, « Effects of bromide and iodide on the chlorination of diclofenac: Accelerated chlorination and enhanced formation of disinfection by-products », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 193, p. 415–420, 2018.
- [198] N. Nakada *et al.*, « Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant », *Water Res.*, vol. 41, n° 19, p. 4373–4382, 2007.
- [199] T. A. Ternes *et al.*, « Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? », *Water Res.*, vol. 37, n° 8, p. 1976–1982, 2003.
- [200] C. Gagnon, A. Lajeunesse, P. Cejka, F. Gagne, et R. Hausler, « Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes », *Ozone Sci. Eng.*, vol. 30, n° 5, p. 387–392, 2008.
- [201] Y. Han *et al.*, « Chlorination, chloramination and ozonation of carbamazepine enhance cytotoxicity and genotoxicity: Multi-endpoint evaluation and identification of its genotoxic transformation products », *J. Hazard. Mater.*, vol. 342, p. 679–688, 2018.
- [202] V. S. Bessa, I. S. Moreira, M. E. Tiritan, et P. M. L. Castro, « Enrichment of bacterial strains for the biodegradation of diclofenac and carbamazepine from activated sludge », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 120, p. 135–142, 2017.
- [203] S. Poirier-Larabie, P. A. Segura, et C. Gagnon, « Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions », *Sci. Total Environ.*, vol. 557, p. 257–267, 2016.
- [204] G. R. Boyd, H. Reemtsma, D. A. Grimm, et S. Mitra, « Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada », *Sci. Total Environ.*, vol. 311, n° 1-3, p. 135–149, 2003.
- [205] M. L. Richardson et J. M. Bowron, « The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment », *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 37, n° 1, p. 1–12, 1985.
- [206] J.-Q. Xiong *et al.*, « Biodegradation of carbamazepine using freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Scenedesmus obliquus* and the determination of its metabolic fate », *Bioresour. Technol.*, vol. 205, p. 183–190, 2016.
- [207] W. H. Glaze, J.-W. Kang, et D. H. Chapin, « The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation », 1987.
- [208] C. Zwiener et F. H. Frimmel, « Oxidative treatment of pharmaceuticals in water », *Water Res.*, vol. 34, n° 6, p. 1881–1885, 2000.
- [209] J. Radjenovic, M. Petrovic, et D. Barceló, « Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, n° 4, p. 1365–1377, 2007.
- [210] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ - in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.
- [211] L. R. Karam, D. S. Bergtold, et M. G. Simic, « Biomarkers of OH radical damage in vivo », *Free Radic. Res. Commun.*, vol. 12, n° 1, p. 11–16, 1991.
- [212] J. J. Rook, « Formation of haloforms during chlorination of natural waters », *Water Treat Exam*, vol. 23, p. 234–243, 1974.
- [213] 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.

- [214] S.-P. Sun, X. Zeng, et A. T. Lemley, « Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitrilotriacetate complexes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 252, p. 155–165, 2013.

Chapitre II

Moyens expérimentaux mis en œuvre

II. MOYENS EXPERIMENTAUX MIS EN ŒUVRE

Cette partie présente, les produits et les réactifs utilisés ainsi que les différents montages utilisés ou mis-en œuvre au laboratoire. La description des méthodes analytiques propres à chaque technique d'analyse du substrat est également détaillée.

II.1. Substrats et réactifs

Les substrats utilisés comme composés modèles lors de la dégradation photocatalytique sont trois produits pharmaceutiques à savoir : le DCF, l'ASP et la CBZ. Le premier produit est délivré par l'industrie pharmaceutique et les deux autres sont fournis par les laboratoires Fluka et Sigma respectivement et ont été utilisées sans purification préalable.

▪ Réactifs et solvants

Les expériences menées dans le cadre de ce travail, dans diverses conditions ont nécessité les réactifs de qualités analytiques suivantes :

- Perchlorate de fer $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%
- Acide citrique, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7)$ VWR Prolabo 99,5%
- Acide perchlorique (HClO_4) , Merck, 60%.
- Acide sulfurique, Prolabo, 96%
- Acide acétique, VWR Prolabo 100%
- Hydroxyde de Sodium, prolabo, 98%
- Peroxyde d'hydrogène, Scharlau, 30%
- Isopropanol, Scharlau, 99.8%
- Acétate de sodium, Prolabo, 99%
- Sel de Mohr, Labosi, 99 %
- Tétrachlorures de titane, Flucka, 98%
- Acétonitrile, qualité chromatographique, VWR Prolabo Chemicals
- Methanol, qualité chromatographique, VWR Prolabo Chemicals
- Chloroforme, Prolabo, 99%
- 1,10-phenanthroline, Prolabo, > 99%
- 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,
- Bicarbonate de sodium, Labosi, 99%
- Substances humique naturelles

II.2. Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec l'eau ultra pure de résistivité $\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtenue à l'aide d'un système milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). L'ajustement du pH à la valeur souhaitée a été effectué par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type «HANNA, HI 8521». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide des solutions tampons commerciales (pH = 4 et 7 dans le cas des solutions acides et pH = 7 et 10 dans le cas de solutions alcalines). La précision de mesure est de l'ordre de 0,01 unité.

- **Solution mère du DCF (10^{-3} M)**

0,0159 g de DCF a été dissoute dans 50 mL d'eau à température ambiante et maintenue sous agitation en absence de lumière pendant un jour pour obtenir la concentration voulue de DCF.

- **Solution mère de l'ASP ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$)**

0,05 g de l'acide acétylsalicylique est dissout dans 100 mL d'eau. Une agitation pendant une nuit a été maintenue pour assurer la dissolution totale de substrat. Une protection de la lumière était nécessaire.

- **Solution mère de CBZ ($7 \times 10^{-2} \text{ M}$)**

0,00425 g de CBZ a été dissoute dans 250 mL d'eau à température ambiante et maintenue sous agitation en absence de lumière pendant un jour pour obtenir la concentration voulue.

- **Solution mère de Fe(III) (13 mM)**

0,1110 g de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a été dissoute dans 25 mL d'eau pour obtenir la concentration de 13 mM, la solution doit être utilisée immédiatement après préparation.

- **Solution mère de l'ACit (13 mM)**

0,0624 g de l'acide citrique a été dissoute dans 25 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 de Tétrachlorure de titane (9x10⁻² M) dans l'acide sulfurique 2N**

54,8 mL d'acide sulfurique 36,5 N a été dilué dans une fiole de 1000 mL remplie à moitié à température ambiante, ensuite on ajoute 10 mL de tétrachlorure de titane. Une agitation pendant une nuit a été maintenue pour assurer la dissolution totale. Nous avons ensuite ajusté au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

II.3.3. Dosage des radicaux hydroxyle

- **Solution mère du benzène (2x10⁻² M)**

0,89 mL de benzène a été dilué dans 500 mL à température ambiante et à l'abri de la lumière. L'agitation a été maintenue jusqu'à homogénéisation. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur. Des solutions filles de 7x10⁻³ M ont été préparées à partir de la solution mère pour le dosage des radicaux hydroxyle.

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 x 10⁻³M)**

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. Dispositifs d'irradiation

II.4.1. Irradiation monochromatique à 365 nm (R1)

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. La lampe UV utilisée est une lampe à vapeur de mercure moyenne pression de type Philips HPW 125 émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante), est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en Pyrex de diamètre égal à 3 cm est placé au centre, entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement des solutions. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation (**Figure II.1**).

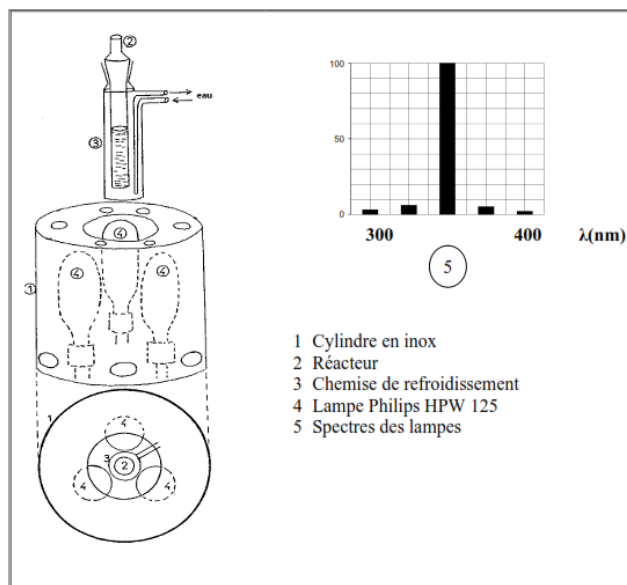


Figure II.1 : Dispositif d'irradiation monochromatique à 365nm.

II.4.2. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$)

Le dispositif d'irradiation polychromatique à $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (**Figure II.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. 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.

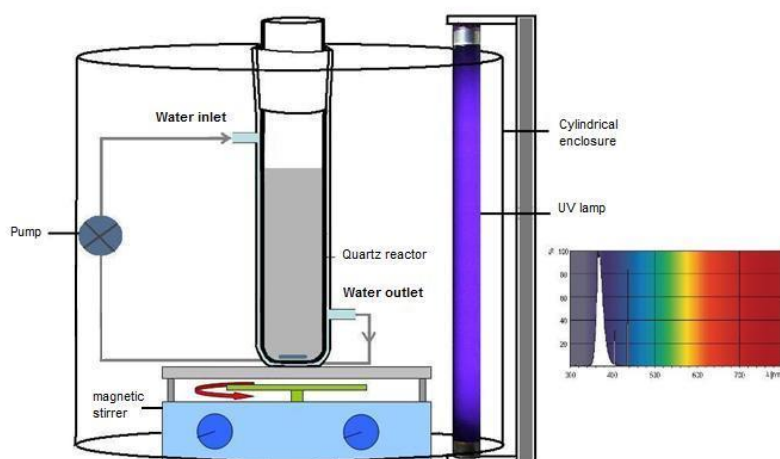


Figure II.2 : Dispositif d'irradiation polychromatique $300\text{nm} < \lambda < 450\text{nm}$.

Un deuxième dispositif utilisant une lampe immergée (**R2**) a été employé pour la dégradation de CBZ afin de comparer le processus photochimique en termes cinétique et mécanistique. Le

réacteur a une capacité de 750 mL alors que la solution irradiée dispose d'un volume 500 mL. Le réacteur est équipé d'une lampe positionnée verticalement à l'intérieur d'un tube plongeur en quartz, entouré par une chemise de refroidissement (par l'écoulement d'eau), également en quartz. En outre, il est composé d'un agitateur magnétique et d'une alimentation en gaz (O_2 ou Ar). Le dispositif contenant le mélange à irradier, est représenté sur la **figure II.3**. La lampe utilisée, de modèle Heraeus TQ 150 et située verticalement à l'intérieur d'un tube d'immersion en quartz, est à vapeur de mercure moyenne pression émettant dans l'UV/Visible (254, 313, 365, 405, 436, 546 et 578 nm (**Figure II.4**). Le flux de photons est déterminé par actinométrie avec $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ [1]. Il vaut $2,38 \times 10^{-6}$ Einstein. s^{-1} à 365 nm.

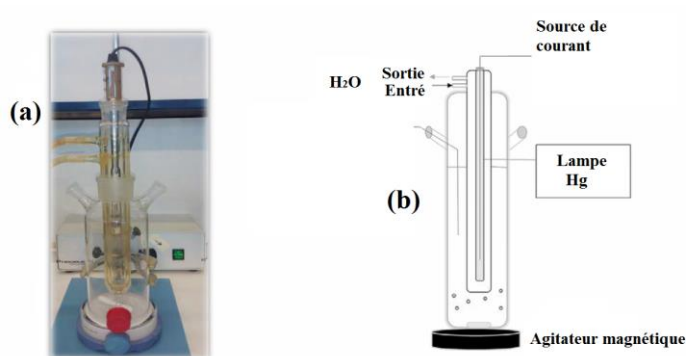


Figure II.3 : Réacteur à lampe interne (a) et schéma (b).

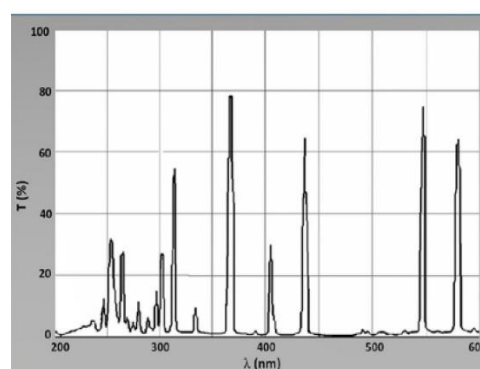


Figure II.4 : Spectre d'émission de la lampe TQ150.

II.4.3. Irradiation à 310 nm

Les irradiations à 310 nm ont été réalisées dans une enceinte métallique, équipée d'un réacteur cylindrique en pyrex ($d_{int}= 2\text{cm}$, $d_{ext}= 3\text{cm}$, $l = 56\text{cm}$ et 60 cm) (**Figure II.5**). 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.

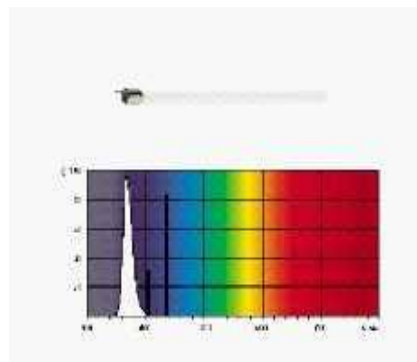
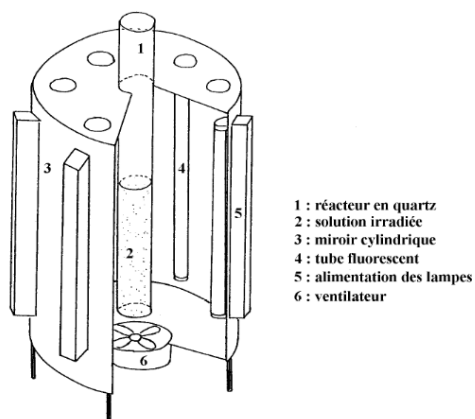


Figure II.5 : Dispositif d'irradiation monochromatique à 310 nm

II.4.4. Irradiations solaires

Dans le but de mettre en évidence l'efficacité du complexe Fe(III)Cit à dégrader les produits pharmaceutiques présents dans le milieu aquatique naturel, des expériences ont été effectuées dans une station solaire du laboratoire LSTE à Constantine (600 m au-dessus du niveau de la mer) durant le mois de juillet 2017 et pendant des journées très ensoleillées. Le réacteur utilisé est un tube cylindrique en pyrex posé verticalement comme le montre l'image (**Figure II.6**). La lumière solaire peut être considérée comme une onde électromagnétique polychromatique contenant des longueurs d'onde variant de 295 nm en été et de 300 nm en hiver à plus de 800 nm [2]. Le spectre d'émission en été est donné ci-dessous (**Figure II.7**).



Figure II.6 : Montage expérimental du système d'irradiation solaire.

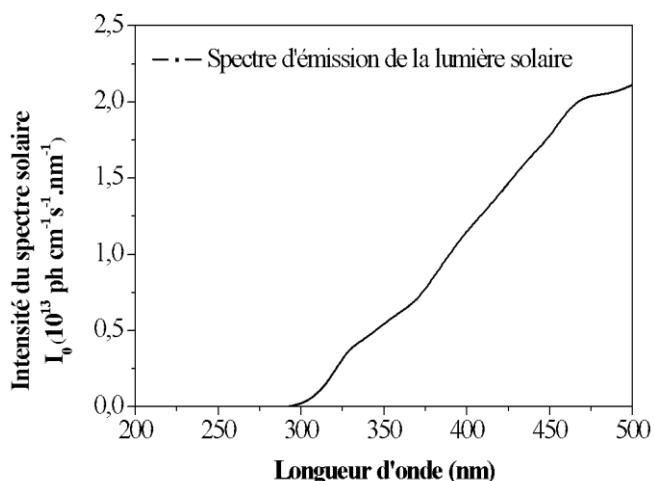


Figure II.7 : Spectre d'émission de la lumière solaire en été.

II.5 Désoxygénation /Saturation en oxygène des solutions

La technique utilisée pour la désoxygénation ou la saturation en oxygène des solutions a été réalisée par barbotage en continu à l'azote dans le cas du DCF et l'oxygène dans le cas de CBZ. Le temps de barbotage diffère en fonction du volume de solution : 30 min pour un volume supérieur à 10 mL. Lors des irradiations en enceinte (volume de 100 mL), nous avons d'abord utilisé un barbotage utilisant N₂, Ar ou O₂ comme gaz de purge pendant 30 min, suivi d'un barbotage en continu durant toute la durée de l'expérience. Dans le cas de CBZ, les gaz utilisés (ALPHAGAZTM, Air Liquide) étaient l'O₂ avec un niveau d'impureté maximal (ppm vol) de H₂O <3 et C_nH_m <0,5, et Ar avec un niveau d'impureté maximum d'O₂ <2 ppm. (Pureté = 99,999%).

II.6. Méthodes d'analyses

II.6.1. Méthodes de Dosage chimique

- **Dosage du Fe(II)**

Nous avons suivi la formation du Fe(II) par le dosage complexométrique, où la méthode est basée sur la formation d'un complexe entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline [3]. La concentration en ions Fe²⁺ d'une solution peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance après réalisation d'une courbe d'étalonnage (**Figure II.8**). Le coefficient d'extinction molaire ϵ à 510 nm est égale à $11725 \pm 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [3].

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⁻¹) 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 Fe²⁺ de la solution à doser est calculée selon la relation (**II.1**) :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}}) \times 10}{2 l \epsilon_{510}} \quad (\text{II.1})$$

A : Absorbance

l : Trajet optique (l = 1cm)

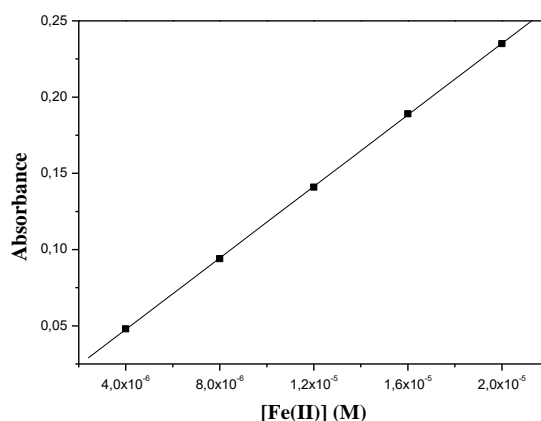


Figure II.8 : Courbe d'étalonnage du Fe(II) par complexométrie.

▪ Dosage du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été dosé par colorimétrie au titane [4]. Cette méthode repose sur la formation d'un complexe qui résulte de la réaction entre H_2O_2 et un sel de titane (TiCl_4) en présence d'un acide (H_2SO_4). Il se forme un acide pertitanique (**Eq (II.2)**) :



La formation du complexe est immédiate. Sa couleur jaune est stable durant quelques heures (au moins six heures). A température ambiante, le réactif réagit sélectivement avec H_2O_2 et la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ du complexe est de l'ordre de $720 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 410 nm [5].

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 déterminé expérimentalement est égal à $\epsilon_{410} = 737 \pm 50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La concentration de H_2O_2 est calculée par la relation suivante (**II.3**):

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}}) \times 10}{4 l \epsilon_{410}} \quad (\text{II.3})$$

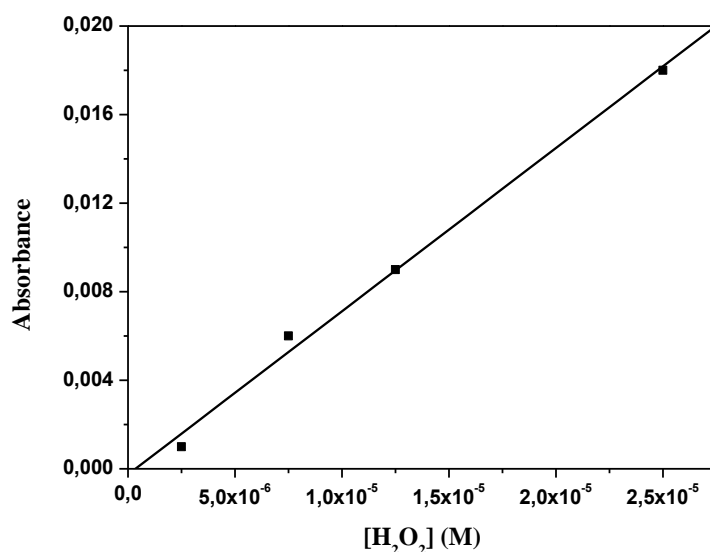
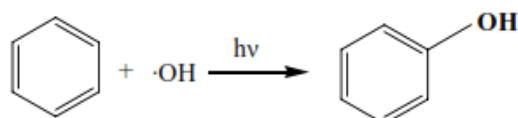


Figure II.9 : Courbe d'étalonnage du H₂O₂

▪ Dosage des HO•

Le benzène en forte concentration (7 mM) a été utilisé comme piège à radicaux hydroxyle formés dans les différents systèmes [6]. La formation du phénol par hydroxylation du benzène est un processus sélectif. Compte tenu de la forte réactivité du benzène avec les radicaux HO• ($k = 8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [7], théoriquement tous les HO• devraient être piégés par le benzène.



L'oxydation du benzène induite par les HO• forme le phénol avec un rendement très voisin de 100 % [8–10]. Les concentrations des radicaux hydroxyle formés photochimiquement ont été déterminées par la relation (II.4), où $C_{\text{phénol}}$ est la concentration du phénol à l'instant (t).

$$C_{\text{HO}\cdot} = C_{\text{phénol}} \quad (\text{II.4})$$

La concentration du phénol est déterminée par CLHP avec les conditions illustrées dans le **tableau II.1**. Dans la **figure II.10** est représentée la courbe d'étalonnage du phénol.

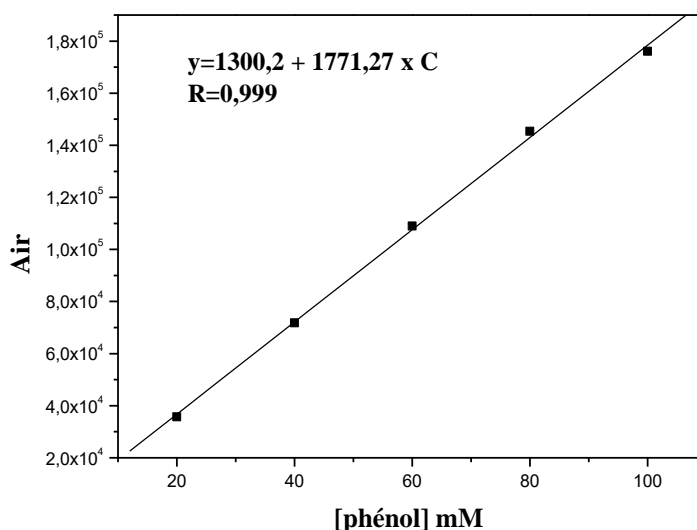


Figure II.10 : Courbe d'étalonnage du phénol par CLHP.

▪ 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 **O. Thomas et al.** [11], 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.
- 0,1 g 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.

Laisser refroidir pendant environ 1 heure.

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

La droite d'étalonnage, représentant la DCO, en fonction de l'absorbance est représentée sur la **figure II.11**.

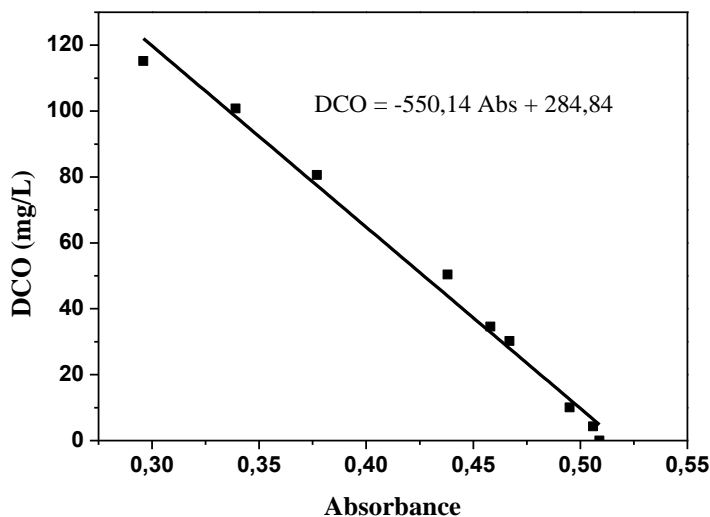


Figure II.11: Courbe d'étalonnage de la DCO.

II.6.2. Méthodes spectroscopiques

▪ Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés sur deux spectrophotomètres : Thermo scientific spectrophotometer contrôlé par le logiciel «Thermo INSIGHT» pour la mémorisation et le traitement des spectres et JASCO V-560 UV-Vis équipé d'un double monochromateur et d'un système optique à double faisceau (200–600 nm). La précision des mesures dans la région étudiée était d'environ $\pm 0,002$ unité d'absorbance. Les mesures d'absorbance et la réalisation des spectres ont été effectuées dans des cellules en quartz de 1cm de trajet optique.

II.6.3. Méthodes Chromatographiques

▪ Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Afin de suivre la cinétique de disparition de nos polluants et de ses produits de dégradation, nous avons utilisé deux appareils CLHP :

- ▲ **La première est de type Shimadzu LC-20C système fonctionnant en mode d'élution isocratique équipée :** 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 conditions d'analyse chromatographiques (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde, etc.) pour différents médicaments étudiés (DCF et l'ASP) ainsi que la formation du phénol sont répertoriées dans le **tableau II.1**. La détection a été faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

Tableau II.1 : Conditions d'analyse chromatographique.

Composé	Composition de la phase mobile		Débit (mL.min ⁻¹)	λ_{det} (nm)	t_r (min)
	Eluant	Proportion (v/v)			
DCF	CH ₃ CN/H ₂ O*	60/40	1	276	9,1
ASP	MeOH/H ₂ O	5/95	0,4	228	5,67
Phénol	CH ₃ CN/H ₂ O	30/70	1	270	9,7
Fe(III)Cit	EtOH/ H ₂ O	40/60	1	272	2,07

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

λ_{det} : longueur de détection sur le détecteur (nm)

t_r : Temps de rétention (min)

- ▲ *La deuxième est de type Hitachi Elite LaChrom système fonctionnant en mode gradient équipée* : d'une colonne coiffée aux extrémités YMC-Pack ODS-AQ (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) et d'un détecteur à barrette de diodes L-2450.

Cette CLHP a été utilisée pour suivre la cinétique de dégradation de CBZ. Le débit de la phase mobile est de 1 mL.min⁻¹ et le volume de chaque injection est de 50 μ L. La phase mobile est composée d'une solution tampon de phosphate de sodium (20 mM) / acide phosphorique (pH 2,8) et du MeOH, et le mode gradient de concentration dans la phase mobile appliqué est listé dans le **tableau II.2** suivant :

Tableau II.2 : Evolution de la phase mobile en fonction du temps.

Temps (min)	Débit (mL.min ⁻¹)	Solution tampon (pH= 2,8) (%)	MeOH (%)
0	1	70	30
13	1	30	70
13,1	1	70	30
22	1	70	30

- **Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectroscopie de masse (CLHP-MS)**

L'identification des produits de dégradation de deux composés pharmaceutiques (DCF et CBZ) a été effectuée par une chromatographie liquide CLHP Thermo Accela équipée d'un détecteur PDA, couplée à un spectromètre de masse à haute résolution Thermo LTQ Orbitrap Discovery en utilisant l'ionisation ESI + et fonctionnant en mode de balayage complet ($R > 30000$). La séparation a été réalisée en utilisant une colonne Phenomenex Luna C18 (150 mm x 4,6 mm x

5 μm) à un débit de 0,5 mL.min⁻¹ pour le DCF et 0,5 μL .min⁻¹ pour la CBZ. Afin d'avoir une bonne séparation des produits, un gradient a été utilisé pour chaque composé pharmaceutique, la phase mobile du DCF est constituée d'acide formique à 3,3 mM (A) et de MeOH (B) tandis que pour la CBZ, elle est constituée d'acide formique avec 0,1 % (A) et MeOH (B) les conditions sont résumées dans le **tableau II.3** suivant:

Tableau II.3 : Composition des éluants utilisés en LC/MS

Composé	Eluant (A)	Eluant (B)	Gradient
DCF	HCOOH	MeOH	0 min 70 % A
			1 min 70 % A
			5 min 10 % A
			15 min 10 % A
			17 min 70 % A
			21 min 70 % A
CBZ	HCOOH	MeOH	0 min 70 % A
			1 min 70 % A
			5 min 10 % A
			15 min 10 % A
			17 min 70 % A
			21 min 70 % A

II.6.4. Carbone Organique Totale (COT)

Le COT est le paramètre le plus important qui permet à déterminer le degré de minéralisation d'un composé. L'analyse des échantillons prélevés à différents moments après les processus photolytique et photocatalytique est réalisée par combustion et oxydation catalytique suivie de la détection par NIR avec un analyseur de carbone organique total Shimadzu TOC 5000A (**Figure II.12**).



Figure II.12 : Analyseur de carbone TOC-5000A Shimadzu.

II.7. Démarche expérimentale

▪ Substrats

Au cours de cette étude, le DCF, l'ASP et la CBZ ont été choisis comme substrats représentant des familles thérapeutiques différentes. L'élimination de ces trois composés pharmaceutiques par voie photochimique en milieu aqueux et sous irradiation solaire et simulée a été étudiée.

Dans la première partie, la détermination des caractéristiques physico-chimique des composés étudiés est primordiale pour la suite de l'étude. La spectrophotométrie va permettre de déterminer les coefficients d'extinction molaire pour choisir la longueur d'onde d'irradiation adéquate. Elle va également permettre de mettre en évidence l'existence ou non des différentes formes de la molécule. Ensuite, nous avons étudié la photolyse des substrats utilisant les procédés d'oxydation avancée.

▪ Caractérisation du mélange substrat-complexe

Etude thermique

Avant de procéder toute étude sur la photodégradation induite, nous avons tout d'abord suivi la stabilité des mélanges substrat-complexe à l'obscurité et à température ambiante appelée évolution thermique afin de nous affranchir de tout processus autre que photochimique.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé la spectrophotométrie pour suivre l'évolution spectrale des différents mélanges étudiés.

Etude photochimique

Les solutions sont irradiées à 365 nm, cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle et fait partie du spectre d'émission solaire et elle est suffisamment énergétique pour provoquer la réaction redox souhaitée. Lors de l'irradiation des systèmes substrat-complexe, nous avons suivi systématiquement la disparition des composés de départ, la formation du Fe(II) au cours de ces processus. Les produits issus de la photodégradation (photoproduits) ont été identifiés principalement par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS).

De plus, nous avons étudié 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 du complexe
- La concentration des substrats

- Le pH

Dans le souci d'améliorer la réaction, l'apport extérieur de H_2O_2 constitue un système combiné qui aura une conséquence sur la cinétique de la réaction photochimique a été également examiné en tenant compte de l'effet de certains paramètres sur le cours de la réaction.

Nous avons choisi de suivre au cours des irradiations artificielles (enceinte à 365 nm), le carbone organique total (COT) /ou la demande chimique en oxygène (DCO) dans les mélanges substrat-complexe.

▪ **Projection dans l'environnement**

Dans cette dernière partie, nous avons choisi de suivre la disparition de nos polluants dans des conditions d'irradiation naturelle et en présence de certains éléments présents naturellement dans l'environnement pour mieux comprendre le comportement photochimique de la réaction dans le milieu aquatique. Pour cela des expériences ont été menées dans une plateforme solaire ou l'intensité lumineuse a été mesurée.

L'ensemble des résultats obtenus ont permis de proposer le mécanisme d'actions des complexes organiques dans la dégradation de ce genre de polluants émergents.

Références bibliographiques

- [1] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, et R. Schmidt, « Chemical actinometry (IUPAC technical report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, n° 12, p. 2105–2146, 2004.
- [2] R. G. Zepp et D. M. Cline, « Rates of direct photolysis in aquatic environment », *Environmental Science & Technology*, vol. 11, n° 4, p. 359–366, 1977.
- [3] Y. Zuo, « Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, n° 15, p. 3123–3130, 1995.
- [4] G. Eisenberg, « Colorimetric determination of hydrogen peroxide », *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 15, n° 5, p. 327–328, 1943.
- [5] J. E. Frew, P. Jones, et G. Scholes, « Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution », *Analytica Chimica Acta*, vol. 155, p. 139–150, 1983.
- [6] X. Liu, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp », *Environmental science & technology*, vol. 38, n° 1, p. 296–299, 2004.
- [7] 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 », *Environmental science & technology*, vol. 26, n° 2, p. 262–265, 1992.
- [8] B. C. Faust et J. M. Allen, « Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters », *Environmental science & technology*, vol. 27, n° 6, p. 1221–1224, 1993.
- [9] J. M. Joseph, R. Varghese, et C. T. Aravindakumar, « Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe (III)-hydroxy complex: a quantitative assessment », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 146, n° 1-2, p. 67–73, 2001.
- [10] 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 », *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 89, n° 1, p. 183–192, 2006.
- [11] O. Thomas et N. Mazas, « La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués », *Analisis*, vol. 14, n° 6, p. 300–02, 1986.

Chapitre III

Caractérisation du complexe et des molécules étudiées

III. CARACTERISATION DU COMPLEXE ET DES MOLECULES ETUDIEES

Divers acides organiques (acétique, formique, citrique, ascorbique, succinique, tartrique, oxalique et l'éthylène diamine tétra acétique) sont très opérants dans la formation de complexes stables avec le fer(III) [1]. Le groupe carboxylate $[RC(O)O^-]$ est l'un des plus commun groupe fonctionnel des composés organiques dissous dans les eaux naturelles. Le citrate a été choisi comme ligand du fait de son présence dans les systèmes naturels en formant des complexes fortement liés avec le Fe(III). Le citrate étant le meilleur choix en milieu aqueux neutre [2].

La caractérisation du complexe Fe(III)Cit et son comportement photochimique ont été étudiés dans notre laboratoire [3], nous exposerons les résultats les plus importants.

III.1. Synthèse et caractérisation du complexe Fe(III)Cit

III.1.1. Synthèse du complexe Fe(III)Cit

Le complexe Fe(III)Cit est obtenu par la méthode décrite par **A. J. Francis et al.** [4] qui consiste à faire réagir de l'ACit avec du perchlorate de Fe(III). En effet, 4 mL d'une solution d'acide citrique 13 mM a été ajoutée à 4 mL d'une solution $Fe(ClO_4)_3$ de même molarité. Le pH de ce mélange a été ajusté à 6,1 par NaOH 0,1 N. Pour obtenir une concentration finale en complexe de 0,52 mM. Le volume de la solution a été amené à 100 mL par ajout d'eau ultra-pure. Ce mélange est agité pendant une trentaine de minutes. Le complexe Fe(III)Cit synthétisé est de couleur jaune.

La détermination du rapport molaire entre le Fe(III) et l'ACit noté $[Fe(III)]/[ACit]$ est réalisée en utilisant la méthode de saturation décrite par **S. Kavlak et al.** [5]. En effet, des mélanges métal-ligand ont été préparés en variant la concentration du ligand (Citrate) et en maintenant la concentration en Fe(III) constante. Le volume de la solution est bien entendu maintenu constant.

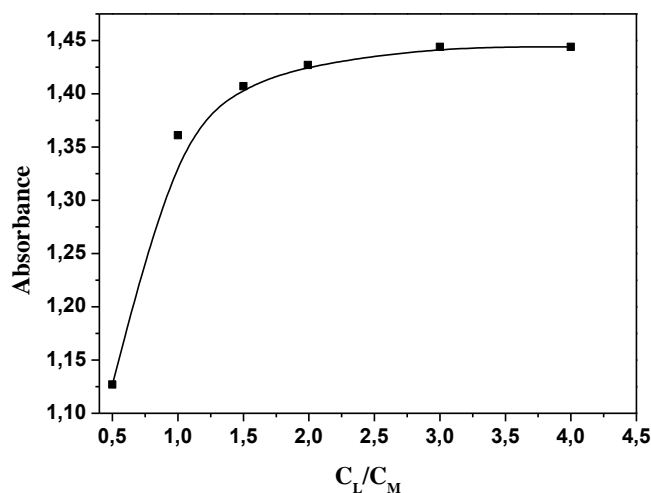


Figure III.1: Variation de l'absorbance du complexe Fe(III)Cit en fonction du rapport C_L / C_M [3]

C_L : concentration du ligand (M)

C_M : concentration du métal (M)

D'après la **figure III.1**, on remarque que la courbe de saturation comporte une partie ascendante qui atteint ensuite un palier. Cette observation indique que Fe(III) a été totalement complexé par l'ACit. La stabilisation de l'absorbance est obtenue pour un rapport molaire $[Fe(III)]/[ACit] = 1/2$ [3].

▪ **Détermination de la stœchiométrie et la constante de stabilité du Fe(III)Cit**

La stœchiométrie et la constante de stabilité du complexe sont déduites à partir de l'équation suivante (**III.1**) [6]:

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

A_i : absorbance correspondant à la partie croissante de la courbe de saturation.

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

β : constante de stabilité.

C_L : concentration du ligand correspondant à chaque A_i .

n : rapport stœchiométrique (C_L / C_M).

La **figure III.2** montre une bonne linéarité ($R^2 = 0,989$) où n qui représente la pente de la droite, donne la stœchiométrie évaluée à 2:1. La valeur de $\text{Log} \beta$ est déduite du graphe qui représente l'ordonnée à l'origine ($\text{Log} \beta = 19,8$). Ce résultat est en accord avec la littérature ($\text{Log} \beta = 19,12$) [7].

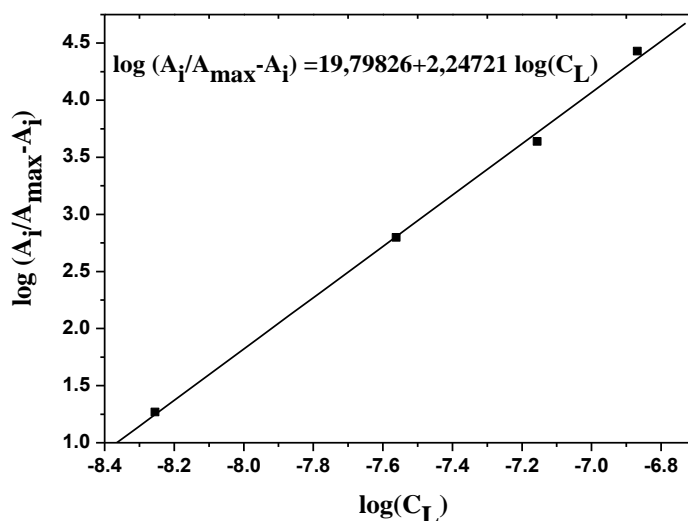


Figure III.2: Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité [3]

Les constantes de formation des différentes formes de complexe Fe(III)Cit relevés de la bibliographie sont récapitulés dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1: Constantes de formation des différentes formes du complexe de Fe(III)Cit en solution à T=25 °C à force ionique égale à 1,0.

La forme du complexe	Constante de formation du complexe K	pH
Fe(III)HCit ⁺	2,0 10 ⁶ [8]	< 2
Fe(III)Cit	7,0 10 ¹¹ [8]	2-3
FeOHCit ⁻	2,5 10 ⁹ [8]	4-6
Fe(OH) ₂ Cit ⁻²	8,0 10 ¹ [8]	Très basique ?
FeH(Cit) ₂ ⁺	2,0 10 ⁸ [7]	-

La valeur de la constante révèle que le complexe Fe(III)Cit est largement stable et par conséquent il peut persister dans l'environnement. Outre cela, il présente une forte absorption dans le domaine UV et faible absorption dans le Visible. En conséquence, le couplage complexe/lumière peut avoir une incidence sur son milieu immédiat.

III.1.2. Caractérisation du complexe Fe(III)Cit

La caractérisation de ce complexe a été réalisée par des méthodes spectroscopiques et analytiques.

III.1.2.1 Caractérisation du complexe par spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant le complexe Fe(III)Cit 0,52 mM est caractérisé par une forte absorbance dans le domaine UV, cependant en s'approchant du visible

l'absorbance diminue. Un épaulement observé vers 226 nm, pouvant être attribué à une interaction entre le Fe(III) et le groupement carboxyle (**Figure III.3**). La figure en insert montre que la structure de l'acide citrique est complètement modifiée confortant ainsi l'hypothèse de la formation de complexe Fe(III)Cit dans le mélange.

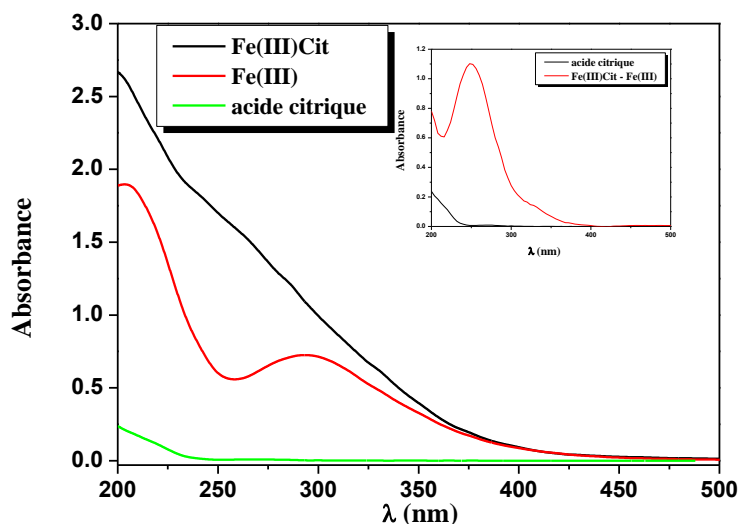


Figure III.3 : Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide citrique 0,52 mM, Fe(III) 0,52 mM et du complexe Fe(III)Cit, pH=6,1. **Insert :** Spectre UV-Visible de la différence [complexe Fe(III)Cit-Fe(III)] [3].

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 : Coefficients d'absorption molaire du complexe Fe(III)Cit.

	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
ϵ à 270 nm, L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	3935 [9]	2706± 200
ϵ à 365 nm, L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	899 [9]	344± 50
ϵ à 400 nm, L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	377 [9]	94± 50

Les valeurs des différents coefficients d'absorption molaire obtenues sont largement inférieures à celles trouvées par **O. Abida** [9]. Cette différence peut être expliquée par l'effet de la stœchiométrie du complexe synthétisé au niveau de notre laboratoire.

▪ **Spéciation du complexe**

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

En effet, la **figure III.4** révèle une augmentation de l'absorption dans le domaine UV lorsque le pH augmente. L'apparition d'un point isobestique à 354 nm signifie qu'une transformation dans la solution se produit. Pour des pH très acides, la bande d'absorption située dans le domaine UV-Visible proche disparaît.

La variation de l'absorbance à la longueur d'onde de 272 nm en fonction du pH présentée sur la **figure III.5**, permet de déduire le pKa du complexe dont la valeur avoisine 3,4. Cette valeur est en accord avec la littérature (pKa = 3,3) [9].

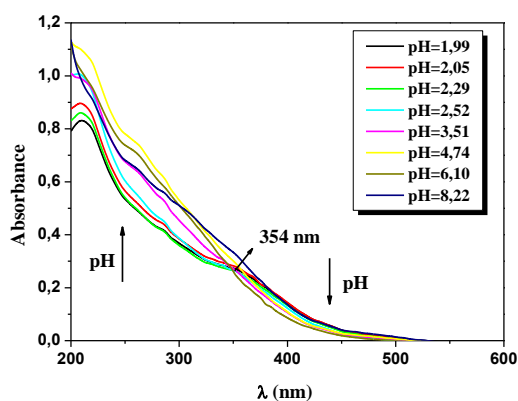


Figure III.4 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du complexe Fe(III)Cit (0,3 mM) en fonction du pH.

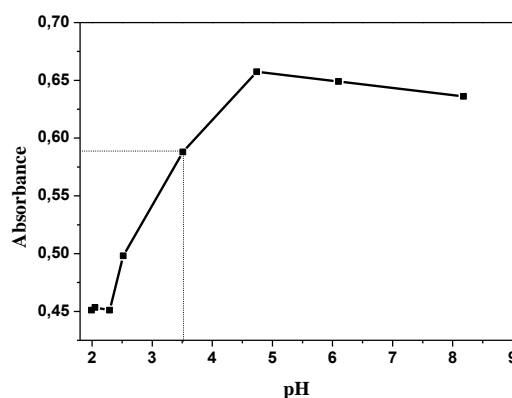


Figure III.5 : Variation de l'absorbance à 272 nm du complexe Fe(III)Cit (0,3 mM) dans l'eau en fonction du pH .

La structure d'équilibre protolytique du complexe proposée dans la littérature :

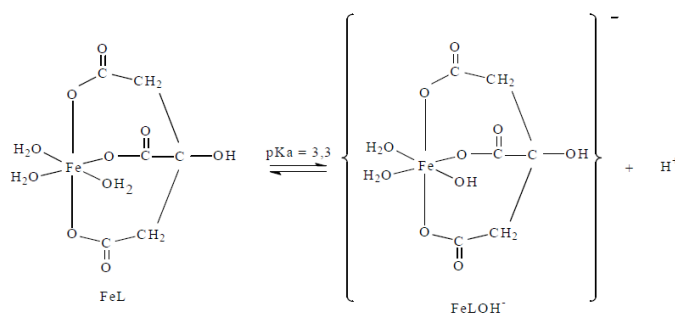


Figure III.6 : Equilibre protolytique du complexe Fe(III)Cit [9].

Nous avons déterminé la spéciation d'une solution aqueuse de Fe(III) en présence et en absence de l'ACit ([Fe(III)Cit] = 0,3 mM) à l'aide du programme Visual MINTEQ [10]. La **figure III.7**

présente le diagramme de spéciation du Fe(III) en fonction du pH (aucun équilibre rédox impliquant le couple Fe(III) / Fe(II) n'a été inclus).

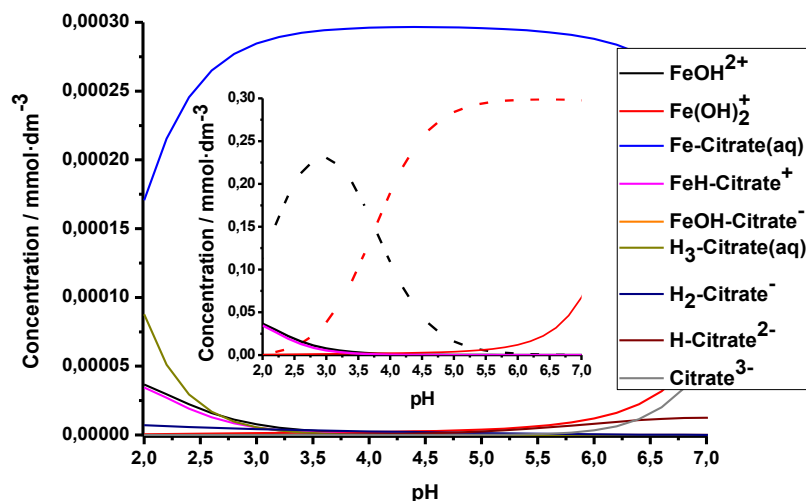


Figure III.7 : Spéciation de Fe(III) en présence et en absence de l'ACit calculée à l'aide du programme Visual MINTEQ [10]. $[\text{Fe(III)Cit}] = 0,3 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ °C}$.
Insert. FeOH^{2+} (ligne noire), Fe(OH)_2^+ (ligne rouge) en présence de l'ACit (ligne continue) et en son absence (ligne discontinue)

Il y a une nette réduction de l'espèce photoactive FeOH^{2+} en présence de l'ACit; ce qu'on pourrait réduire l'efficacité de la photodégradation si une autre voie de production de HO^\bullet n'est pas ouverte, impliquant probablement de Fe(III)Cit , dont sa concentration est presque constante sur la gamme du pH 3 - 7. Le complexe Fe(III)Cit est le candidat majeur impliqué dans l'amélioration de la production des radicaux HO^\bullet qui sera détaillé ultérieurement.

La **figure III.8** montre la spéciation de Fe(III)/ Fe(II) en absence et en présence de l'ACit. Il est bien clair que la présence de l'ACit affecte énormément la distribution des espèces photoactives, modifiant ainsi la formation de complexes de Fe(III) photoactifs et capables de générer très rapidement des quantités beaucoup plus importantes de Fe(II) et des radicaux HO^\bullet qu'en son absence.

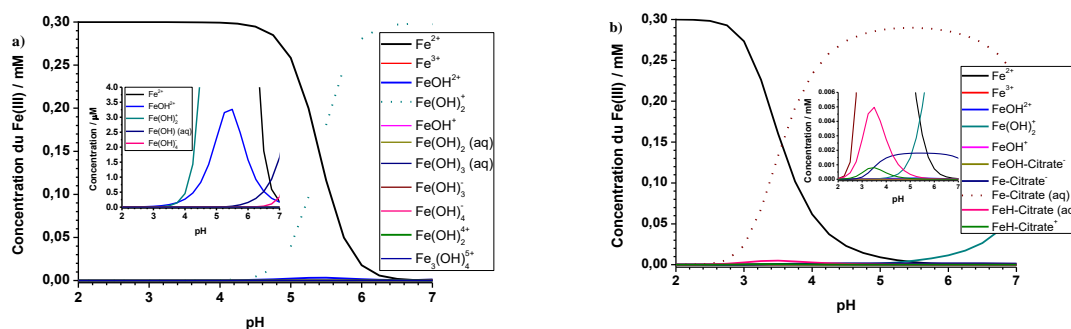


Figure III.8 : Spéciation du couple Fe(III)/ Fe(II) en solution aqueuse à partir du programme Visual MINTEQ [10]. $[\text{Fe(III)}]_0 = 0,3 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Insert : Distribution des espèces sélectionnées.

a) En absence de citrate, b) en présence de citrate, $[\text{citrate}]_0 = 0.3 \text{ mM}$

III.1.2.2 Caractérisation du complexe par CLHP

Par chromatographie liquide, le pic du complexe Fe(III)Cit sort à un temps de rétention $t_r = 2,07$ min pour les conditions décrites dans le **chapitre II (Figure III.9)**.

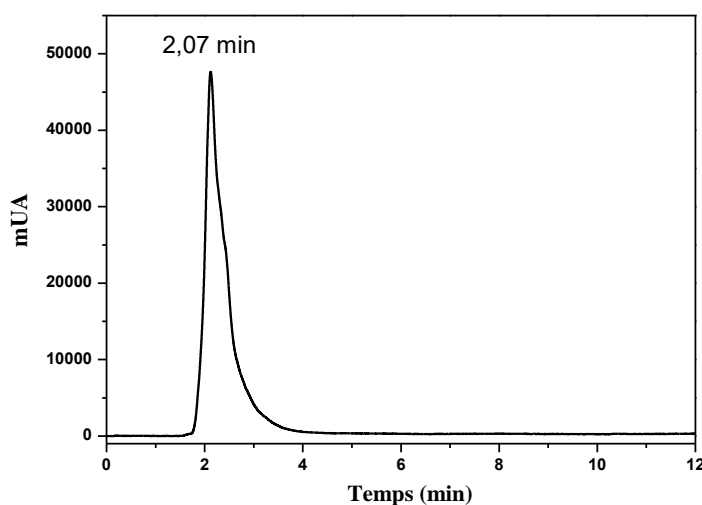


Figure III.9 : Chromatogramme du complexe Fe(III)Cit 0,52 mM, pH=6,1, Conditions d'élué eau /Et-OH (60/40), $\lambda_{\text{detection}} = 272 \text{ nm}$.

III.1.2.3 Caractérisation du complexe par LC-MS en mode négatif

Les spectres de masse obtenus pour une solution de complexe Fe(III)Cit 0,52 mM à pH = 6,1 sont présentés sur la **figure III.10**. Le spectre de masse du complexe Fe(III)Cit présente un pic intense $m/z = 244$ attribué à $[\text{Fe(Cit)}]^-$ ou $[\text{Fe}_2(\text{Cit})_2]^{-2}$.

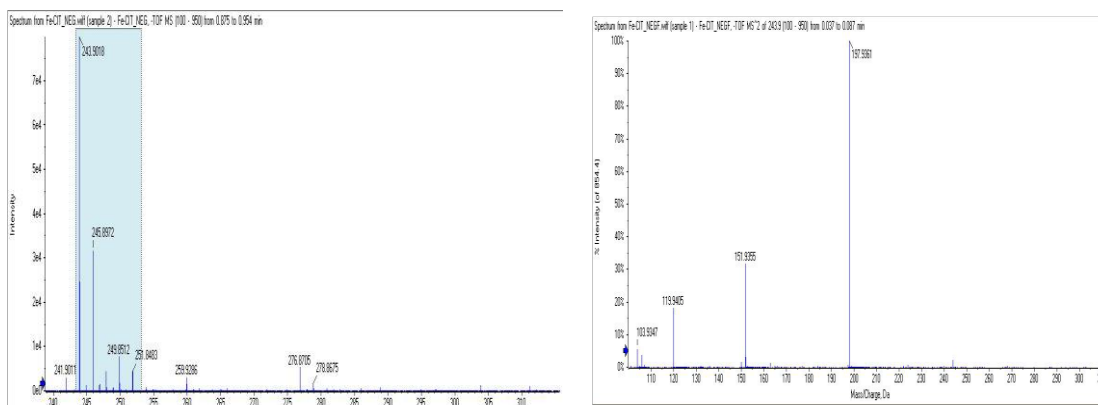


Figure III.10 Spectre de masse du complexe Fe(III)Cit [3]

Les fragments à m/z 198, 152, 120 et 104 sont obtenus par perte des groupements COOH et des protons (**Tableau III.3**).

Tableau III.3 : Données spectrales du complexe Fe(III)Cit (0,52 mM)

Pic	Ions observés m/z	Attributions	Structure
[Fe(Cit)] ⁻	244	[M] ⁺	
	198	[M - COOH] ⁺	
	152	[M - 2COOH] ⁺	
	120	[M - 2COOH - CH ₂ OH - 3H] ⁺	
	104	[M - 3COOH - 5H] ⁺	
[Fe ₂ (Cit) ₂] ⁻²			

III.1.3. Stabilité du complexe

Le suivi d'une solution du complexe Fe(III)Cit (0,52 mM ; pH libre) a été réalisé pendant une semaine par CLHP et par spectrophotométrie UV-Visible à l'obscurité et à température ambiante. Dans ces conditions opératoires, aucune évolution n'a été décelée au cours du temps, ce qui met en évidence la stabilité de la solution. Pour la suite du travail, le complexe Fe(III)Cit a été maintenu au réfrigérateur, à une température de 6°C pour une conservation prolongée.

Par ailleurs, pour mettre en évidence l'effet de la concentration sur l'évolution thermique du complexe, nous avons suivi de la même manière une solution diluée de Fe(III)Cit 0,3 mM. Cette concentration a été choisie car elle a servi dans les réactions photochimiques. La solution diluée ne montre aucune variation appréciable pendant 3 jours.

III.2. Propriétés photochimiques du complexe Fe(III)Cit

Au cours de ce travail, nous avons pu en fonction du système d'irradiation utilisé, suivre les cinétiques de photolyse du complexe Fe(III)Cit. La spectrophotométrie UV-Visible et la CLHP ont été choisis pour ce fait. Le Fe(II) libéré lors de la réaction photochimique est suivi par le dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline.

III.2.1. Photolyse à 365 nm monochromatique

Nous avons suivi la photolyse du complexe Fe(III)Cit sous irradiation directe à 365 nm monochromatique, cette longueur d'onde qui est représentative du spectre solaire ($\lambda > 290$ nm) est assez énergétique pour provoquer des réactions photo d'oxydoréduction.

L'évolution spectrale d'une solution de Fe(III)Cit (0,3 mM ; pH= 6,5) irradiée, en milieu aéré, montre une diminution de l'absorbance dans la région UV (**Figure III.11**). De plus, l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible signifie une transformation du complexe parent. La présence d'un point isobestique à 354 nm est en faveur de cette transformation

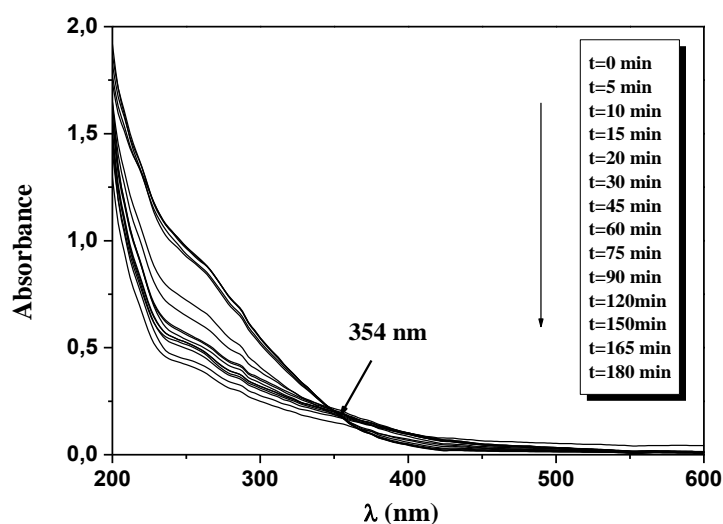


Figure III.11 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de Fe(III)Cit (0,3 mM) en fonction du temps d'irradiation ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365$ nm.

La bibliographie fait état d'une désactivation du complexe à l'état excité qui donne lieu à de nombreux radicaux oxydants tels HO \cdot , O $_2^{\cdot-}$ [1].

▪ Etude cinétique de la phototransformation du Fe(III)Cit

La cinétique de disparition sous irradiation à 365 nm du Fe(III)Cit (0,3 mM ; pH= 6,5) est assez rapide au début puis ralenti pour atteindre un plateau au bout de 45 min d'irradiation (**Figure III.12**). Il faut noter qu'environ 90 % du complexe est consommé au bout de 50 min d'irradiation.

Il est rapporté dans la littérature que la photolyse des complexes organiques génère en général du Fe(II) issu du transfert de charge entre le ligand et le métal ainsi que du peroxyde d'hydrogène. La présence de ces deux produits va générer les radicaux HO• via la réaction de Fenton ou le like-Fenton. Cela nous a amené à quantifier ces éléments dans la compréhension du mécanisme d'action de ces espèces dans le like-Fenton opérant à des pH plus large que le Fenton classique.

La quantification du Fe(II) et H₂O₂ photogénérés dans le milieu réactionnel est réalisée selon un dosage complexométrique décrit dans le **Chapitre II**.

▪ Formation du Fe(II)

Le suivi de la formation de cet élément montre la présence d'une phase stationnaire au début de l'irradiation caractérisée par une concentration quasi nulle. Cependant pour des temps plus longs, la cinétique de formation prend de l'élan jusqu'à l'aboutissement d'un palier où la concentration maximale atteinte est $1,1 \times 10^{-2}$ mM.

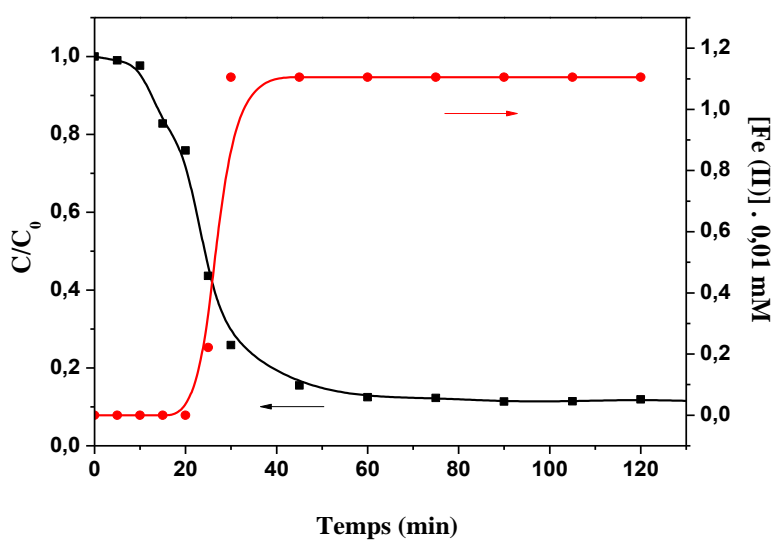
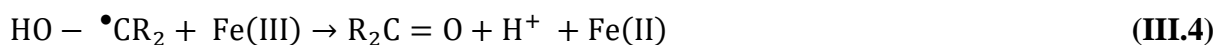


Figure III.12 Cinétiques de disparition du complexe de Fe(III)Cit (0,3 mM) et de formation du Fe(II) en fonction du temps d'irradiation, $\lambda_{\text{excitation}} = 365$ nm, solution aérée.

Notons que la concentration maximale de Fe(II) obtenue reste toujours inférieure à la quantité de Fe(III) initialement introduite alors que le complexe est totalement photolysé. Ceci est expliqué par la réoxydation de Fe(II) en Fe(III) par différentes voies cités dans le **Chapitre I**.

Il faut noter que le ligand citrate dans le complexe Fe(III)Cit joue simultanément le rôle d'un ligand carboxylate et un réducteur de Fe(III) une fois libéré sous la forme radicalaire selon les équations (III.2-III.4) :



Le cycle photocatalytique Fe(III)/Fe(II) dégagé après la décomposition photochimique du complexe est reconnu comme étant une source continue de radicaux HO[•].

▪ **Formation du H₂O₂**

La cinétique de formation de cet élément est caractérisée par deux phases distinctes (**Figure III.13**). Une première phase d'augmentation rapide pendant laquelle le H₂O₂ est formé par la photolyse du complexe, elle dure 30 min pour aboutir un pseudo plateau avec une concentration maximale égale à 4,49×10⁻² mM. Cependant, la seconde phase est marquée par une légère diminution de la quantité du H₂O₂ formé jusqu'à atteindre une valeur relativement stationnaire.

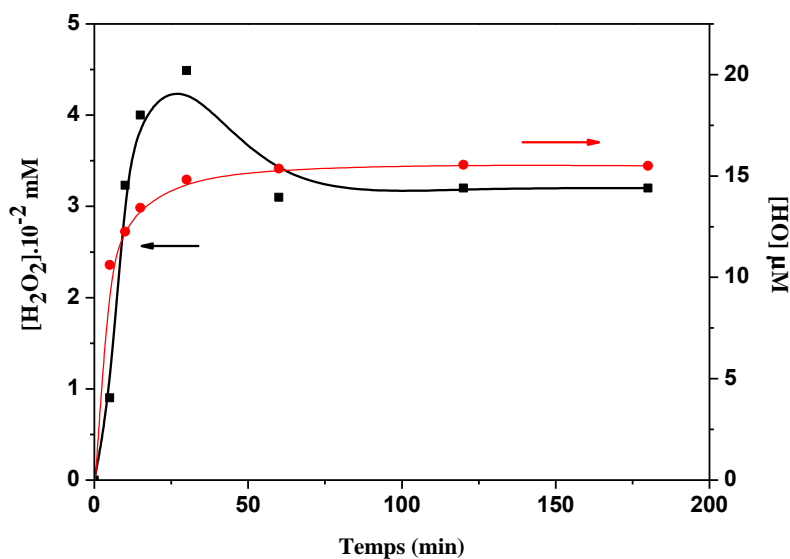


Figure III.13 : Cinétiques de formation du H₂O₂ et les radicaux hydroxyle lors de la photolyse du Fe(III)Cit (0,3 mM ; pH= 6,5) en fonction du temps d'irradiation.

▪ **Quantification des radicaux HO[•]**

Dans les mêmes conditions, nous avons suivi la photogénération des radicaux HO[•] au cours de l'irradiation du système Fe(III)Cit/UV en utilisant la méthode du benzène [11] (**Figure III.13**). Lors de l'irradiation à 365 nm, les radicaux HO[•] sont quantifiés par la quantité du phénol obtenu par oxydation du benzène par ces radicaux.

Les résultats obtenus montrent une formation progressive des radicaux HO• au début de l'irradiation, puis atteint un plateau au bout de 60 min. La concentration au plateau avoisinant 16 µM représente la concentration photostationnaire obtenue lors de l'irradiation de la solution. Ce résultat est en parfait accord avec maximum de disparition du complexe (**Figure III.12**).

III.2.2. 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.

Des solutions contenant le complexe Fe(III)Cit (0,3 mM) à différents pH ont été irradiées en milieu aéré. Le suivi de la concentration du complexe Fe(III)Cit par CLHP révèle la dépendance du pH initial de la solution dans le processus photocatalytique (**Figure III.14**).

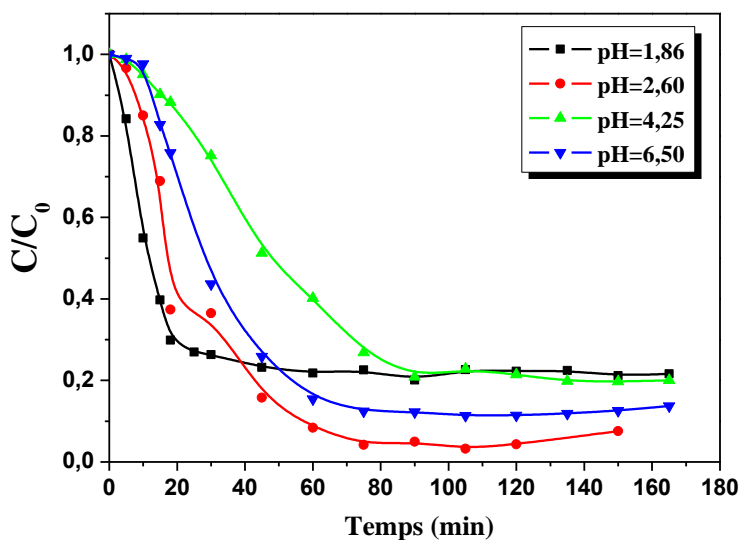


Figure III.14 : Disparition du complexe de Fe(III)Cit (0,3mM) en fonction du temps d'irradiation ; $\lambda_{\text{excitation}} = 365 \text{ nm}$; solution aérée.

En parfaite accord avec la bibliographie le **tableau III.4**, confirme l'étroite relation de la spéciation du complexe avec l'efficacité du processus photochimique.

Tableau III.4 Rendements quantiques de disparition du Fe(III)Cit trouvés par **O. Abida** [9] et pourcentages de disparition de Fe(III)Cit pour différents pH (Calculés au plateau).

Rendements quantiques de disparition du Fe(III)Cit ($\Phi_{\text{Fe(III)Cit}}$) (théorique)	% de disparition au plateau
0,18 à pH=2	78 % à pH=1,86
0,73 à pH=3	95 % à pH=2,60
0,31 à pH=4	73 % à pH=4,25
0,16 à pH= 6	88 % à pH=6,50

Le suivi de la formation du Fe(II) lors de l'irradiation du complexe Fe(III)Cit (0,3 mM) à différents pH montre également un impact significatif de ce paramètre sur la cinétique de formation du Fe(II) (**Figure III.15**). La teneur maximale en Fe(II) est obtenue à un pH=2,60.

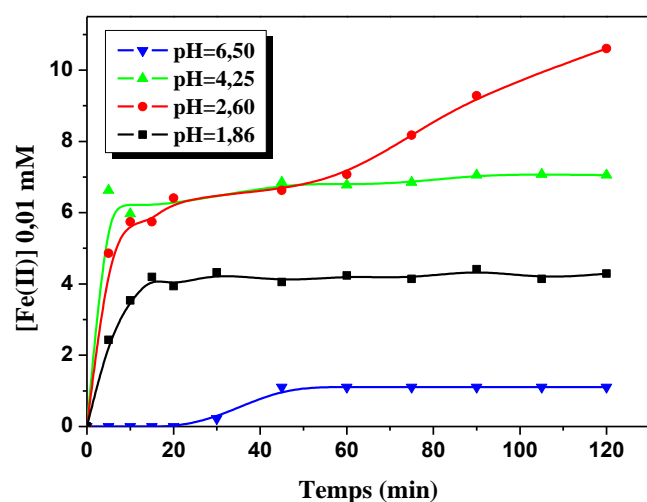


Figure III.15 : Formation du Fe (II) en fonction du pH initial de la solution Fe(III)Cit (0,3 mM)

Les teneurs de Fe(II) obtenues au plateau en fonction du pH corroborent avec les rendements quantiques de formation de cet élément obtenus par **O. Abida** [9] dans des conditions de pH presque similaires à l'exception du pH =1,86 .

Tableau III.5 : Comparaisons entre les teneurs de Fe(II) formé au plateau et les rendements quantiques de formation du Fe(II) ($\Phi_{\text{Fe(II)}}$) trouvés par **O. Abida** [9].

Rendements quantiques de formation du Fe(II) ($\Phi_{\text{Fe(II)}}$)	% de formation du Fe(II) après 50 min d'irradiation
0,07 à pH=2	14 % à pH=1,86
0,28 à pH=3	23 % à pH=2,60
0,29 à pH=4	23 % à pH=4,25
0,08 à pH=6	4 % à pH=6,5

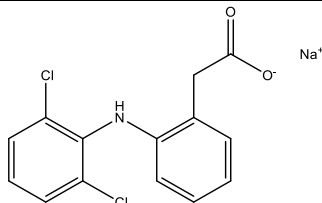
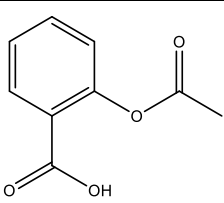
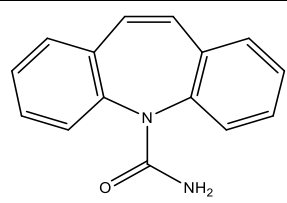
III.3. Présentation des produits pharmaceutiques étudiés

Dans ce chapitre, trois produits ont été sélectionnés du fait de leur grande utilisation : le DCF, l'ASP et la CBZ. La comparaison entre les différents substituants sur le cycle benzenique a été prise en compte.

III.3.1. Propriétés physico-chimiques

Le **tableau III.6** résume les principales propriétés physico-chimiques des molécules pharmaceutiques. Du point de vue chimique, tous ces composés englobent un ou plusieurs cycles aromatiques sur lesquels sont fixes divers groupements fonctionnels azotés ou acides.

Tableau III.6: Principales propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques étudiés

Molécule	DCF acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl)amino phényl] éthanoïque	ASP acide 2-acétyloxybenzoïque	CBZ 5H-dibenzo[b,f]azépine-5-Carboxamide
Structure			
Formule brute	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₉ H ₈ O ₄	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	318,13	180,1	236,27
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	50×10 ⁻³	4,6	17,7×10 ⁻³ [12]
PKa	4,15 [13]	3,5	2,3 [14] et 13,9 [13]
logK _{ow}	4,5 [13]	-	2,45 [13]

III.3.2. Propriétés spectrales

En solution aqueuse, nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-Visible de chacune de ces molécules ou les concentrations ont été choisies en fonction de leur solubilité dans l'eau d'une part et d'autre part en fonction de leur détection par CLHP.

Le spectre d'absorption du DCF (0,05 mM ; pH=5,91) est caractérisé par la présence d'une bande centrée à 276 nm (transitions électroniques π - π^*) alors que celui de CBZ (0,01 mM ; pH=5,83) révèle la présence de deux bandes situées respectivement à 221 nm (transitions électroniques π - π^*) et à 285 nm (transitions électroniques n- π^*). Dans le cas de l'ASP (0,1 mM ; pH= 3,8), une bande puissante centrée à 228 correspondantes à la transition du groupe

carbonyle $\pi\text{-}\pi^*$ et une deuxième bande de faible intensité à 296 nm correspondant à la transition $n\text{-}\pi^*$ (voir **annexe**).

Les valeurs expérimentales des coefficients d'absorption molaire des produits pharmaceutiques déterminées à λ_{max} sont répertoriées dans le **tableau III.7**

Tableau III.7: Coefficients d'absorption molaire des produits pharmaceutiques étudiés

Molécule	DCF	ASP	CBZ
λ_{max} (nm)	276	228 et 296	285
ϵ_{max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	10298 ± 200	5677 ± 200 et 1098 ± 200	12800 ± 200

III.3.3. Stabilité des produits pharmaceutiques

▪ Cas du DCF

Le spectre UV-Visible d'une solution aqueuse du DCF seule à une concentration de 0,05 mM, et à pH libre (5,91) placée à l'obscurité pendant 8 jours, aucune dégradation n'a été observée (**Figure III.16**). La concentration de la solution reste relativement constante donc la solution du DCF est thermiquement stable.

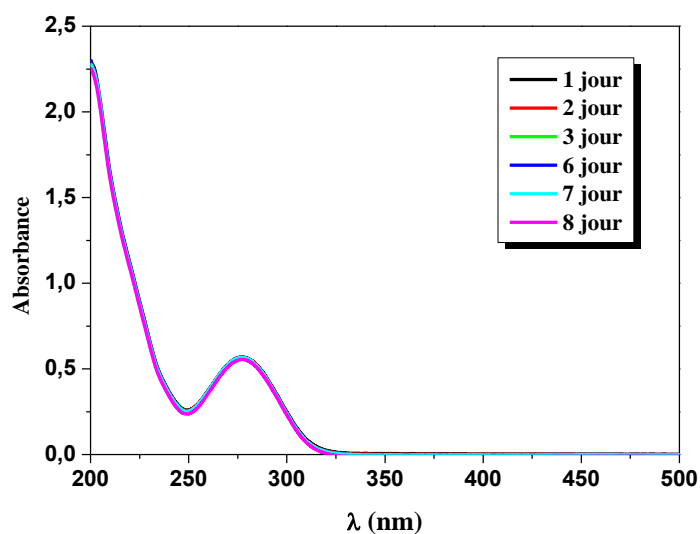


Figure III.16 : Evolution spectrale d'une solution du DCF (0,05 mM ; pH = 5,91) pendant 8 jours

▪ Cas de l'ASP

Nous avons suivi une méthodologie similaire au DCF pour étudier la stabilité de l'ASP présente initialement à une concentration de 0,1 mM et à pH libre, le comportement thermique de cette molécule a montré une stabilité pendant une semaine.

▪ Cas de CBZ

Nous avons suivi à l'obscurité et à température ambiante le comportement thermique de CBZ par spectrophotométrie UV-visible pendant 5 jours. Les résultats ne montrent aucune perte significative de la concentration pendant la période des expériences (**Figure III.17**).

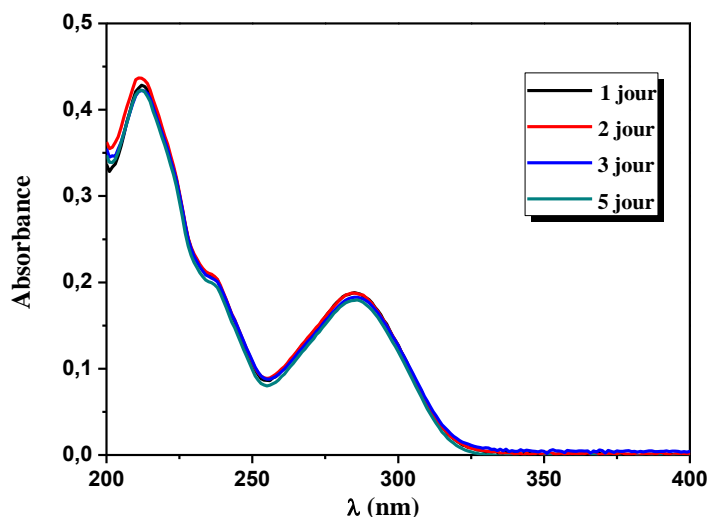


Figure III.17 : Evolution spectrale d'une solution de CBZ (0,01 mM) pendant 5 jours

III.3.4. Influence du pH sur le comportement des produits pharmaceutiques

Le pH joue un rôle essentiel sur la forme moléculaire et ionique des substrats. Il nous est donc paru comme étape préalable et essentielle pour la suite du travail, d'étudier l'influence de ce paramètre afin de mieux comprendre son comportement sous irradiation.

▪ Cas du DCF

Le pH affecte grandement la spéciation du DCF. En effet, l'ionisation de cette molécule se produit au niveau du groupe carboxylique. Selon **B.M. Souza et al.** [15], deux espèces sont présentes principalement dans le milieu aquatique, à pH inférieur à 2, le DCF se présente sous sa forme moléculaire (DCF-H). Cependant, à des pH supérieurs à 6, le groupement carboxyle peut perdre son atome d'hydrogène et se transforme donc sous sa forme anionique (DCF⁻). La **figure III.18** présente la spéciation du DCF en fonction du pH.

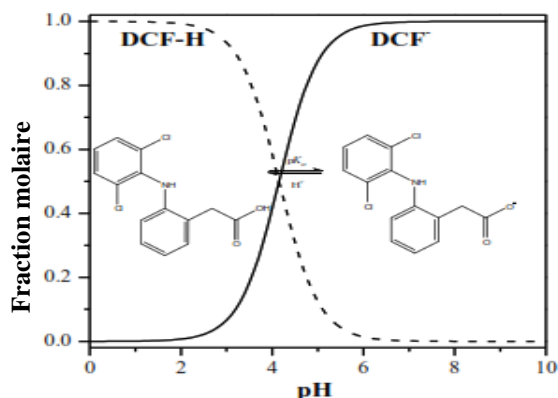


Figure III.18: Spéciation du DCF en fonction du pH.

Il a été rapporté que le DCF a une constante de dissociation pK_a égale à 4,15 [13]. Une expérience a été réalisée pour confirmer cette valeur. La **figure III.19** présente les spectres UV-Visible du DCF (0,1mM) en fonction du pH allant de 2,22 à 10,5. D'après l'allure des spectres on observe un effet hyperchrome c'est-à-dire une augmentation de l'absorption dans le domaine de l'UV.

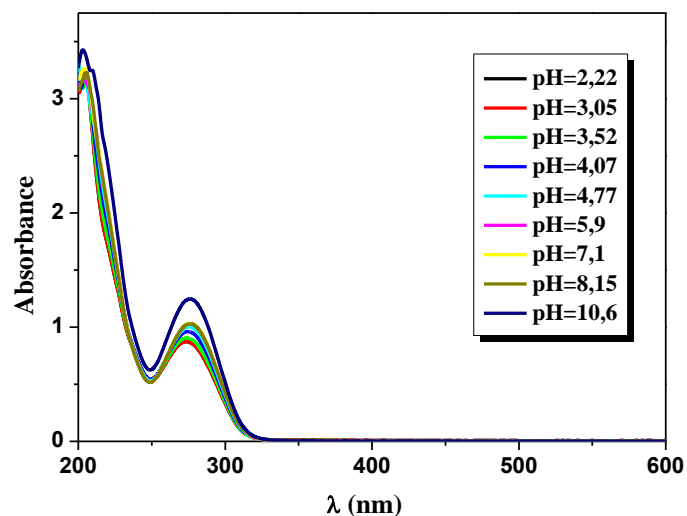


Figure III.19 : Spectre UV-visible des solutions du DCF 0,1 mM à différent pH

Ce fait, nous a amené à déterminer expérimentalement le pK_a du DCF du couple acido-basique en traçant la densité optique (D.O) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la **figure III.20**, la valeur du pK_a est estimée à 4,07. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée par **M. Carballa et al.** [13].

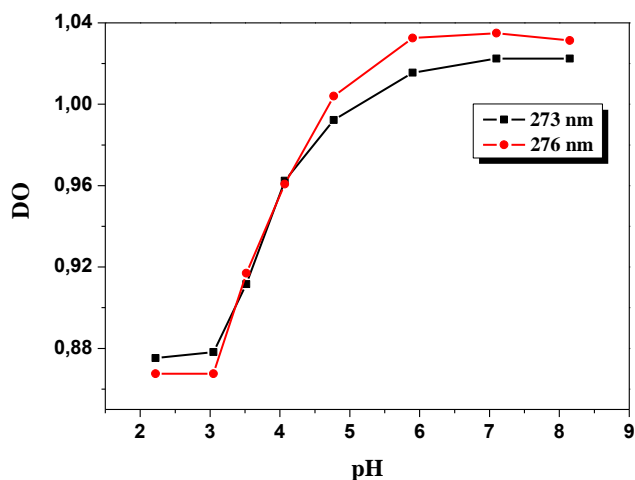


Figure. III.20 : Variation de l'absorbance à 273 nm et 276 nm en fonction du pH, [DCF] = 0,05 mM

- **Cas de l'ASP**

La valeur du pKa de cette molécule a été déterminée expérimentalement. Elle est égale à 5,35.

- **Cas de CBZ**

La CBZ possède deux pKa où la première vaut à 2,15 pour le groupe cétone et la deuxième a été évaluée à 13,6 pour le groupe amine.

III.3.5. Propriétés photochimiques

Pour évaluer sans ambiguïté l'efficacité photocatalytique du complexe Fe(III)Cit dans la phototransformation des produits pharmaceutiques, la photolyse directe à 365 nm a été préalablement suivie. La part de la photolyse dans la phototransformation sera alors prise en compte.

Dans un premier temps, nous avons suivi la photodécomposition des produits pharmaceutiques en solution aqueuse à 365 nm par la méthode spectroscopique où le suivi du spectre d'absorption de la solution permet décrire l'évolution de la solution pendant l'irradiation. Par ailleurs, la méthode chromatographique permet à travers le suivi du chromatogramme de la solution de quantifier la disparition des substrats et nous rendre compte la formation des intermédiaires réactionnels.

- **Etude spectroscopique**

L'irradiation à 365 nm des solutions contenant chaque produit à son pH libre ([DCF] = 0,05 mM, [ASP] = 0,1 mM et [CBZ] = 0,01 mM) a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. L'examen du spectre du DCF illustré dans la **figure III.21** a montré une faible diminution de l'absorbance à 276 nm se traduisant par une diminution de la concentration du DCF et une

augmentation de l'absorbance entre 230 et 260 nm due à la formation de photoproduits. Des points isobestiques sont observés à 223 nm, 264 nm et 308 nm traduisant par une transformation des constituants du mélange. Dans le cas de CBZ, la **figure. III.21 b** sa photodécomposition est marquée par une décroissance de l'absorbance de la deuxième bande caractéristique à 285 nm d'une part et d'autre part, une augmentation assez importante dans la première bande à 211 nm montrant une altération du substrat et la formation d'intermédiaires réactionnels.

Par contre dans le cas de l'ASP, la phototransformation de ce composé n'a montré aucune évolution décelable durant la période d'étude.

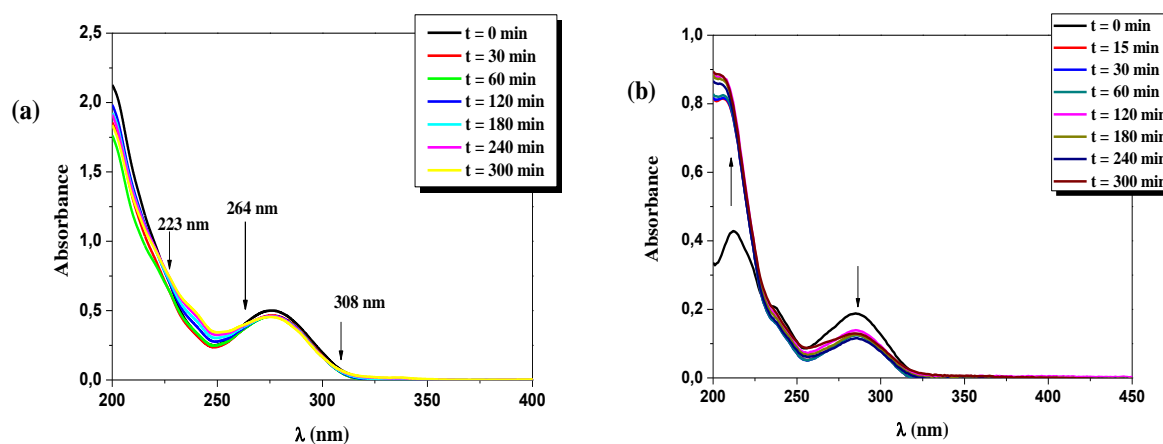


Figure. III.21 : Evolution spectrale d'une solution du DCF à 0,05 mM (a) et CBZ à 0,01 mM (b)

▪ Etude cinétique

Sur la **figure III.22**, l'évolution de la concentration des trois produits étudiés en fonction du temps d'irradiation est présentée.

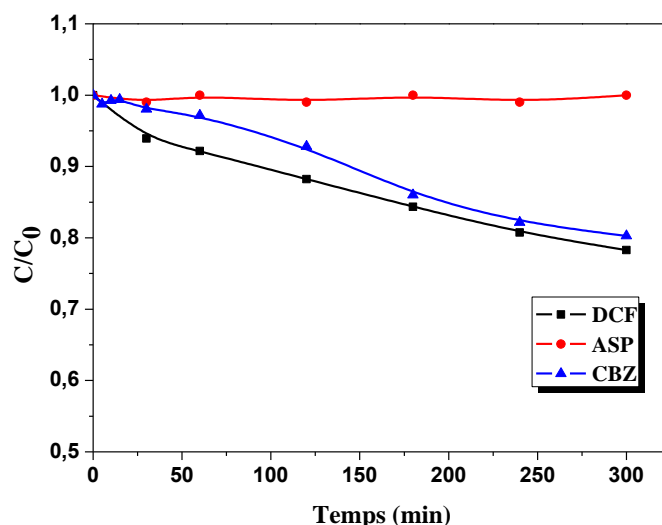


Figure. III.22 : Cinétiques de disparition du DCF (0,01 mM ; pH = 5,91), ASP (0,1 mM ; pH = 3,8) et CBZ (0,01 mM ; pH = 5,83) par photolyse directe à 365 nm

Après 5 h d'irradiation, la phototransformation de l'ASP par excitation directe à 365 nm est quasi nulle. Sa photolyse directe est insignifiante en raison du recouvrement quasi nul du spectre d'absorption du substrat et du spectre d'émission de la lampe utilisée. Par contre dans le cas du DCF et CBZ, une dégradation partielle de 22 % et 20 % respectivement est observée au bout de 5 h.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la complexation du Fe(III) par un acide tricarboxylique (acide citrique). Dans nos conditions expérimentales, nous avons trouvé que l'acide citrique donne un complexe avec le Fe(III) de stœchiométrie 2:1 avec une constante de stabilité égale à 19,8. Le pKa du complexe Fe(III)Cit déterminé expérimentalement vaut 3,4.

Le complexe synthétisé révèle une bonne stabilité en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante dans nos conditions expérimentales.

Le suivi du comportement photochimique du complexe Fe(III)Cit a été réalisé sous irradiation à 365 nm monochromatique, ce complexe subit une photolyse conduisant à la formation du Fe(II) et des radicaux HO•.

Les cinétiques de disparition du complexe ainsi que la formation du Fe(II) lors de sa photolyse sont influencées par le pH. Cela est dû, à la présence de diverses espèces du complexe dont la réactivité photochimique diffère d'une espèce à une autre.

Dans une seconde étape le DCF, l'ASP et CBZ ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-Visible. L'étude de la stabilité a montré que ces substrats en solution aqueuse présentent une parfaite stabilité dans nos conditions expérimentales.

L'étude de la photolyse à 365 nm a montré que l'ASP est un composé photostable, alors que pour le DCF et CBZ, une légère dégradation a été observée provoquant une disparition de 22 % et 20 % de la concentration du DCF et CBZ est respectivement obtenue après 5 h d'irradiation.

Références bibliographiques

- [1] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [2] V. Flotron, « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles », PhD Thesis, 2004.
- [3] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [4] A. J. Francis et C. J. Dodge, « Influence of complex structure on the biodegradation of iron-citrate complexes », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 59, n° 1, p. 109–113, 1993.
- [5] S. Kavlak, H. Kaplan Can, et A. Güner, « Interaction of poly (maleic anhydride-alt-acrylic acid) with transition metal cations, Ni²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺: A study by UV–Vis spectroscopy and viscosimetry », *Journal of applied polymer science*, vol. 92, n° 4, p. 2698–2705, 2004.
- [6] M. L. Hamlaoui, K. Vlassenko, et D. Messadi, « Stability constants of complexes of some transition metals with the unsaturated heteropolyanion [P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻ », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Serie 2*, vol. 311, n° 7, p. 795–798, 1990.
- [7] L.-C. Königsberger, E. Königsberger, P. M. May, et G. T. Hefter, « Complexation of iron (III) and iron (II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma », *Journal of inorganic biochemistry*, vol. 78, n° 3, p. 175–184, 2000.
- [8] R. E. Hamm, C. M. Shull Jr, et D. M. Grant, « Citrate complexes with iron (II) and iron (III) », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, n° 8, p. 2111–2114, 1954.
- [9] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », PhD Thesis, 2005.
- [10] J. P. Gustafsson, « Visual MINTEQ 3.1 », *Department of land and water resources engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm*, 2012.
- [11] X. Liu, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp », *Environmental science & technology*, vol. 38, n° 1, p. 296–299, 2004.
- [12] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, P. Picard, et R. Y. Surampalli, « Carbamazepine in municipal wastewater and wastewater sludge: ultrafast quantification by laser diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization coupled with tandem mass spectrometry », *Talanta*, vol. 99, p. 247–255, 2012.
- [13] M. Carballa, G. Fink, F. Omil, J. M. Lema, et T. Ternes, « Determination of the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge », *Water research*, vol. 42, n° 1-2, p. 287–295, 2008.
- [14] S. Miralles-Cuevas, A. Arqués, M. I. Maldonado, J. A. Sánchez-Pérez, et S. M. Rodríguez, « Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants », *Chemical engineering journal*, vol. 224, p. 89–95, 2013.
- [15] 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 », *Chemical Engineering Journal*, vol. 256, p. 448–457, 2014.

Chapitre IV

Photodégradation des substrats par le complexe Fe(III)Cit

IV. PHOTODEGRADATION DES SUBSTRATS PAR LE COMPLEXE Fe(III)Cit

La démarche globale adoptée dans cette partie est similaire pour tous les PP étudiés et se propose de déterminer les interactions entre les différents constituants du mélange en absence et en présence de lumière.

Avant de procéder toute étude sur la photodégradation induite, nous avons tout d'abord suivi la stabilité des mélanges PP-complexe à l'obscurité et à température ambiante appelée évolution thermique afin de nous affranchir de tout processus autre que photochimique.

IV.1. Etude du mélange PP-Fe(III)Cit à l'obscurité

Les résultats obtenus par spectrophotométrie UV-Visible pointent vers l'absence d'interaction entre les composants dans la solution lorsque les mélanges DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,38), ASP- Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH= 4,95) et CBZ- Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,24) vieillissent à température ambiante et en absence de lumière (**Figure IV.1.**).

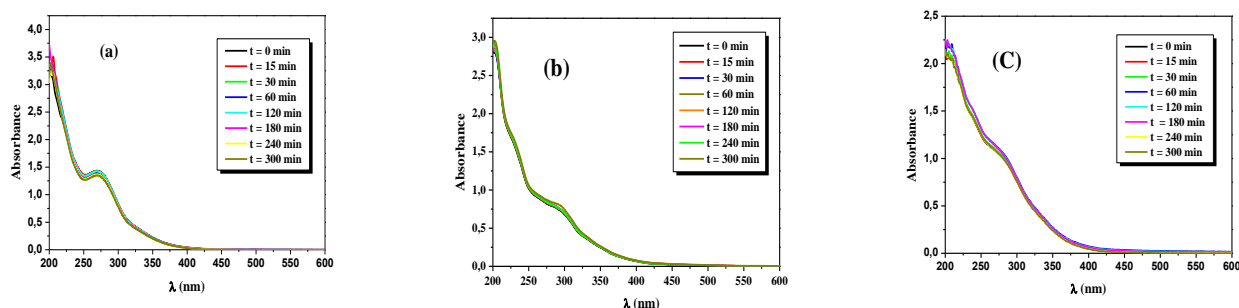


Figure IV.1 : Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange (a) DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH = 6,38), (b) ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH = 4,95) et (c) CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM ; pH = 6,24)

La quantification de la disparition de ces PP par CLHP a confirmé l'absence de réaction à l'obscurité en présence du complexe Fe(III)Cit durant la période d'étude.

▪ Influence de la concentration du complexe Fe(III)Cit

Des expériences complémentaires ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires à des concentrations variables du complexe pour voir l'effet de l'augmentation de la concentration du complexe. A travers les résultats présentés dans la **figure IV.2**, il ressort qu'aucun changement d'aspect de la solution n'a été observé au cours du temps de vieillissement en passant de 0,2 et 0,4 mM. Ceci confirme la stabilité du mélange dans la gamme de concentration du complexe utilisé.

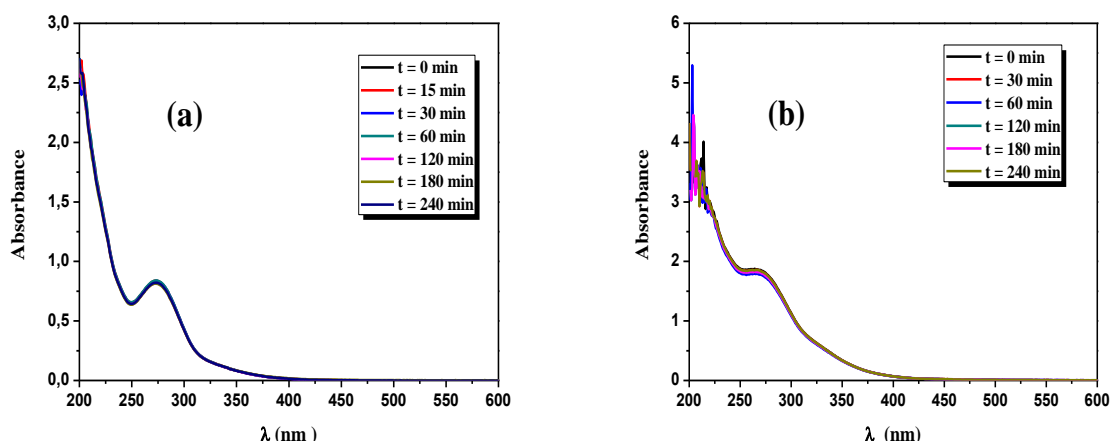


Figure IV.2 : Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange :
(a) DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,1 mM); **(b)** DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,4 mM).

IV.2. Etude du mélange PP-Fe(III)Cit sous irradiation lumineuse à 365 nm

Des expériences d'irradiation ont été effectuées à 365 nm. Cette longueur d'onde est présente dans le spectre solaire ($\lambda > 290$ nm) et assez énergétique pour exciter le complexe Fe(III)Cit photochimiquement et provoquer des réactions redox conduisant à la dégradation du substrat. Les études sous irradiation lumineuse à 365 nm ont été réalisées dans des conditions expérimentales comparables à celles utilisées pour les études à l'obscurité.

Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution du mélange par spectrophotométrie UV-Visible puis quantifié la disparition de nos produits par CLHP.

Dans un second temps, la concentration du Fe(II) formé lors du processus photocatalytique a été également suivie par dosage complexométrique.

IV.2.1. Cas du DCF

▪ Etude spectrophotométrique

Une solution de concentration 0,3 mM en Fe(III)Cit a été additionnée à la solution du DCF 0,05 mM puis exposée à une irradiation lumineuse émettant principalement à 365 nm. Le suivi de l'évolution du spectre UV-Visible du mélange à pH libre (pH = 6,38) présentée dans la **figure IV.3** montre une diminution assez importante du maximum d'absorption situé à 276 nm après 1h d'irradiation dévoilant une dégradation du substrat. Après cela, une augmentation est alors observée qui témoigne de la formation d'intermédiaires réactionnels qui absorbent dans le même domaine de longueur d'onde du DCF. De plus, l'apparition de deux points isobestiques à 334 nm et à 358 nm reflète une transformation photochimique des constituants du mélange.

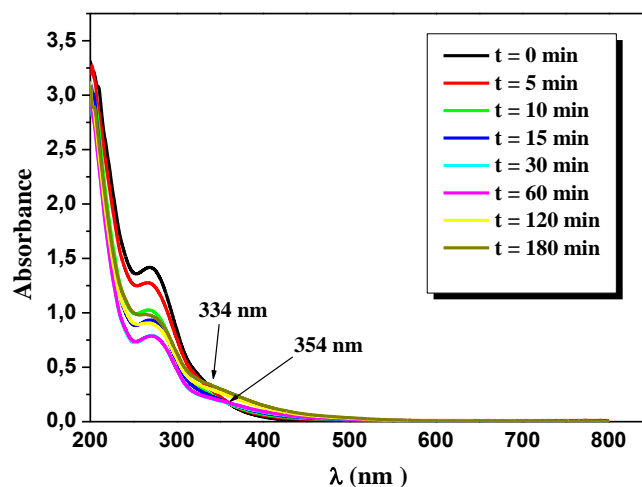


Figure IV.3 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH=6,38) lors de l'irradiation à $\lambda=365$ nm.

▪ **Etude cinétique de la disparition du DCF et formation du Fe(II)**

La quantification de la disparition du substrat par CLHP a été réalisée et montre l'effet accélérateur lors de l'ajout du photoinducteur sur la disparition du DCF dans la solution. En effet, on constate que 41 % du DCF ont disparu au bout de 3 h alors qu'elle ne dépassait 22 % par photolyse. En outre, il est bien remarqué qu'en terme cinétique, la dégradation est très rapide au début de la réaction puis elle diminue après 20 min d'irradiation (**Figure IV.4**).

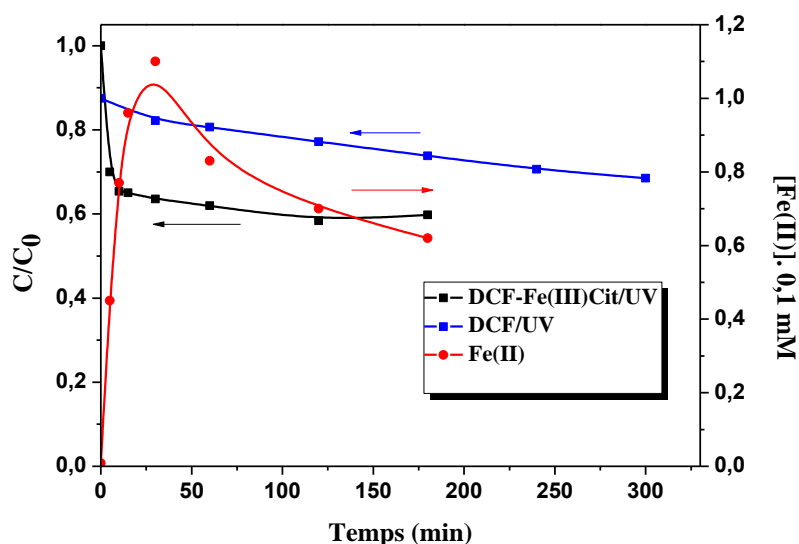


Figure IV.4 : Photolyse du DCF, cinétique de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) et la formation du Fe(II) en fonction du temps d'irradiation.

Le Fe(II) provenant de la photoréduction du complexe a été également suivi par dosage à l'*ortho*-phénanthroline. D'après la même figure, il s'avère que la cinétique de formation du Fe(II) est bien corrélée avec la cinétique de disparition du DCF dont le profil est caractérisé par une phase rapide initiale pendant laquelle le Fe(III) est réduit en Fe(II) et atteint son maximum au bout de 30 min correspondant au maximum de disparition du DCF suivie d'un ralentissement. Ce ralentissement observé pour le substrat et le Fe(II) est expliqué en terme de déficience du complexe Fe (III)Cit dans la solution. En effet, 90 % du complexe est consommé au bout de 30 min (voir **chapitre III**).

Il convient de noter que la quantité de Fe(II) formée est faible comparativement à la concentration du complexe introduite dans le mélange. La valeur des rendements quantiques trouvée par **O. Abida** [1] lors de la photolyse du Fe(III)Cit dans les mêmes conditions sont également faibles ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 0,08$ à pH=6). Cette faible valeur peut être expliquée par la présence de composés (espèces radicalaires, agent complexant du Fe(II), oxygène) susceptibles de favoriser l'oxydation du Fe(II).

IV.2.1.1. Etude paramétrique

Afin d'optimiser le procédé photocatalytique dans la dégradation du polluant en présence du complexe, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur sa photodégradation à savoir : le pH de la solution, la concentration initiale du complexe ainsi que celle du substrat.

▪ Effet du pH initial

Le pH est un paramètre très important dans la photocatalyse homogène en tant que facteur déterminant la spéciation du complexe de Fe(III) d'une part et d'autre part, il gouverne d'une manière considérable la structure du substrat (forme anionique et forme moléculaire).

L'effet du pH dans l'intervalle étudié est insignifiant comme on peut voir dans la **figure IV.5**. En effet, l'allure reste globalement inchangée où les trois courbes sont pratiquement confondues. De plus, la disparition du DCF n'est pas affectée de manière importante par le pH au cours de la réaction. Ces résultats sont attendus, puisque dans la gamme du pH étudiée, les espèces photoactives sont les mêmes comme il est illustré dans la **figure I.10** du **chapitre I**.

La limitation de cet intervalle du pH revient en fait à la faible solubilité du DCF-H et sa précipitation à pH <4,0 [2]. On s'est donc limité à une valeur du pH supérieure au pKa du substrat, permettant de maintenir le DCF soluble.

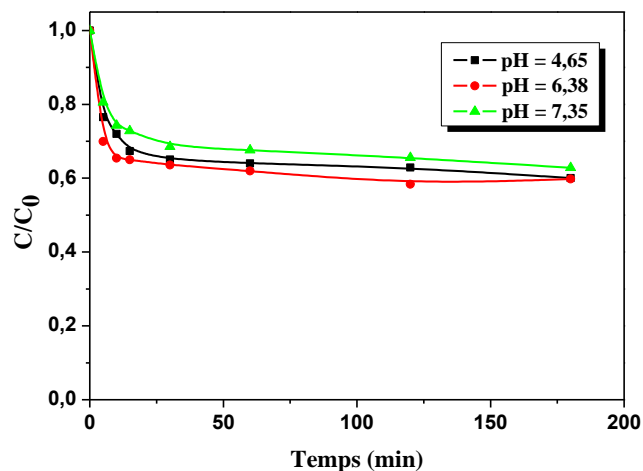


Figure IV.5 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) à différentes valeurs du pH.

▪ **Formation du Fe(II)**

Le suivi de la formation du Fe(II) à différentes valeurs du pH au cours de la réaction montre une influence significative de ce paramètre dans ce cas contrairement aux cinétiques de disparition du DCF (**Figure IV.6**).

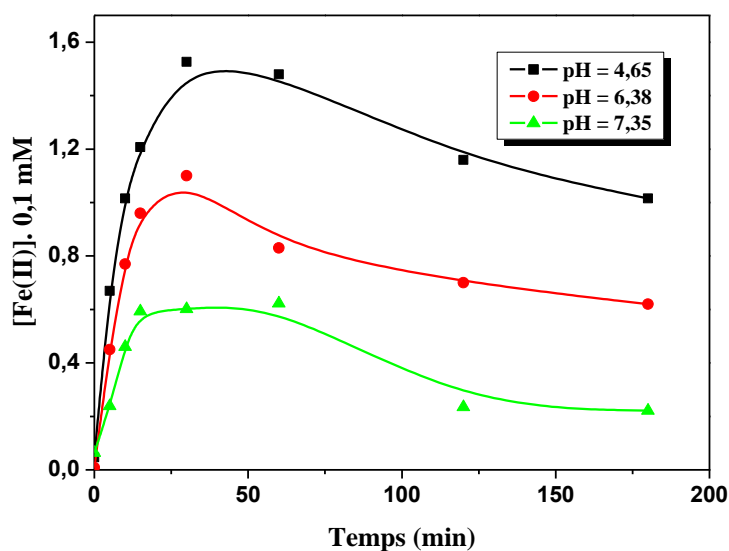


Figure IV.6 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) à différentes valeurs du pH.

En effet, la concentration en Fe(II) augmente progressivement dans chaque cas au fur et à mesure que la réaction se déroule dans la première phase pour les différentes valeurs du pH où

une concentration plus élevée est obtenue quand le pH devient acide comme le montre le **tableau IV.1**. Dans la deuxième phase, la concentration en Fe(II) commence à diminuer doucement.

Tableau IV.1: Concentrations du Fe(II) obtenues au plateau pour les différentes valeurs de pH.

pH	4,65	6,38	7,35
[Fe(II)] _{max} mM	0,15	0,11	0,06

Il est important de noter qu'à pH plus élevé, la quantité de Fe(II) formée n'atteint que 0,06 mM, ceci est due à l'instabilité des ions ferreux dans ce domaine du pH et provoque par la suite leur précipitation pour former des colloïdes gênant par conséquent le cycle photocatalytique.

▪ Effet de la concentration initiale du complexe Fe(III)Cit

Afin de voir le rôle de la quantité du complexe Fe(III)Cit dans la disparition du DCF, nous avons abordé l'influence de sa dose sur le cours du processus photocatalytique. Des expériences ont été menées sous différentes concentrations initiales du complexe Fe(III)Cit (0,1 ; 0,3 et 0,4 mM) en gardant celle du DCF constante et égale à 0,05 mM. Les résultats obtenus montrent une similitude comportementale avec une cadence plus importante pour des concentrations en complexe plus élevées. Comme on peut le voir dans la **figure IV.7**, 21, 37 et 53 % du DCF ont disparu après 30 min d'irradiation en présence de 0,1 ; 0,3 et 0,4 mM du photoinducteur respectivement.

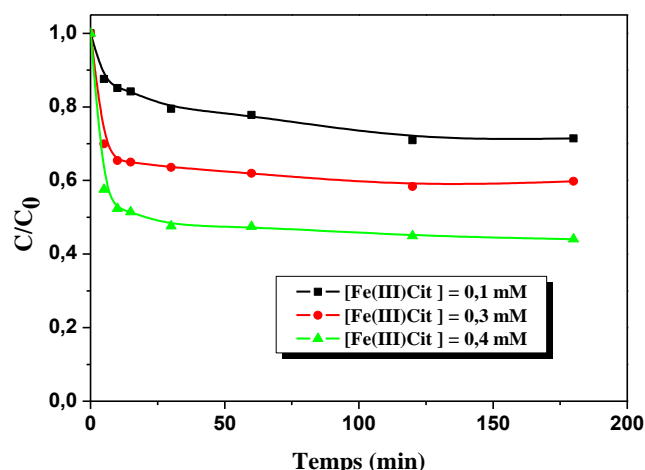


Figure IV.7 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit à différentes concentrations du complexe.

Ensuite, les systèmes conservent la capacité de dégrader le substrat mais avec une vitesse plus lente comme le montre le **tableau IV.2** suivant :

Tableau IV.2 : Taux de dégradation du DCF présente initialement à 0,05 mM à différentes concentrations du complexe sous irradiation à 365 nm.

[Fe(III)Cit] ₀ (mM)	% de dégradation du DCF	
	30 min	180 min
0,1	21	29
0,3	37	41
0,4	53	57

▪ **Formation du Fe(II)**

La photoréduction du Fe(III) a été suivie au cours de ces expériences. L'analyse comparative des **figures IV.7** et **IV.8** révèle que les vitesses de dégradation du polluant sont directement liées à la production du Fe(II). Les résultats de la **figure IV.8** indiquent que le Fe(III) a été réduit très rapidement au début de la réaction quelque soit la concentration initiale du complexe où plus de 14%, 36% et 43% du Fe(III) ont été réduits en Fe(II) après 30 min d'irradiation pour des concentrations allant de 0,1 à 0,4 mM du complexe. Après cela, le processus photochimique se poursuit mais se trouve régressé jusqu'à sa stabilisation en conservant la même tendance.

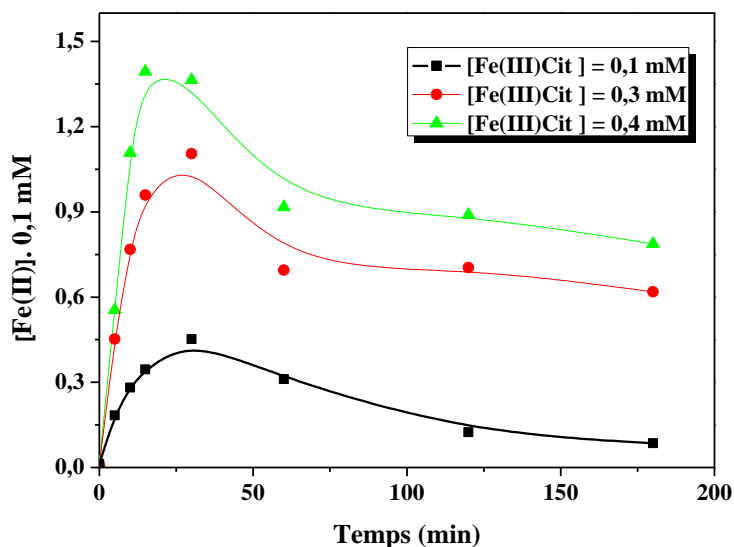


Figure V.8 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange DCF-Fe(III)Cit à différentes concentrations du complexe.

▪ Effet de la concentration initiale du DCF

Une série d'expérience a été réalisée pour évaluer l'effet de la concentration initiale du DCF sur l'efficacité de la réaction. Ces expériences ont été effectuées en variant la concentration du DCF de 0,05 à 0,1 mM en gardant la concentration du complexe constante (0,3 mM).

Comme il est résumé dans le **tableau IV.3**, il apparaît clairement qu'une meilleure dégradation est obtenue pour la faible concentration en substrat. Cette observation traduit que le système photochimique correspond bien au traitement des solutions suffisamment diluées dans la gamme étudiée (0,05 à 0,1 mM).

Tableau IV.3 : Taux de dégradation du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit à différentes concentrations du DCF sous irradiation à 365 nm.

[DCF] ₀ (mM)	% de dégradation du DCF après 180 min d'irradiation
0,01	66
0,05	41
0,1	26

Ceci peut s'expliquer par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). De plus, la concurrence entre les molécules du substrat pour la dégradation est naturellement plus faible.

▪ Formation du Fe(II)

Parallèlement, la concentration du Fe(II) photogénéré a été quantifiée et montre que les cinétiques de formation sont rapides au début pour atteindre un maximum au bout de 30 min (**figure IV.9**). La concentration maximale est légèrement faible avec l'augmentation de la concentration du DCF. Dans une seconde phase, la concentration en Fe(II) tend à diminuer avec une cadence liée également à la concentration du substrat.

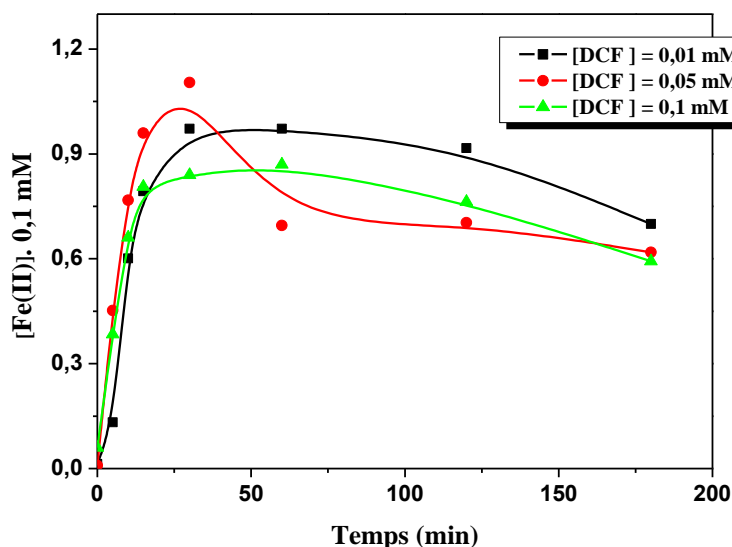


Figure IV.9 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange DCF-Fe(III)Cit à différentes concentrations du DCF.

IV.2.1.2. Etude mécanistique

Pour mieux comprendre le processus photocatalytique en termes d'implication d'espèces radicalaires responsables de la dégradation du DCF par le système Fe(III)Cit/UV, l'effet des pièges chimiques (*i*-PrOH et CHCl₃) a été évalué. Dans le même contexte, l'effet de l'oxygène et la longueur d'onde d'irradiation ont été également pris en compte.

▪ Implication des radicaux HO• et HO₂•/O₂⁻ dans la dégradation du DCF

Il est généralement admis que la dégradation des polluants organiques photoinduite par le complexe Fe(III)Cit fait intervenir principalement par les radicaux hydroxyle HO• issus de la photolyse du complexe.

Dans le but de confirmer la participation de ces radicaux dans le processus de la dégradation du DCF par le système Fe(III)Cit/UV, une solution contenant le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) a été soumise à une irradiation en présence d'*i*-PrOH (1% (v/v)). Ce dernier a été choisi en raison de sa forte réactivité vis à vis des radicaux hydroxyle (constante de vitesse élevée $k_{i\text{-PrOH}, \text{HO}\cdot} = 1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et sa non interférence avec la lumière incidente [3].

Les cinétiques de disparition du DCF en présence et en absence de cet alcool sont représentées sur la **figure IV.10**

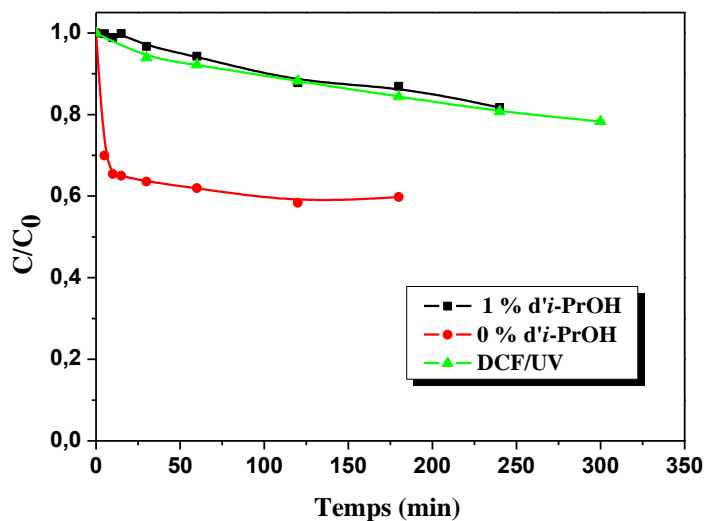


Figure IV.10 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) en absence et en présence d'*i*-PrOH.

Les résultats obtenus montrent clairement une inhibition totale de la dégradation du DCF en présence d'*i*-PrOH. Ceci est traduit par la superposition quasi parfaite des courbes de la décomposition du substrat sous irradiation UV.

Donc l'hypothèse de la dégradation du DCF par le biais de radicaux HO• est confirmée.

Parallèlement, comme on l'a vu dans le **chapitre I**, les radicaux superoxyde O₂•⁻ sont également impliqués dans le processus photocatalytique.

Afin de confirmer le rôle de ces espèces dans le mécanisme réactionnel, 5% (v/v) de chloroforme (CHCl₃) utilisé comme piège de ces radicaux ont été introduit dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM, 0,3 mM) à pH libre (le chloroforme a une forte réactivité vis-à-vis de ce radical $k_{\text{CHCl}_3, \text{O}_2^{\bullet-}} = 3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{\text{CHCl}_3, \text{HO}^\bullet} = 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [3]. Il apparaît sur la **figure IV.11** que l'addition du CHCl₃ inhibe partiellement la dégradation du DCF.

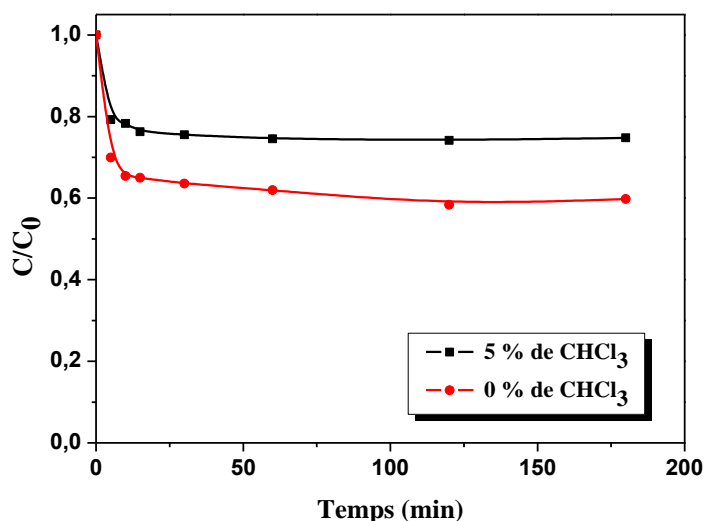


Figure IV.11 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) en absence et en présence du CHCl₃.

On notera, par ailleurs qu'en présence de ce piègeur, seulement 26 % du DCF ont été dégradés après 3 h d'irradiation, tandis que plus de 41 % du DCF ont été transformés en absence du CHCl₃ dans la même durée d'exposition. Cela signifie que la contribution du radical HO₂[•]/O₂^{•-} dans la dégradation du DCF est estimée à 15 % dans le processus photochimique.

Les résultats observés dans l'implication des radicaux HO[•] et HO₂[•]/O₂^{•-} dans le processus de dégradation, permettent de conclure que les radicaux HO[•] sont majoritairement responsables de la dégradation du DCF. De plus, le radical HO₂[•]/O₂^{•-} affecte d'une manière considérable la génération des radicaux hydroxyle dans ce système (Eqs (IV.1, IV.2)) :



En effet, 7 % de la formation de radicaux HO[•] proviennent de la réaction (IV.3) qui a lieu sans faire appel à l'anion radical superoxyde, mais grâce au cycle photocatalytique Fe(III)/Fe(II), reconnu comme étant une source continue de radicaux HO[•], que ce processus est assuré par la réaction suivante (IV.3) :



▪ Formation du Fe(II)

Conjointement, l'évolution de la concentration du Fe(II) pendant l'irradiation en présence des deux pièges chimiques a été également suivie. Dans les deux cas, ces deux pièges ayant une répercussion négative sur la production du Fe(II) comme il est illustré dans la **figure IV.12**. La

formation du Fe(II) en fonction du temps est accentuée dans la première phase dans les deux cas où une concentration de 9×10^{-2} et $8,9 \times 10^{-2}$ mM est obtenue au plateau en présence d'*i*-PrOH et CHCl₃ respectivement alors qu'en leur absence celle-ci est $1,1 \times 10^{-1}$ mM.

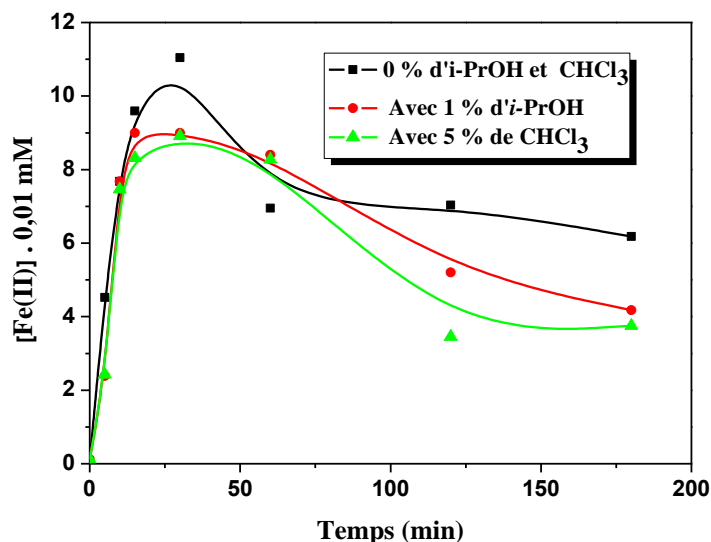


Figure IV.12 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) en présence des piégeurs à radicaux.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'*i*-PrOH et CHCl₃ piègent rapidement le premier radical (HO• et O₂⁻ respectivement) formé. Cela empêche donc sa réaction sur l'acide citrique libéré ou sur une autre molécule de complexe. Outre cela, on retrouve l'effet potentiel d'agents complexants du Fe(II) joué par des photoproduits de l'acide citrique : la réoxydation du Fe(II) en Fe(III) sera favorisée et diminuera la vitesse de la formation du Fe(II) [1].

▪ Effet de la concentration en oxygène

L'oxygène est l'un des paramètres les plus importants dans le processus photochimique. Ce facteur influe sur l'orientation de la réaction et intervient dans la formation des espèces réactives au cours du processus photocatalytique. Pour cette raison, le mélange DCF-Fe(III)Cit a été irradié dans un système oxygéné et désoxygéné à pH libre en prenant le soin dans le cas désoxygéné de barboter la solution dans l'azote pendant 30 min.

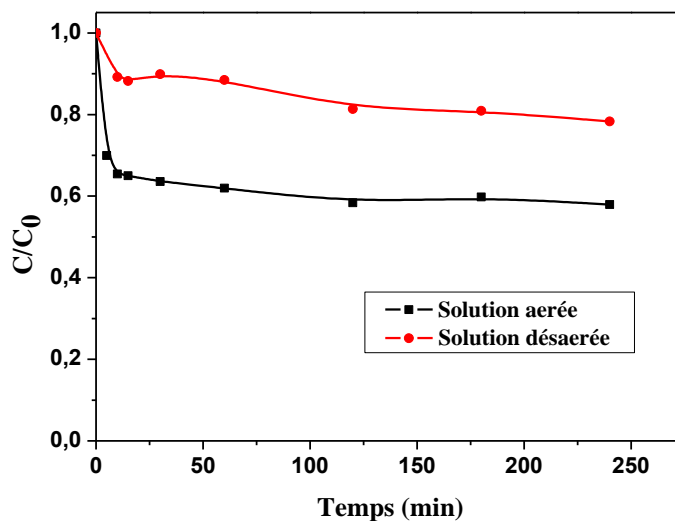


Figure IV.13 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) en absence et en présence d'oxygène.

En se rapportant à la **figure IV.13**, il s'avère que l'oxygène a un effet positif sur la photodégradation du DCF alors qu'en son absence, on observe une inhibition assez importante. Par ailleurs, les cinétiques obtenues ont été corrélées avec les cinétiques de photolyse du complexe Fe(III)Cit dans les mêmes conditions expérimentales, de telle sorte que la disparition du complexe est plus rapide en présence d'oxygène qu'en son absence.

Ces résultats sont en bon accord avec certains auteurs qui expliquent ce phénomène par la génération des espèces réactives de l'oxygène telles que $O_2^{\bullet -}$, H_2O_2 et $HO\bullet$ par la réduction successive de l'oxygène par des radicaux organiques générés via le transfert de charge ligand-métal dans la solution oxygénée. Cependant, l'absence d' O_2 a un impact négatif sur la formation de ces espèces en inhibant les réactions suivantes (**IV.2**, **IV.4**) [4–6]:



En conséquence, la faible dégradation observée du DCF dans les conditions désoxygénées est liée à la faible photolyse du complexe en solution aqueuse à 365 nm.

▪ Effet de la longueur d'onde d'excitation

Des essais de photodégradation du DCF à différentes longueurs d'ondes d'irradiation ont été réalisés afin de mieux cerner la réactivité du complexe Fe(III)Cit quand la lampe d'irradiation change. Des échantillons contenant le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) ont donc

été soumis à des irradiations UV polychromatique et monochromatique émettant principalement à 365 nm et à 310 nm.

Le taux de disparition en fonction du temps révèle que l'allure de la cinétique traduit effectivement une disparition quasi totale du DCF à 310 nm (voir la **figure IV.14**). Celle-ci a atteint 95 % au bout de 3 h d'exposition. Cependant, sous irradiation à 365 nm cette disparition est retardée avec une légère différence entre polychromatique et monochromatique.

Cette différence de réactivité du système Fe(III)/UV vis-à-vis de ces deux sources de lumière s'explique essentiellement par la différence d'intensité du flux photonique émis par ces lampes.

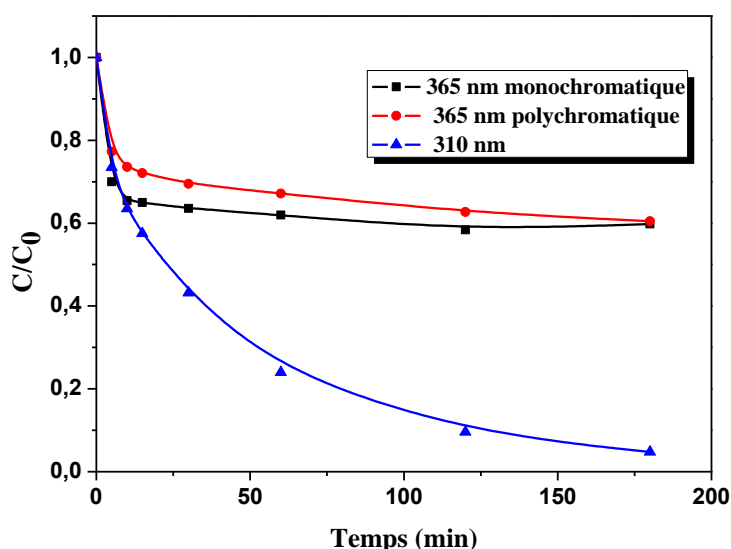


Figure IV.14 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 Mm) lors de l'irradiation à 310 et à 365 nm

▪ Effet de la nature du réacteur

Il existe de nombreux types de réacteurs, caractérisés par des géométries, puissances (électriques ou lumineuses) et des lampes (spectres d'émission) différentes.

Pour vérifier l'influence de la nature du réacteur sur la vitesse de photodégradation des substrats en présence du complexe. Un deuxième réacteur (réacteur à lampe interne R2) et dont les caractéristiques ont été reportées dans le **chapitre II** a été utilisé.

Les puissances lumineuses de ces réacteurs (R1 et R2) ont été mesurées à 365 nm. Le radiomètre VLX, équipé de la sonde adaptée, a été placé à une distance approximative lampe/corps du réacteur. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le **tableau IV.4**.

Tableau IV.4 : Puissances lumineuses émises par R1 et R2.

R1	R2
Puissance mesurée par VLX à 365 nm (mW.cm^{-2})	Puissance mesurée par Actinométrie ($\mu\text{Enstein.s}^{-1}$)
2,05	2,38

L'étude cinétique de la réaction dans les deux réacteurs illustrée dans la **figure IV.15** montre une amélioration appréciable de la vitesse d'élimination du DCF dans le cas du réacteur R2, la réaction évolue plus rapidement par rapport au réacteur R1 dans lequel le substrat a été totalement dégradé après 1h d'irradiation.

Plusieurs paramètres sont à l'origine de cette différence à savoir : la nature du réacteur, l'intensité de la lampe et le volume du réacteur. Ceci met en évidence la difficulté de la reproductibilité de la réaction quand le réacteur change.

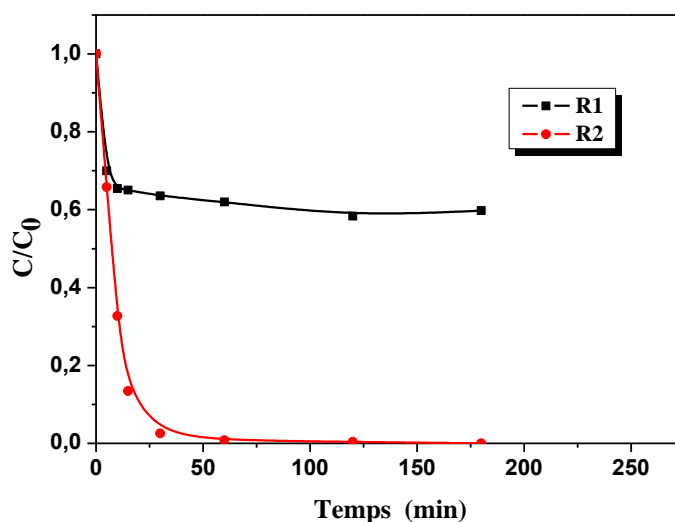


Figure IV.15 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 Mm) lors de l'irradiation en utilisant le réacteur R1 et R2

▪ **Formation du Fe(II)**

Comme on peut le voir sur la **figure IV.16**, la concentration en Fe(II) augmente régulièrement pour les deux différents réacteurs dans les 15 premières min jusqu'à atteindre un plateau.

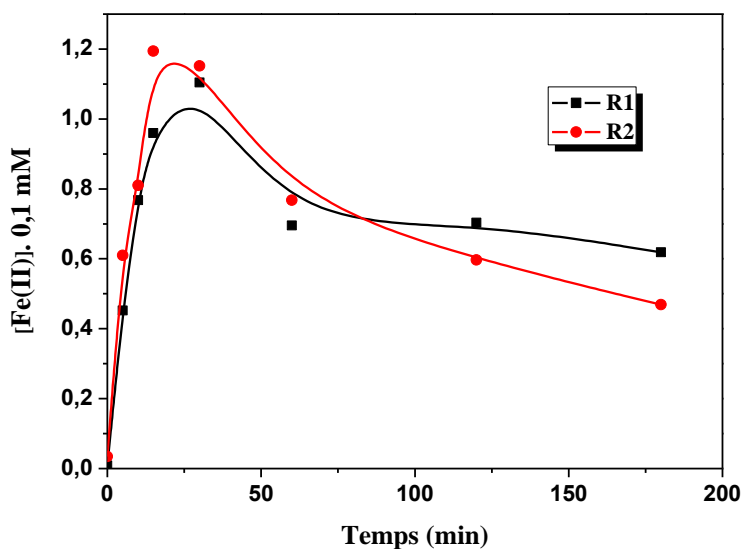


Figure IV.16: Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange DCF-Fe(III)Cit en utilisant le réacteur R1 et R2.

La formation du Fe(II) est corrélée encore une fois avec l'efficacité d'élimination du substrat. Outre cela, on constate la même allure pour les deux réacteurs dans la première phase où le réacteur R2 dépasse légèrement le réacteur R1 en terme de formation du Fe(II). Dans la seconde phase la tendance est inversée. Ceci est expliquée par une réoxydation plus forte dans le réacteur le plus efficace.

IV.2.1.3. Etude chromatographique et analytique

Quand un composé organique est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous-produits, chacun d'eux possède ses propres propriétés chimiques incluant une toxicité ainsi qu'une résistance à la dégradation. Dans certains cas les sous-produits peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le composé de départ.

La dégradation du DCF (0,05 mM) induite par le complexe Fe(III)Cit (0,3 mM) à pH= 6,38 dans une solution irradiée à 365 nm a générée des intermédiaires issus du produit parent où le radical HO• est impliqué dans le processus, la présence des molécules contenant des fonctions hydroxyle peut être envisagée.

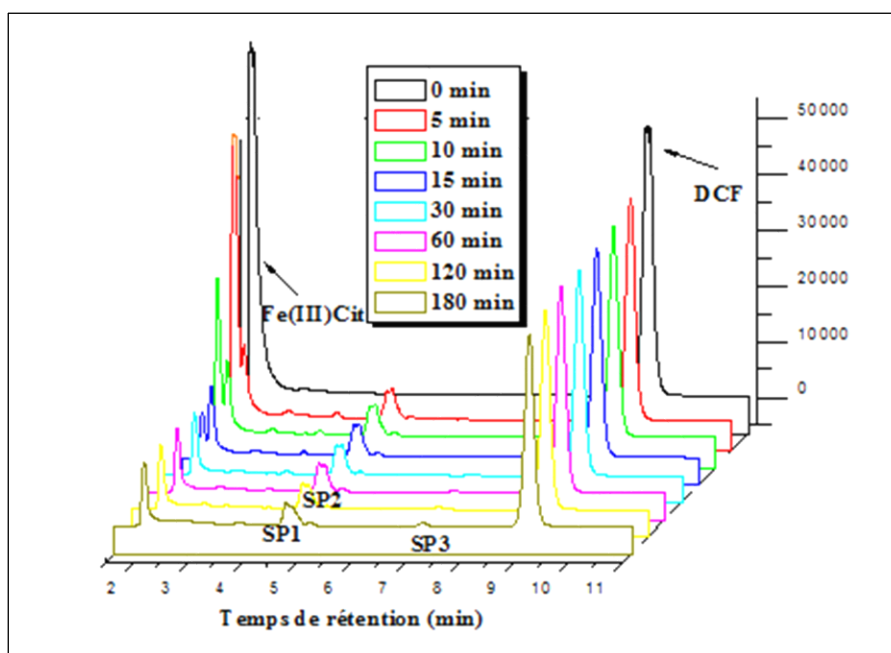


Figure III.17 : Evolution du chromatogramme CLHP lors de l'irradiation à 365 nm du système DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH libre 6,38)

Les intermédiaires réactionnelles disparaissent également à leur tour pour arriver à la minéralisation. Le suivi de ces espèces peut se faire par CLHP. En effet la **figure III.17** illustre ce fait. La première remarque révèle que ces intermédiaires sont plus polaires que le produit parent puisque leurs temps de rétention sont plus courts. Les intermédiaires SP1, SP2 et SP3 décelés dans nos conditions, sont les plus importants. Pour plus de détail sur leurs structures, une identification a été réalisée par LC-MS.

▪ Identification des sous-produits par LC-MS

Dans la plupart des cas, la nature de ces sous-produits est généralement inconnue, d'où l'importance de leur identification afin de comprendre les mécanismes de leur formation.

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la dégradation du DCF par le complexe Fe(III)Cit, nous avons effectué l'identification des sous-produits par couplage LC-MS.

Bien que l'analyse par CLHP du mélange réactionnel, DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,38) révèle dans nos conditions expérimentales l'existence de 3 sous-produits après 3 h d'irradiation, le couplage LC-MS nous a permis de détecter plusieurs produits de dégradation comme le montre la **figure IV.18**.

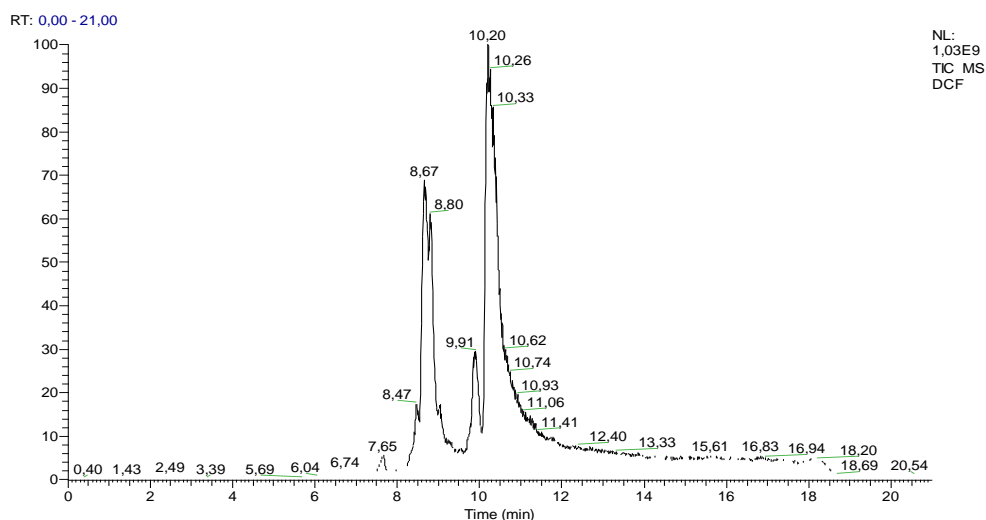
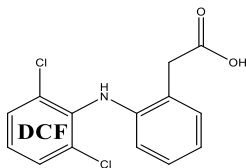
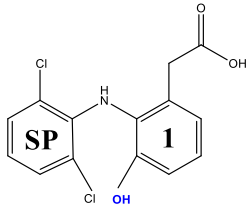
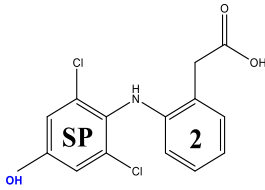
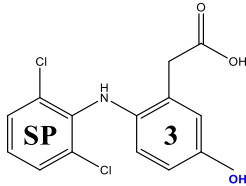
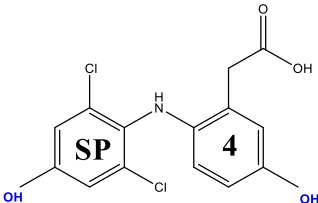
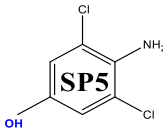
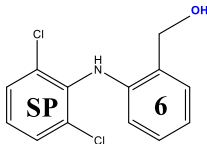
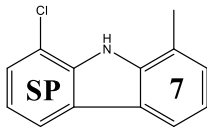


Figure IV.18: Chromatogramme LC-MS d'une solution DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,38) après 180 min d'irradiation à 365 nm.

Les principaux sous-produits identifiés par LC- MS sont résumés dans le **tableau IV.5**.

Tableau IV.5 : Principaux produits identifiés par LC-MS dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,38) après 180 min d'irradiation à 365 nm.

Intermédiaire	t_r (min)	Masse détectée [M-H] ⁻ (m/z)	Structure
Acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl)amino phényl] acétique	10,24	294,010	
2-hydroxy-diclofénac	8,47	310,005	
4-hydroxy-diclofénac	8,67	310,005	

5-hydroxy-diclofénac	8,80	310, 005	
4,5-dihydroxy-diclofénac	7,65	326,000	
3,5-dichloro-4-aminophénol	7,20	176,952	
(2(2,6-dichlorophenylamino) phenyl) methanol	9,05	266,015	
1-chloro-8-methyl-9H-carbazole	9,91	214,043	

La présence de deux atomes de chlore dans les structures déterminées peut être confirmée en raison de la distribution isotopique caractéristique des atomes de chlore présents dans la molécule (Cl_{35} et Cl_{37}).

Le **schéma IV.1** se propose de résumer le mécanisme de dégradation du DCF par les radicaux hydroxyle issus du processus photocatalytique.

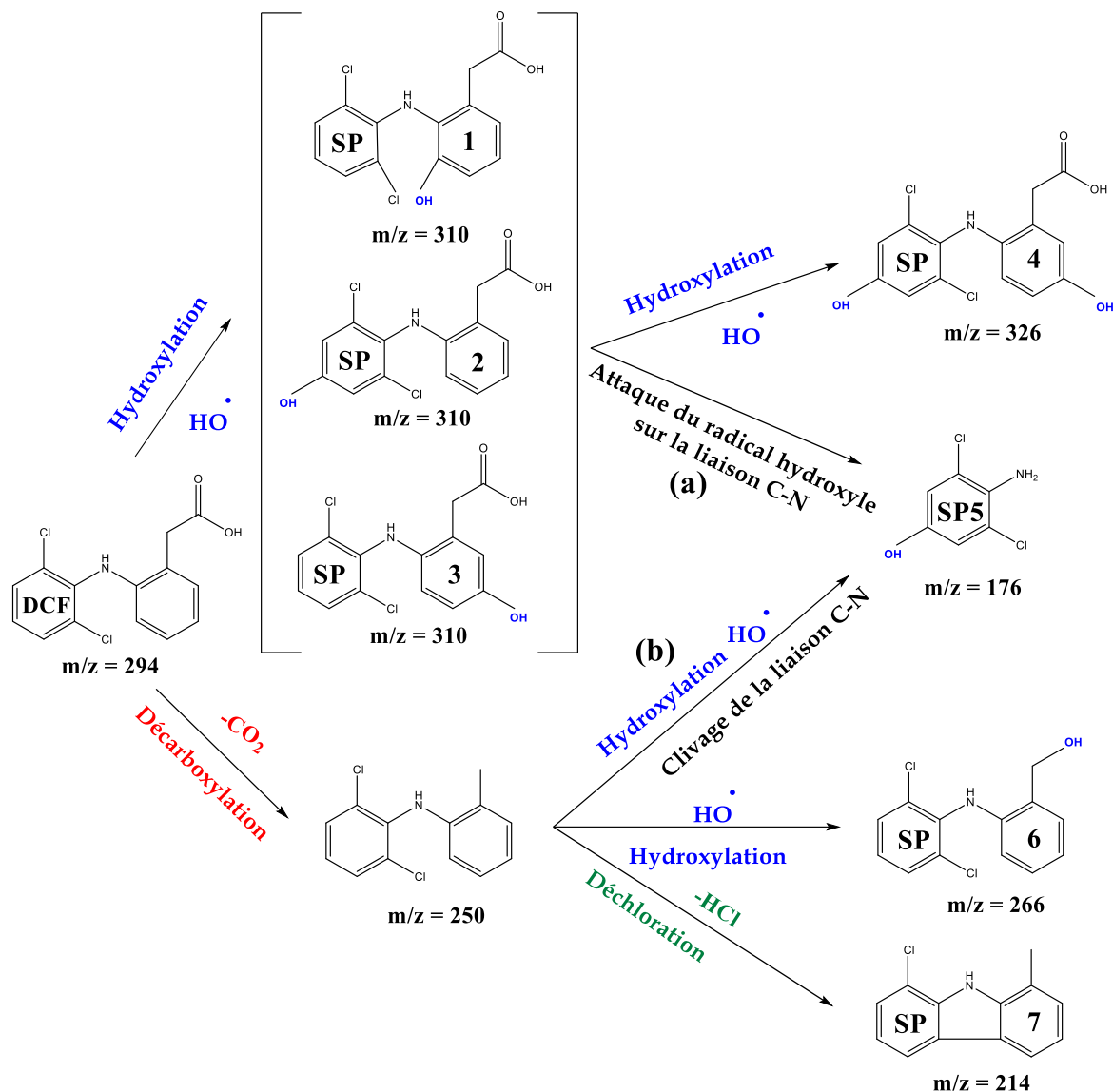


Schéma IV.1 : Voies de dégradation du DCF photoinduite par le complexe Fe(III)Cit

En effet il montre que deux voies primaires de transformation ont été impliqués lors de la dégradation du DCF à savoir :

(i) L'hydroxylation du cycle aromatique, où l'addition radicalaire de HO^\bullet sur la molécule du DCF est possible sur trois sites du cycle aromatique (C2, C4 et C5) conduisant ainsi à la formation de trois sous-produits dénommés SP1, SP2 et SP3 de masse quasi identique ($m/z = 310$) avec des temps de rétention proches (autour de 8,6 min). Ces trois molécules sont des produits d'hydroxylation habituellement observés pendant la dégradation oxydative du DCF [7]. Cependant, l'identification du composé SP4 possédant un rapport $m/z = 326$ est sensé provenir d'une deuxième attaque de HO^\bullet sur le noyau benzénique du composé SP2 qui possède une activité réactionnelle relativement élevée [8].

(ii) La décarboxylation, ce chemin mène à la formation d'un fragment de $m/z = 250$ qui subit à son tour une hydroxylation formant le SP6 ($m/z = 266$) ou une dechloration formant dans ce cas le SP7 ($m/z = 214$).

Pour le dernier sous-produit SP5 ($m/z = 176$), deux mécanismes permettent de le former :

- ▲ Soit une attaque du radical $\text{HO}\cdot$ sur la liaison C-N du composé SP2
- ▲ Soit un clivage de la liaison C-N du DCF décarboxylé (fragment possédant $m/z = 250$) suivi d'une hydroxylation.

Ces intermédiaires réactionnels vont subir encore des dégradations jusqu'à la minéralisation qui sera détaillée dans la suite.

IV.2.1.4. Etude de la minéralisation

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est un bon indicateur de l'efficacité d'un procédé photochimique puisqu'elle informe sur le degré de minéralisation de la solution traitée. Cette technique a été adaptée pour remplacer le COT. Une solution du DCF (0,05 mM) a été traitée par le système Fe(III)Cit/UV. Des échantillons ont été prélevés pendant 9 h afin de suivre l'évolution de la minéralisation au cours du temps. Les résultats reportés sur la **figure IV.19**, révèlent que l'abattement de la DCO augmente de façon plus lente que la dégradation du polluant où le pourcentage d'abattement de la DCO est de l'ordre de 28 % au bout de 9 heures d'irradiation. Ceci implique donc la nécessité de temps plus long pour minéraliser le substrat.

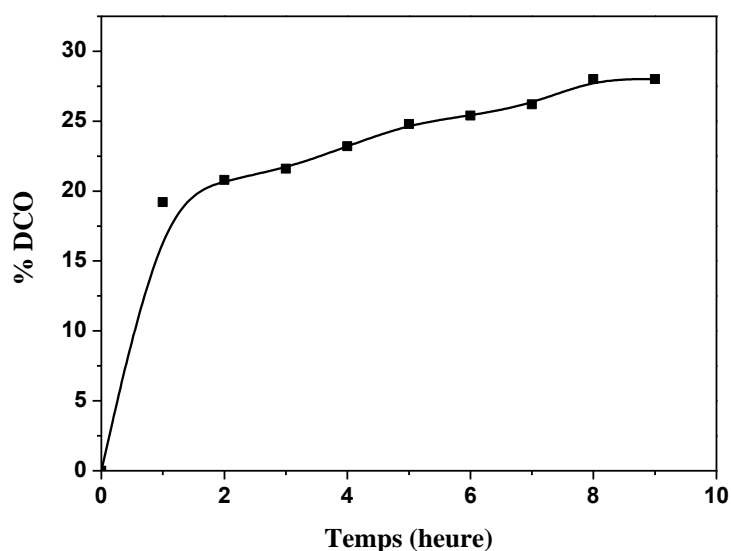


Figure IV.19: Evolution du taux d'abattement de la DCO du mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,38) lors de l'irradiation à 365 nm

IV.2.1.5. Activation du système DCF-Fe(III)Cit par le peroxyde d'hydrogène H₂O₂

A travers les résultats obtenus pour le système Fe(III)Cit/UV, il s'est avéré que le complexe Fe(III)Cit a montré une faible efficacité en terme de production des radicaux hydroxyle vu que la génération in situ de H₂O₂ est faible (**tableau IV.6**).

Tableau IV.6: Formation du Fe(II) et H₂O₂ dans le système Fe(III)Cit/UV.

Système	Fe(II) _{max} (mM)	H ₂ O ₂ max (mM)	pH _{initial}
Fe(III)Cit/UV	0,011	0,049	6,38

Pour pallier à ce déficit et confirmer l'implication de cette espèce, nous avons alors ajouté une dose supplémentaire de H₂O₂ au mélange précédent. Pour cela des concentrations croissantes ont été testées pour optimiser le système. Une étape préliminaire a concerné l'étude du mélange en absence de lumière.

A. Etude du système DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ en absence de lumière

La mise en évidence de l'existence d'une réaction entre les constituants du mélange DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ en absence de lumière dans nos conditions expérimentales a été entreprise dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Pour cela, nous avons préparé des solutions contenant chacune une concentration fixe du substrat et complexe (0,05 mM ; 0,3 mM) et différentes concentrations en H₂O₂ (1 mM et 10 mM). L'évolution en absence de lumière de ces deux mélanges a donc été suivie au cours du temps par des analyses spectrophotométrique et chromatographique.

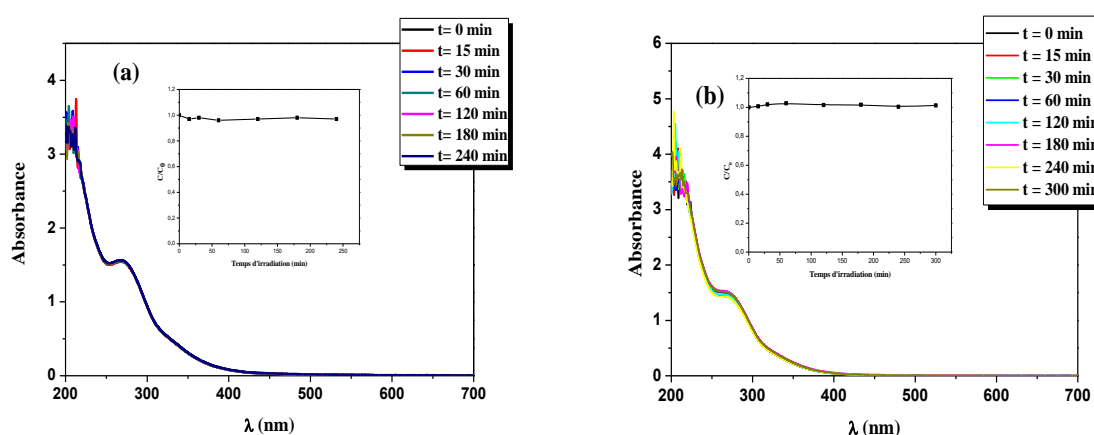


Figure IV.20 : Evolution en absence de lumière du mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) en présence du, (a) [H₂O₂] = 1 mM, (b) [H₂O₂] = 10 mM

Les résultats représentés dans la **figure IV.20** montrent que le spectre d'absorption du mélange n'a subi aucune variation quelque soit la concentration du H₂O₂. Par ailleurs, le suivi par CLHP a confirmé l'absence de toute interaction. La réaction en absence de lumière du mélange sera donc négligée devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats.

B. Etude photochimique du système DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂

▪ Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Le suivi par UV-Visible de l'évolution du mélange DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ (0,05 mM ; 0,3 mM; 1 mM) lors de l'irradiation à 365 nm a été reporté dans la **figure IV.21**. Cette évolution est marquée par une disparition de la bande caractéristique du substrat associée à une diminution du maximum d'absorption situé à 276 nm. Outre cela, la présence d'un point isobestique à 305 nm, différent de celui obtenu ultérieurement (334 et 358 nm), reflète l'existence d'une nouvelle transformation des constituants du mélange qui vient s'ajouter à celle observée dans le cas du système simple.

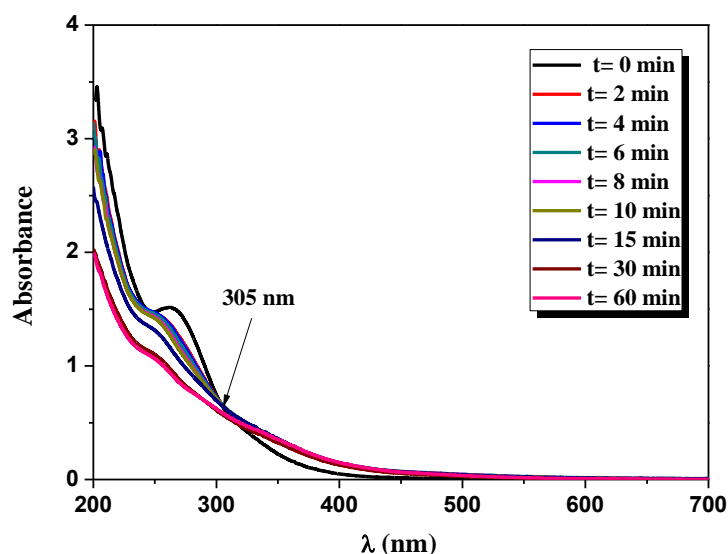


Figure IV.21: Evolution du spectre UV-Visible du mélange DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ (0,05 mM, 0,3 mM, 1 mM) lors d'irradiation à 365 nm.

▪ Etude cinétique par CLHP

Les cinétiques de dégradation du DCF (0,05 mM) dans différentes conditions sont représentées sur la **figure IV.22**. Il apparaît d'une manière claire que le système Fe(III)Cit/ H₂O₂/ UV à pH libre (6,38) présente une activité plus élevée en termes d'élimination du substrat que les autres systèmes.

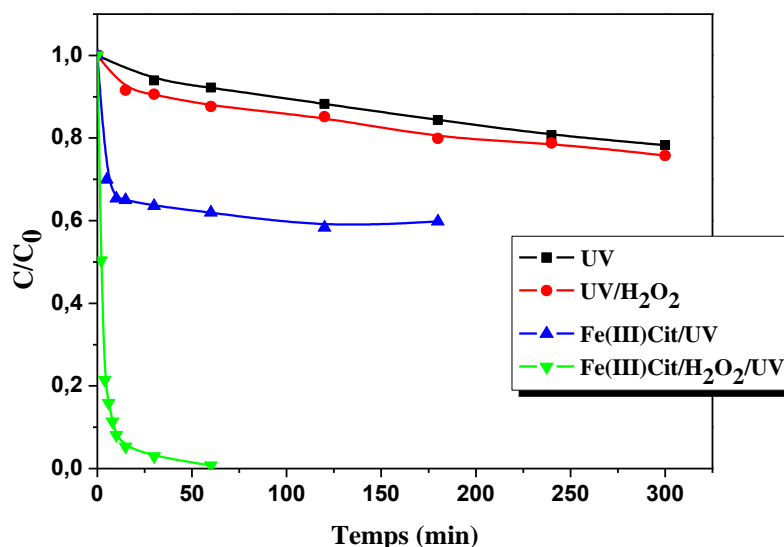
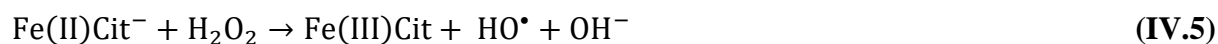


Figure IV.22 : Cinétiques de disparition du DCF sous différentes conditions, [DCF]= 0,05 mM, [Fe(III)Cit]= 0,03 mM et [H₂O₂]= 1 mM.

La capacité photochimique du complexe en présence du peroxyde d'hydrogène conduit à une réduction significative de la concentration du composé pharmaceutique, réalisant une conversion de 99,27 % après 60 min de réaction. Ce résultat n'est pas en parfait accord avec les travaux de **N. Seraghi et al.** [9].

Cela est dû à la production supplémentaire des radicaux HO[•] qui peut être obtenue par l'oxydation du complexe Fe(II)Cit en complexe Fe(III)Cit nommée like-Fenton (**Eq (IV.5)**)



Il est bien noté que le taux de dégradation du DCF le plus élevé a été observé au cours des 15 premières min de la réaction, ce qui signifie que la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène se fait avec une grande vitesse.

Par ailleurs, l'oxydation réalisée avec l'addition de H₂O₂ seul sous irradiation a montré une élimination infime en raison de la faible absorption du DCF et du peroxyde d'hydrogène dans le domaine d'émission de la lampe (365 nm). Le taux de conversion obtenu avec le peroxyde d'hydrogène seul est négligeable par rapport à ceux obtenus le système Fe(III)Cit/ H₂O₂/ UV et nécessitait une plus longue période de temps.

L'examen du chromatogramme représenté sur la **figure III.23** révèle clairement la disparition totale du polluant ainsi que les photoproduits issus de sa dégradation.

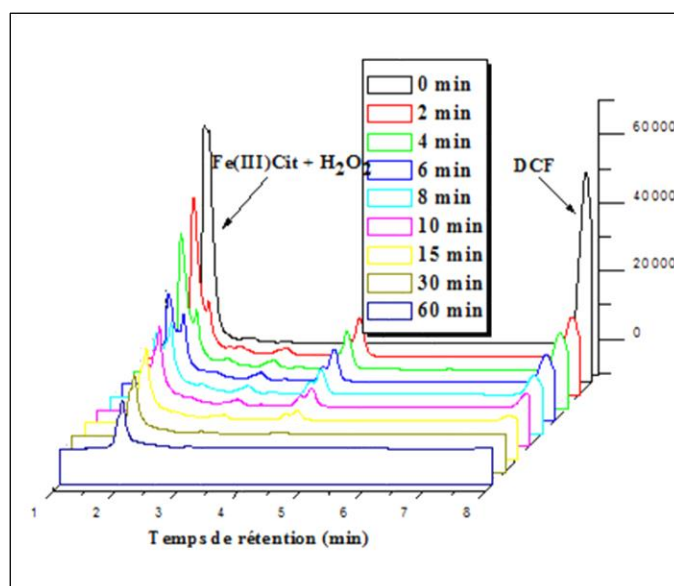


Figure III.23 : Evolution du chromatogramme CLHP lors de l'irradiation à 365 nm du système DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ (0,05 mM ; 0,3 mM ; 1 mM, pH libre 6,38)

C. Etude paramétrique

Pour cerner ce processus, certains paramètres tels que le pH, la concentration initiale de H₂O₂ ainsi que l'*i*-PrOH ont été examinés.

▪ Effet du pH

Une étude a été entreprise en modifiant la valeur du pH par l'ajout d'acide perchlorique ou de la soude au mélange DCF- Fe(III)Cit- H₂O₂. Le choix du milieu acide avec la valeur mentionnée dans la **figure IV.24** n'est pas aléatoire vu que notre objectif était d'éviter la précipitation de notre substrat.

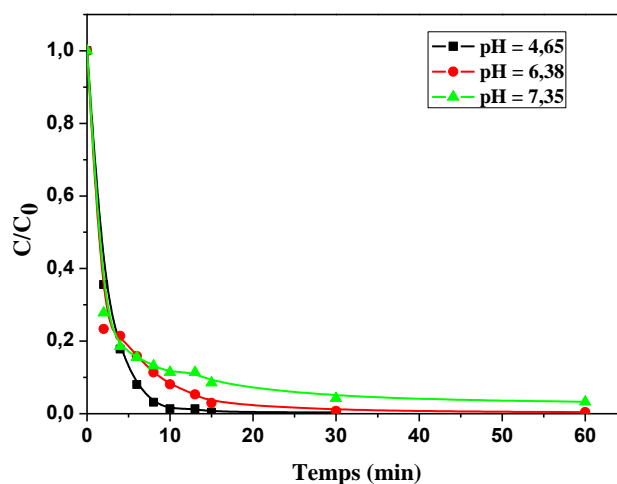


Figure IV.24: Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit- H₂O₂ (0,05 mM ; 0,3 mM ; 1mM) à différentes valeurs du pH.

La **figure IV.24** ne conteste pas l'efficacité du procédé photo-Fenton à pH acide vu que la cinétique de la réaction est amendée en milieu acide. En effet, l'étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1, où le temps de demi-vie est calculé à différentes valeurs du pH par l'équation suivante : $t_{1/2} = \ln 2 / k_{app}$. Le **tableau IV.7** regroupe ces valeurs obtenues illustrant bien ce fait.

Tableau IV.7 : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes valeurs du pH.

pH	4,65	6,38	7,35
$k_{app} \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$	4,3	3,8	2,8
$t_{1/2} \text{ (min)}$	1,61	1,82	2,47

Ce résultat est aussi conforté par le suivi de la formation du Fe(II) au cours de l'irradiation des mélanges par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline et qui montre une formation de cet élément plus importante à pH acide (4,65) (**Figure IV.25**).

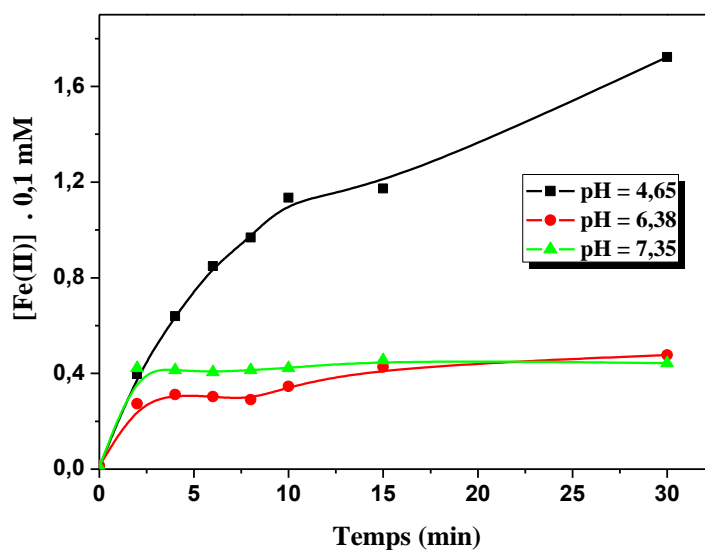


Figure IV.25: Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange DCF-Fe(III)Cit- H₂O₂ (0,05 mM ; 0,3 mM ; 1mM) à différentes valeurs du pH.

A pH acide les ions ferreux formés en solution à partir de la photodécomposition du complexe, sont à l'origine de cette amélioration. Donc à cette valeur de pH, on assiste à une dégradation du DCF par le biais de la réaction du Fenton classique et par la présence d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyle.

Il est important de noter que malgré la faible concentration en Fe(II), le photo-Fenton opère également à des pH neutres.

▪ Optimisation de la concentration de H₂O₂

Après avoir mis en évidence le rôle bénéfique du peroxyde d'hydrogène dans la décomposition du DCF, nous avons abordé la question de déterminer la dose optimale de H₂O₂. On peut penser qu'en augmentant la concentration de H₂O₂ dans la solution, on augmentera la vitesse de production des radicaux et donc aussi la vitesse de décomposition du DCF.

La **figure IV.26** montre que l'efficacité du procédé Fe(III)Cit-H₂O₂-UV croît effectivement en augmentant la dose de H₂O₂ initiale dans le milieu.

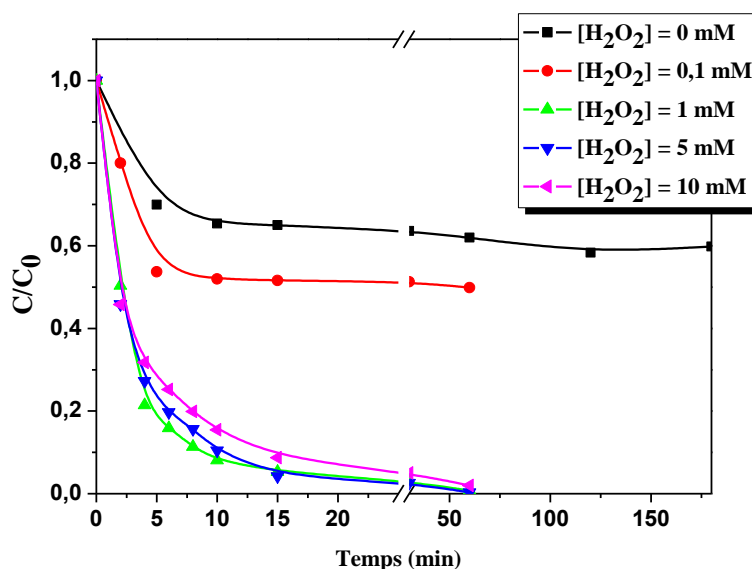
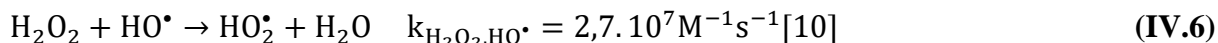


Figure IV.26 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit- H₂O₂ (0,05 mM ; 0,3 mM) à différentes concentrations du H₂O₂.

Il faut cependant noter que l'accélération s'estompe aux fortes concentrations de H₂O₂ et atteint un maximum pour une concentration de 10⁻³ M. Au-delà de cette concentration, la vitesse de dégradation est ralentie. Ceci peut être attribué à une augmentation accrue de deux réactions suivantes (IV.6, IV.7) :



Dans ces deux réactions, une partie des radicaux générés est captée par des molécules de H₂O₂ et ne peuvent donc participer à la dégradation du DCF. En d'autres termes, en agissant comme un piège à radicaux entraînant la génération de HO₂[•] qui est une espèce moins réactive, l'excès de H₂O₂ crée un effet d'auto-inhibition.

Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur avec la même concentrations de H₂O₂ trouvée dans cette étude dans la dégradation des composés pharmaceutiques et d'autres molécules organiques [10–12].

Les valeurs des constantes apparentes et des temps de demi-vies consignées dans le **tableau IV.8** confirment donc l'importante contribution de la transformation photoinduite, même aux faibles concentrations de H₂O₂. Elles confirment également que cette contribution s'amplifie avec l'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂.

Tableau IV.8: Constantes de vitesse de disparition du DCF et temps de demi-vie dans le système DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ pour différentes concentrations de H₂O₂

[H ₂ O ₂] Mm	0	0,1	1	5	10
k _{app} × 10 ⁻¹ min ⁻¹	/	1,2	3,8	3,2	2,8
t _{1/2} (min)	non atteint	5,77	1,82	2,16	2,47

Le suivi de la formation du Fe(II) a été réalisé pour différentes concentrations initiales du peroxyde d'hydrogène. Les cinétiques obtenues représentées dans la **figure IV.27** sont bien corrélées avec les cinétiques de disparition du polluant. Cependant, il est intéressant de noter que la faible quantité de Fe(II) a été observée pour une concentration de 1 mM de H₂O₂ qui correspond à la dose optimale.

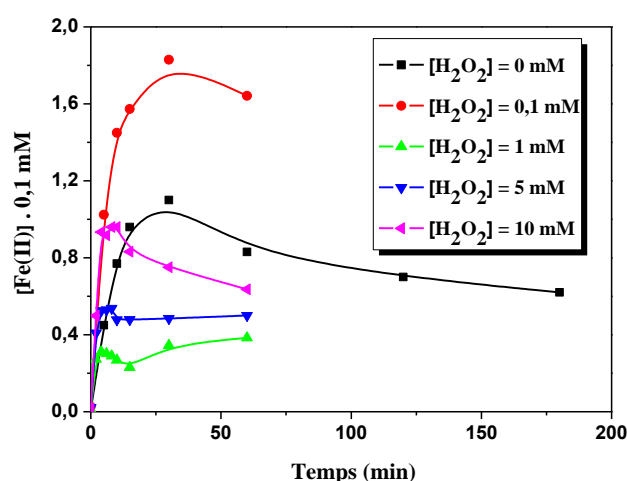
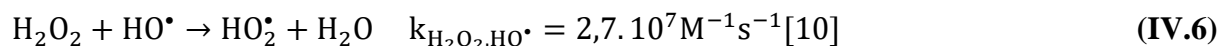


Figure IV.27: Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange DCF-Fe(III)Cit- H₂O₂ (0,05 mM ; 0,3 mM) à différentes concentrations du H₂O₂.

Deux phénomènes sont à l'origine de cette observation ; pour des concentrations inférieures à la valeur optimale du H₂O₂, le Fe(II) réagit avec le H₂O₂ selon la réaction du Fenton classique (**Eq (IV.2)**) qui transforme le Fe(II) en Fe(III), mais au-delà de cette concentration optimale la

réaction de dismutation de H_2O_2 va gêner le Fenton et on observe alors que le Fe(II) reste en solution selon l'équation (IV.6).



▪ Implication des radicaux HO^\bullet dans la photodégradation du DCF

Afin d'étudier la contribution des radicaux hydroxyle dans la dégradation du DCF par le système Fe(III)Cit- H_2O_2 -UV, 1% (v/v) d'*i*-PrOH a été ajouté dans le mélange DCF-Fe(III)Cit- H_2O_2 (0,05 mM, 0,3 mM, 1 mM) . Dans ce cas-là, la photolyse directe devrait donc être la seule voie importante pour la dégradation de DCF en présence d'*i*-PrOH.

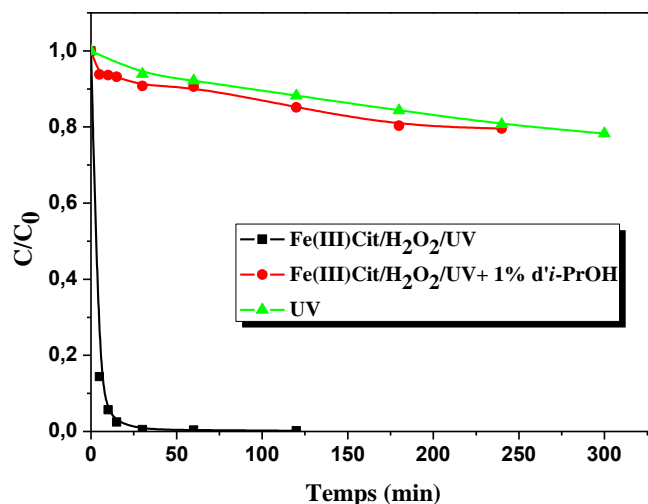


Figure IV.28 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit- H_2O_2 (0,05 mM ; 0,3 mM ; 1mM) en présence et en absence d'*i*-PrOH .

Comme on peut le voir sur la **figure IV.28**, la cinétique de disparition du DCF, en présence de 1,0 % d'*i*-PrOH est presque similaire à la cinétique de disparition par photolyse directe du DCF. Cette observation confirme que la dégradation du composé pharmaceutique se fait exclusivement par l'intermédiaire des radicaux HO^\bullet entravés par l'alcool introduit.

IV.2.1.6. Comparaison des systèmes

En comparant les deux systèmes DCF-Fe(III)Cit et DCF-Fe(III)Cit- H_2O_2 à pH libre, il s'est avéré que la meilleure dégradation du DCF a été obtenue en présence du H_2O_2 à pH acide.

Tableau IV.9: Comparaison des deux systèmes.

Le système	pH	% d'élimination	Fe(II) _{max} mM	t _{1/2} (min)	Constante de vitesse ×10 ⁻¹ (min ⁻¹)
DCF-Fe(III)Cit	4,65	41	0,15	/	/
DCF-Fe(III)Cit- H ₂ O ₂	4,65	100	0,17	1,61	4,3
DCF-Fe(III)Cit	6,38	41	0,11	/	/
DCF-Fe(III)Cit- H ₂ O ₂	6,38	99	0,04	1,82	3,8
DCF-Fe(III)Cit	7,35	39	0,06	/	/
DCF-Fe(III)Cit- H ₂ O ₂	7,35	97	0,04	2,47	2,8

IV.2.2. Cas de l'ASP

Nous avons suivi la même méthodologie que le substrat précédent en gardant la même concentration du complexe. La concentration de l'ASP a été choisie différente de celle du DCF (0,1 mM) pour faciliter la détection analytique de sa transformation.

▪ Etude spectrophotométrique

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH = 4,95) lors de l'irradiation à 365 nm est présentée dans la **figure III.29**. Le spectre UV- Visible à pH libre de l'ASP se caractérise par une diminution du maximum d'absorption situé à 228 et 296 nm représentatives des bandes de l'ASP dans les 15 premières min. Outre cela, la présence d'un point isobestique à 321 nm indique une transformation des constituants du mélange.

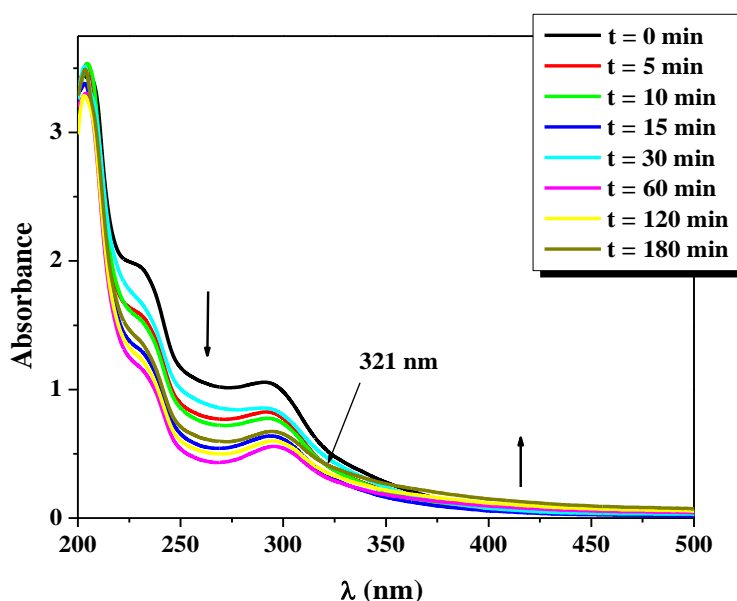


Figure IV.29: Evolution du spectre UV-Visible du mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH= 4,95) lors de l'irradiation à 365 nm.

▪ Etude cinétique de disparition de l'ASP et formation du Fe(II)

La quantification de la disparition de l'ASP par CLHP représentée sur la **figure IV.30** donne une allure similaire à celle obtenue pour le DCF. En effet, la cinétique de disparition de l'ASP est caractérisée par deux phases où la première est rapide montrant une altération du substrat alors que la deuxième phase est stationnaire, liée probablement à la photolyse du complexe. Le taux d'abattement global a atteint 37 % pendant 3 h d'irradiation.

L'évolution de la concentration du Fe(II) provenant de la photoréduction du complexe Fe(III)Cit à différents temps d'irradiation montre une bonne corrélation entre la disparition du polluant et la formation de cet élément. En effet, comme nous pouvons le voir sur la **figure IV.30**, la cinétique de formation de Fe(II) est caractérisée par deux étapes : une étape de formation progressive de Fe(II) jusqu'à atteindre un maximum où la concentration atteint 0,13 mM. Il faut noter que cette valeur est plus proche de celle trouvée dans le cas du produit précédent.

Dans une seconde étape, la concentration en Fe(II) diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la réoxydation du Fe(II) en Fe(III) ou une éventuelle complexation du Fe(II) avec les photoproduits de la réaction. Il ressort également que la limitation de la vitesse de formation du Fe(II) limite l'élimination du substrat.

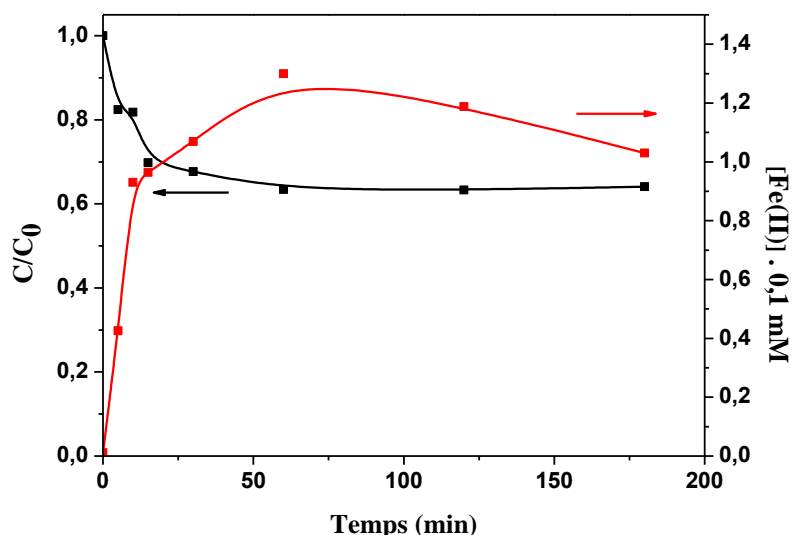


Figure IV.30: Cinétiques de disparition de l'ASP et formation du Fe(II) dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM; pH= 4,95).

Pour optimiser l'efficacité du processus photocatalytique, nous avons également vérifié l'impact de quelques facteurs sur le cours de l'élimination du substrat.

IV.2.2.1. Etude paramétrique

▪ Effet du pH

Comme il a été mentionné ultérieurement, le pH influe sur la spéciation du complexe Fe(III)Cit, la nature de la molécule à dégrader mérite également d'être examinée. Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre, nous avons donc soumis le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) sous irradiation à pH= 4,95 et 3,15. Dans le cas de l'ASP, l'étude de sa dégradation dans les milieux acides est plus aisée que celle du DCF.

La **figure IV.31** montre bien l'effet positif du milieu acide sur le cours de la dégradation. En effet, 56 % de dégradation ont été obtenus au bout de 3 h d'irradiation quand le pH = 3,15, alors que cette dégradation n'est plus que d'environ 37 % pour le pH libre (4,95) pour un même temps d'irradiation. Ce fait peut s'expliquer par deux raisons principales : les différentes spéciations du complexe Fe(III)Cit en fonction du pH et la réactivité des espèces radicalaires générées. Outre cela, en se rapportant à la **figure I.10** du **chapitre I**, on trouve que le Fe(III)Cit est l'espèce prédominante dans le domaine $2 < \text{pH} < 3$. Selon **T.B Field et al.** [13], cette dernière est la plus active photochimiquement. Ce résultat est confirmé par les travaux de **N. Seraghni** et **M. Kolár** qui ont montré que l'efficacité de la dégradation du m-crésol et monuron par le complexe Fe(III)Cit respectivement est optimisée à pH égal ≈ 3 [4,6].

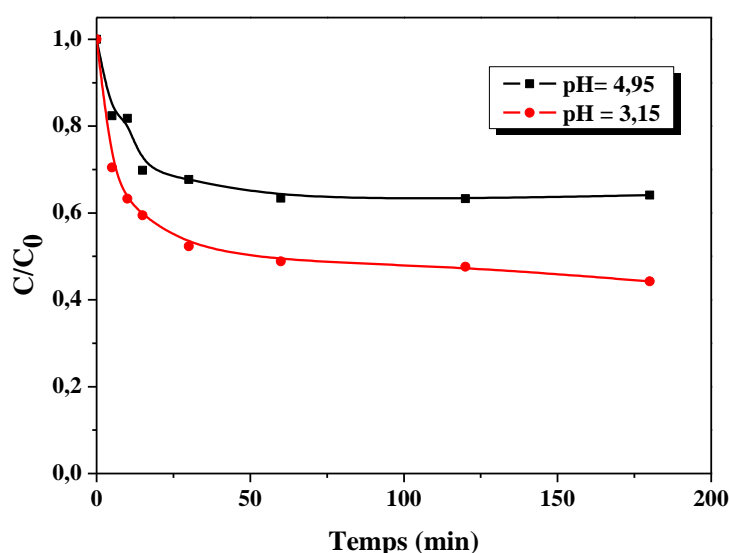


Figure IV.31: Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) à différentes valeurs du pH.

▪ Formation du Fe(II)

Conjointement, nous avons suivi les cinétiques de formation du Fe(II) dans les mêmes conditions expérimentales. D'après la **figure IV.32**, une variation significative de la quantité du Fe(II) formé a été constatée. Dans un premier temps, sa concentration augmente très rapidement avant d'atteindre un plateau. Le taux de conversion du Fe(III) en Fe(II) traduit un état stationnaire correspondant à 67 % de conversion du Fe(III) introduit à pH acide. Cependant pour une valeur de pH plus élevée, une légère diminution de cet élément a été observée une fois qu'un maximum moins important qu'à pH acide est atteint. Ce dernier correspond à environ 43% de la concentration en fer total après 1 h d'irradiation. Ce fait peut s'expliquer probablement par la précipitation du Fe(II) qui a lieu à pH plus élevé.

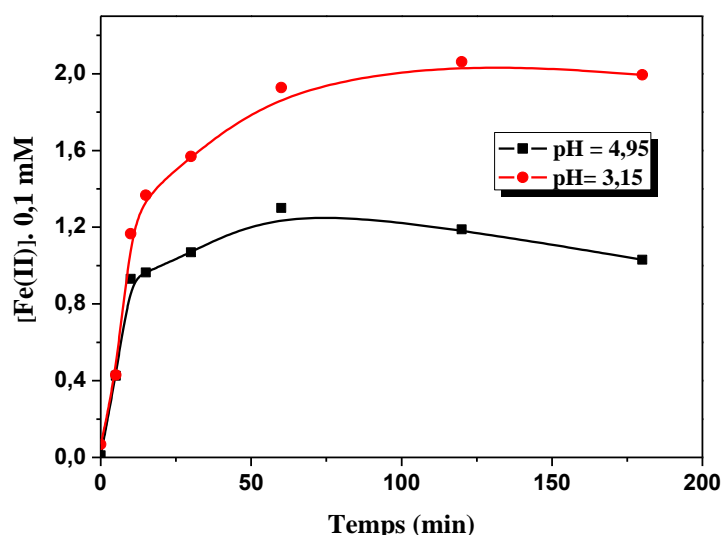


Figure IV.32: Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) à différentes valeurs du pH.

▪ Effet de la concentration initiale en Fe(III)Cit

Comme dans le cas du DCF, la cinétique de dégradation de l'ASP, étroitement liée à la concentration du complexe Fe(III)Cit, est caractérisée par deux phases dont la première est d'autant plus rapide que la concentration du complexe est élevée (**figure IV.33**). Cependant dans la seconde phase, cette tendance s'inverse dont l'augmentation de la concentration du complexe n'améliore pas la dégradation ; elle est d'autant plus élevée que la concentration ce dernier est faible. Ce résultat est dû aux réactions de compétition entre l'ASP et les intermédiaires organiques à faible poids moléculaire issus lors de la photolyse du complexe pour consommer les radicaux actifs. Par conséquent, moins d'espèces actives sont disponibles

pour la dégradation de l'ASP. Ces espèces organiques sont donc responsables à l'inhibition de la dégradation de l'ASP. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux réalisés par **L. Wang** [14].

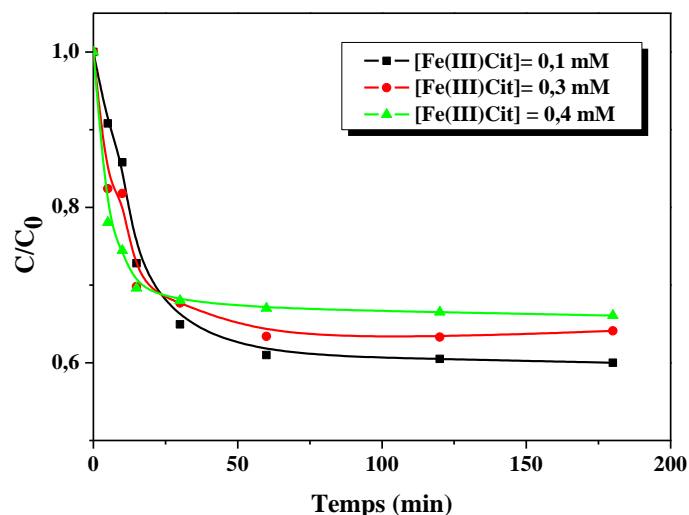


Figure IV.33 : Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Fe(III)Cit à différentes concentrations du complexe.

▪ Formation du Fe(II)

Le suivi de la formation du Fe(II) montre que sa concentration augmente progressivement au fur et à mesure que la réaction se déroule pour aboutir à un maximum au bout d'un temps qui dépend de la concentration initiale en Fe(III)Cit (**Figure IV.34**).

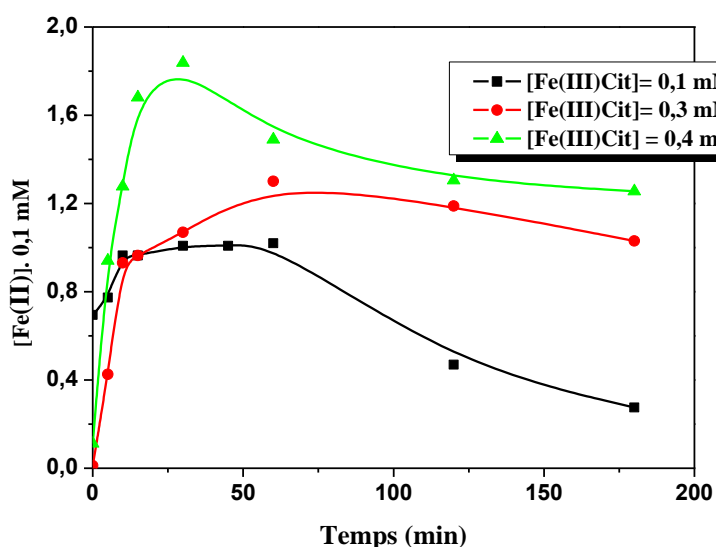


Figure IV.34: Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange ASP-Fe(III)Cit à différentes concentrations du complexe

Il convient de mentionner que la concentration maximale en Fe(II) formée est d'autant plus importante que la concentration en complexe est forte.

▪ Effet de la concentration de l'ASP

Les taux d'élimination de l'ASP ont été évalués lors de l'irradiation des mélanges ASP-Fe(III)Cit où seule la concentration de l'ASP varie (0,05 mM à 0,2 mM). En passant de la forte à la faible concentration du substrat, l'efficacité de l'élimination s'améliore (**tableau IV.10**). Cette tendance s'explique simplement par la compétition entre l'ASP et les sous-produits de réaction, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées.

Tableau IV.10 : Taux de dégradation de l'ASP dans le mélange DCF-Fe(III)Cit à différentes concentrations de l'ASP sous irradiation à 365 nm.

[ASP] ₀ (M)	% de dégradation de l'ASP après 180 min d'irradiation
0,05	62
0,1	37
0,2	22

IV.2.2.2. Etude mécanistique

▪ Mise en évidence de la contribution des radicaux HO[•]

Comme il est reporté dans la **figure IV.35**, l'addition d'*i*-PrOH (1% v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365 nm du mélange ASP-Fe(III)Cit inhibe totalement la réaction photochimique. En effet la cinétique de disparition du polluant dans le mélange coïncide avec la cinétique de la photolyse directe de l'ASP en utilisant la même longueur d'onde. Cette inhibition prouve que la dégradation de ce polluant induite par le complexe Fe(III)Cit est attribuée principalement aux radicaux HO[•].

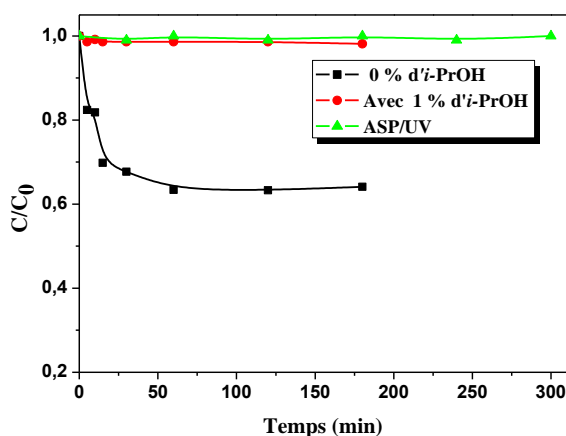


Figure IV.35: Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) en présence et en absence d'*i*-PrOH.

▪ Formation du Fe(II)

D'une manière similaire, le suivi de la formation de cet élément a montré le même phénomène observé dans le cas du produit précédent. D'après la **figure IV.36**, Il s'agit d'une réduction très rapide du Fe(III) en Fe(II) dans les 60 premières min mais avec des valeurs nettement plus faibles en présence du piège à radicaux hydroxyle. Ce fait est attribué aux mêmes raisons citées précédemment dans le cas du DCF.

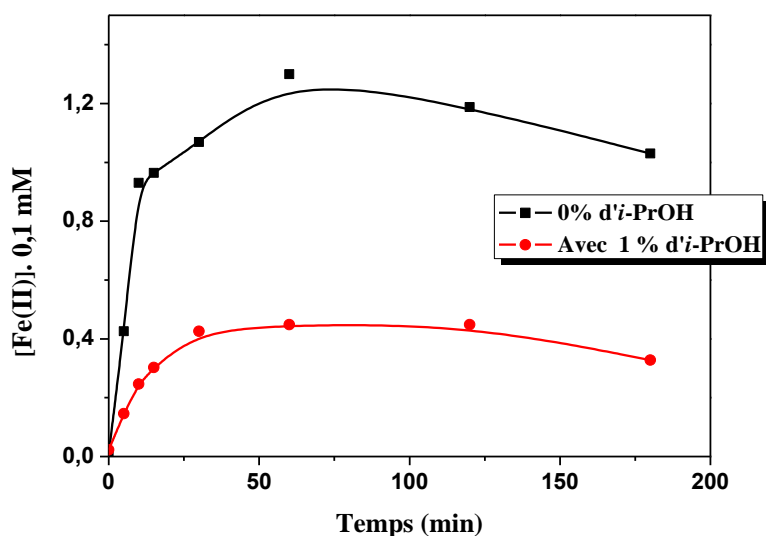


Figure IV.36 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) en présence et en absence d'*i*-PrOH.

▪ Effet de la longueur d'onde

Le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) a été irradié en utilisant une lampe émettant principalement à 310 nm et 365 nm. Les courbes qui illustrent les cinétiques de disparition du substrat, reportées sur la **figure IV.37** ont des allures similaires avec une différence sur la vitesse de dégradation du polluant. Paradoxalement, la disparition est d'autant plus importante que la longueur d'onde est plus longue.

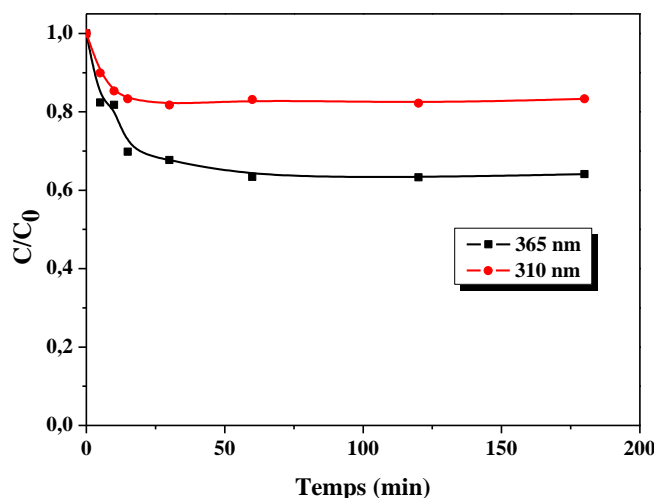


Figure IV.37: Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) lors de l'irradiation à 310 nm et 365 nm.

Ce résultat inattendu et corroboré par certains auteurs [1,4] est étroitement lié à la faible photolyse du complexe Fe(III)Cit à courte longueur d'onde et qui est différente de celle obtenue à 365 nm mettant en évidence cette fois ci la formation majoritaire du radical carbonate généré lors de la photolyse du complexe Fe(III)Cit selon le mécanisme décrit dans la **figure IV.38**. L'efficacité de ce radical est moins prononcée que celle du radical hydroxyle et engendre donc une conséquence négative sur l'efficacité de l'élimination du substrat.

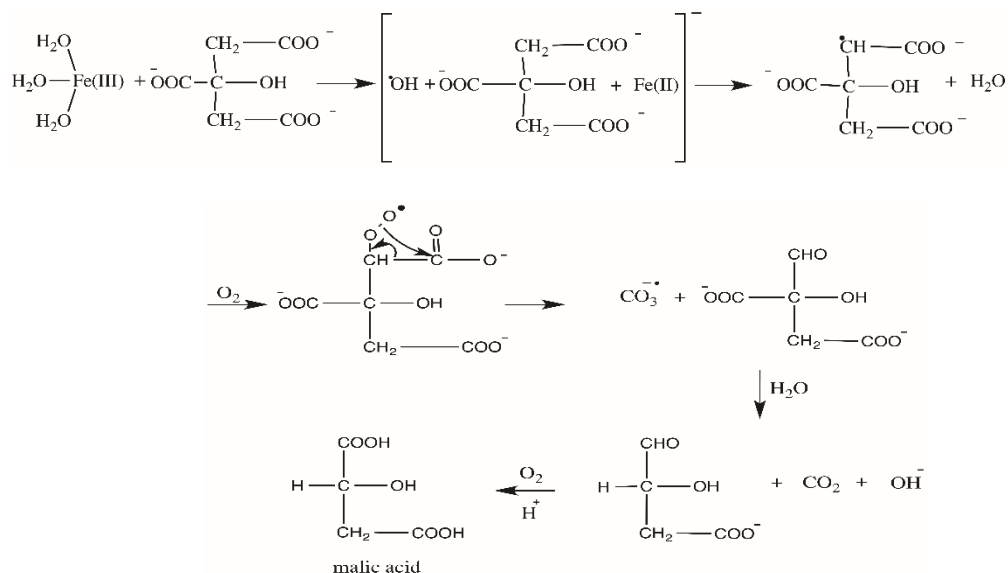


Figure IV.38 : Mécanisme de dégradation du complexe de Fe(III)Cit à 310 nm [1].

Par ailleurs la formation du Fe(II) a été également suivie dans les deux cas et montre une réoxydation du Fe(II) en Fe(III) plus importante à courtes longueurs d'onde. (**Figure IV.39**).

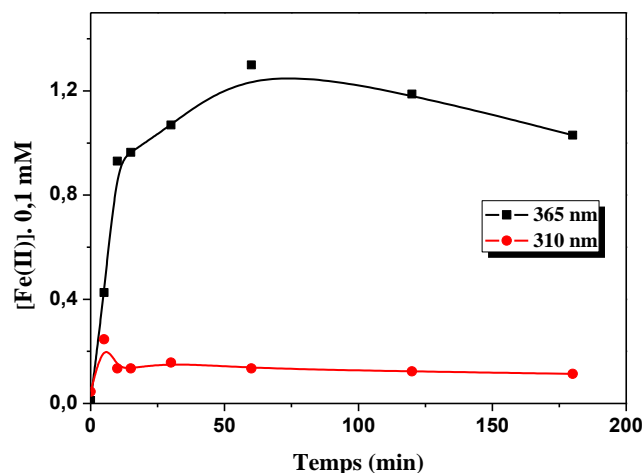


Figure IV.39 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) lors de l'irradiation à 310 nm et 365 nm.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'excès d'énergie à courte longueur d'onde qui prend de l'ampleur dans ce cas favorisant le processus de photooxydation du Fe(II). Une raison de la limitation de la réaction du Fenton c'est le manque du Fe(II).

IV.2.2.3. Etude de la minéralisation

Le suivi de la minéralisation du mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH= 3,15) sous irradiation à 365 nm monochromatique a été réalisé par le biais de la DCO. Nous avons choisi de travailler à pH acide car le processus est plus rapide dans ce cas. Les résultats obtenus seront utiles pour déduire la minéralisation à pH libre.

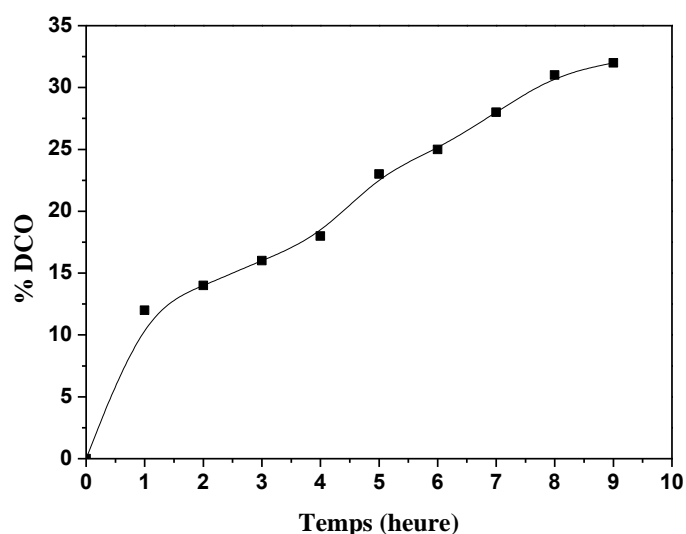


Figure IV.40 : Evolution du taux d'abattement de la DCO du mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH=3,15) lors de l'irradiation à 365 nm

Il est important de remarquer que l'abattement de la DCO évolue de façon plus lente que la dégradation du polluant dont le pourcentage d'abattement ne dépasse pas le 32 % au bout de 9 h d'irradiation (**Figure IV.40**). Ce résultat s'explique par le fait que les photoproduits intermédiaires nécessitent des temps plus longs que le produit initial pour se minéraliser.

IV.2.3. Cas de CBZ

▪ Etude spectrophotométrique

De la même manière, le troisième substrat a été suivi sous irradiation à 365 nm dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM). Comme le montre la **figure IV.41**, des changements spectraux observés révèlent un comportement divergeant où l'absorbance $\lambda = 285$ nm décroît traduisant la diminution de la concentration initiale de CBZ, tandis qu'une augmentation importante de l'absorbance est observée à $\lambda > 310$ nm. De plus, deux points isobestiques sont détectés, l'un à 238 nm suggérant une transformation de CBZ et l'autre à 325 nm, indiquant une photolyse simultanée du complexe Fe(III)Cit.

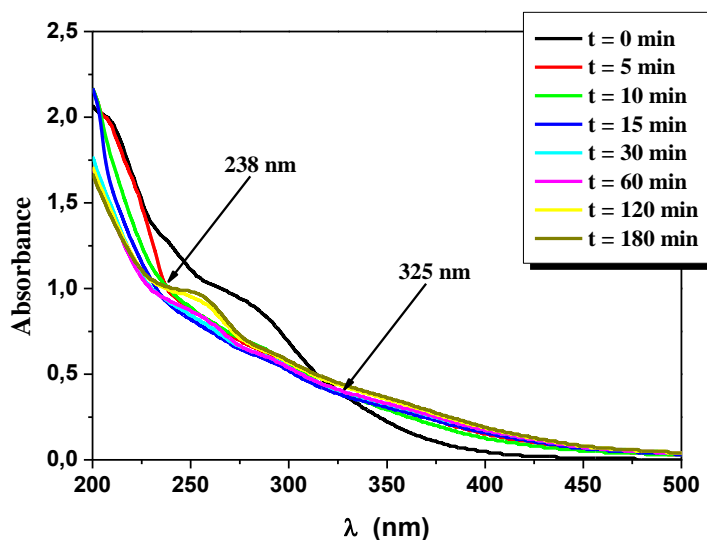


Figure IV.41: Evolution spectrale du mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM ; pH = 6,24) lors de l'irradiation à 365 nm.

▪ Etude cinétique de disparition de CBZ et formation du Fe(II)

Le suivi de l'évolution de la concentration de CBZ par CLHP a révélé un comportement similaire aux deux composés précédents avec une cadence plus rapide dans les 15 premières min de la réaction (**Figure IV.42**). La cinétique de dégradation est conjuguée à une formation rapide de Fe(II), qui a également atteint son maximum après 15 min d'irradiation. Ce résultat

concordant montre la dépendance du processus photocatalytique du Fe(II) généré lors de la photolyse du complexe.

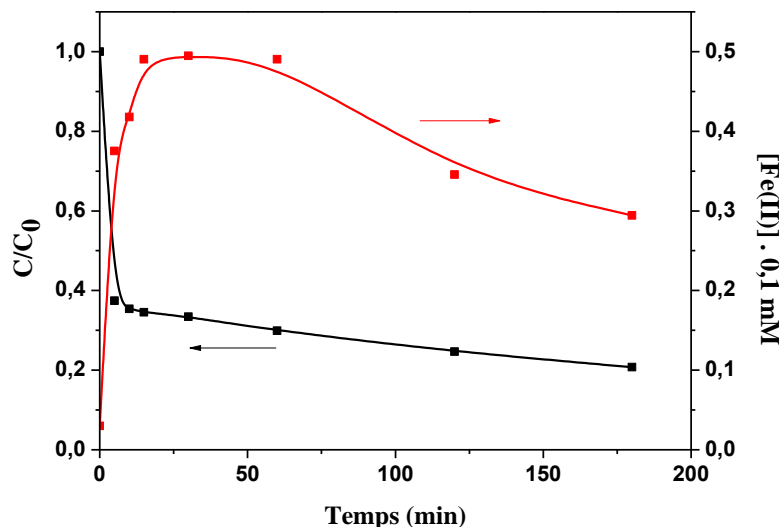


Figure IV.42: Cinétique de disparition de CBZ et formation du Fe(II) dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM) lors d'irradiation à 365 nm.

Dans les 15 premières min, la variation de la concentration du Fe(II) en fonction du temps, suit une cinétique du premier ordre avec une constante de vitesse $k_{\text{Fe(II)}} = 3,7 \text{ min}^{-1}$, qui est de même ordre de grandeur que celle trouvée pour la disparition de CBZ au cours de même temps ($k_{\text{CBZ}} = 1,5 \text{ min}^{-1}$), ce qui suggère que les deux processus ont lieu en parallèle dans lequel le second est beaucoup plus lent que le premier. Au-delà de son maximum (**Figure IV.42**), la quantité du Fe(II) diminue progressivement au cours de l'irradiation, ce qui peut s'expliquer par la réoxydation de Fe(II) en Fe(III) par le biais de divers processus (**Eqs (IV.1,IV.8)**).



IV.2.3.1. Etude paramétrique

▪ Effet du pH

Trois expériences ont été menées avec les mêmes concentrations du complexe Fe(III)Cit et CBZ mais à différentes valeurs de pH (pH = 2,86 ; 4,30 et 6,24). Les cinétiques regroupées dans la **figure IV.43** ont encore montré un processus biphasique, d'autant plus rapide et plus efficace que le milieu devient plus acide. En outre, 100 % de dégradation montre une efficacité du système Fe(III)Cit/UV à pH 2,86, après 15 min d'irradiation tandis que seulement 95 % et 80% sont obtenus à pH 4,30 et 6,24 respectivement.

Ces résultats ne peuvent pas être attribués à la spéciation du complexe Fe(III)Cit illustrée dans la **figure III.7** du **Chapitre III**, car il n'y a pas de changements de concentration perceptibles dans la gamme du pH étudié. En absence d'autres processus chimiques, la production des radicaux hydroxyle devrait être constante, et donc la photodégradation du mélange serait indépendante du pH, contrairement au comportement observé.

En effet, des résultats similaires ont été trouvés en étudiant la production des radicaux HO• en présence de Fe(III)Cit dans lequel une importante production de ces espèces a été optimisée à pH=3 [15]. Bien que cet effet ne soit pas clairement compris, il a été supposé que cela pourrait être dû à l'effet de l'acidité sur les intermédiaires actifs [15].

Il est important de mentionner que les radicaux HO• réagissent très rapidement avec CBZ avec une constante de vitesse $k = 9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH = 7 [16], ainsi qu'avec d'autres espèces présentes dans le milieu.

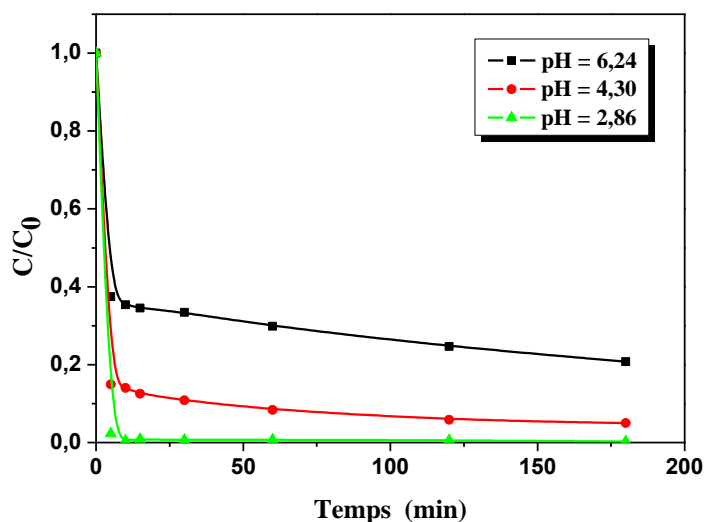


Figure IV.43 : Cinétiques de disparition de CBZ dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM) à différentes valeurs du pH.

Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux qui ont montré que la dégradation de 4-chlorophénol, le monuron et m-crésol, photoinduite par le complexe Fe(III)Cit est plus rapide à pH=3 [1,6,17].

▪ Formation du Fe(II)

L'effet de ce paramètre est plus accentué sur la formation du Fe(II) comme l'illustre la **figure IV.44**. Des valeurs de pH inférieures entraînent un rendement de formation plus favorable de Fe(II); sa concentration se rapproche à la concentration en Fe(III) initialement introduite à pH = 2,86. Cependant, des faibles concentrations de Fe(II) en solution entraînent également des

concentrations des radicaux HO• faibles, ce qui régresse par la suite l'efficacité de photodégradation de CBZ (**Figure IV.43**).

La faible concentration de Fe(II) observée à pH = 6,24 est également due à la précipitation de Fe(II). Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents obtenus en utilisant le complexe Fe(III)Cit dans la dégradation du m-crésol [17].

Il est intéressant de noter qu'il existe une bonne corrélation entre la dégradation de CBZ et le Fe(III)Cit, c'est-à-dire la réaction avec les radicaux HO• et la formation du Fe(II). Ces deux derniers sont produits au même taux puis ils s'évaluent en fonction de leurs propres patterns de réactivité. Après l'aboutissement du maximum, la concentration en Fe(II) diminue lentement à pH 2,86 et 6,24 (environ 0,01 mM en 105 min), alors qu'elle diminue huit fois plus rapidement à pH = 4,30.

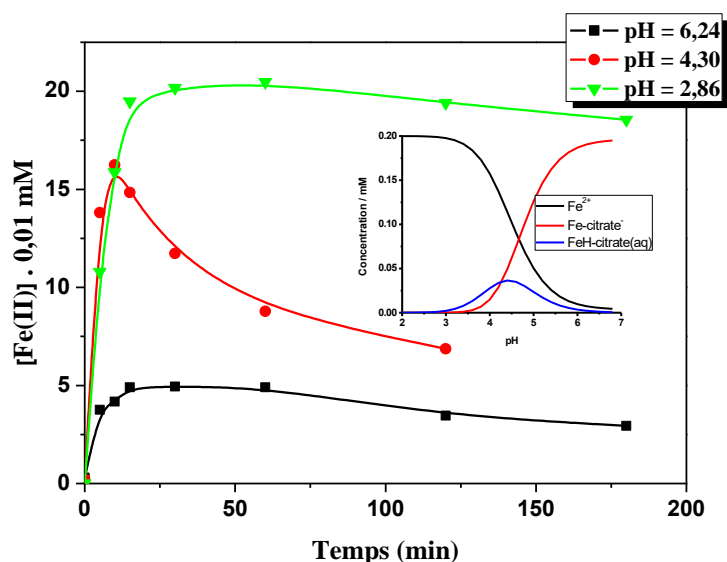


Figure IV.44 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM) à différentes valeurs du pH.

Insert: Spéciation du Fe(II) en présence de citrate

Il est important de noter qu'un tel comportement suggère que le Fe(II) à pH = 4,30, participe à un processus non pertinent aux autres valeurs de pH étudiées (2,86 et 6,24), par exemple la formation d'un complexe aqueux FeH-Citrate. Ce complexe présente une concentration maximale autour de pH = 4,5 (voir **figure insert IV.44**, là encore aucun équilibre rédox impliquant Fe(III) / Fe(II) n'a été inclus).

▪ Effet de la concentration initiale en Fe(III)Cit

L'effet de la concentration initiale du complexe Fe(III)Cit sur la dégradation de CBZ a été étudié pour une concentration initiale du substrat égale à 0,01 mM et des concentration en Fe(III)Cit

comprises entre 0,1 et 0,4 mM à pH naturel. Les résultats révèlent, encore une fois que la cinétique de dégradation est biphasique, avec une phase d'initiation très rapide, suivie d'une seconde beaucoup plus lente. Avec une concentration plus faible, la deuxième étape atteint un pseudo-plateau pour des temps plus longs de la réaction (**Figure IV.45**).

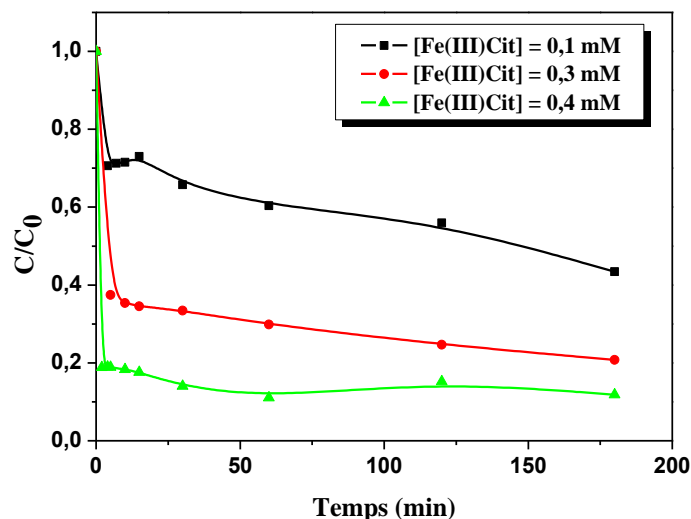


Figure IV.45 : Cinétiques de disparition de CBZ dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit à différentes concentrations du complexe.

Il est bien remarquable que l'efficacité de la dégradation de CBZ augmente avec la concentration du complexe. Les taux d'élimination relevés après 3 h d'irradiation sont en faveur de ce fait (**Tableau IV.11**). Ce phénomène est toujours identique au premier substrat étudié.

Tableau IV.11 : Taux d'élimination de CBZ après 3 h d'irradiation à différentes concentrations du complexe Fe(III)Cit.

[Fe(III)Cit] (mM)	0,1	0,3	0,4
Taux d'élimination à 180 min (%)	56	80	89

Parallèlement, le Fe(II) photogénéré lors de la photolyse du Fe(III)Cit montre une cadence d'autant plus marquée que la concentration du complexe est importante (**Figure IV.46**). Cependant, le maximum est atteint en 15 min quel que soit la concentration du complexe utilisé. Ce phénomène est expliqué par la photolyse du complexe qui libère une quantité de Fe(II) d'autant plus importante que la concentration en complexe est forte.

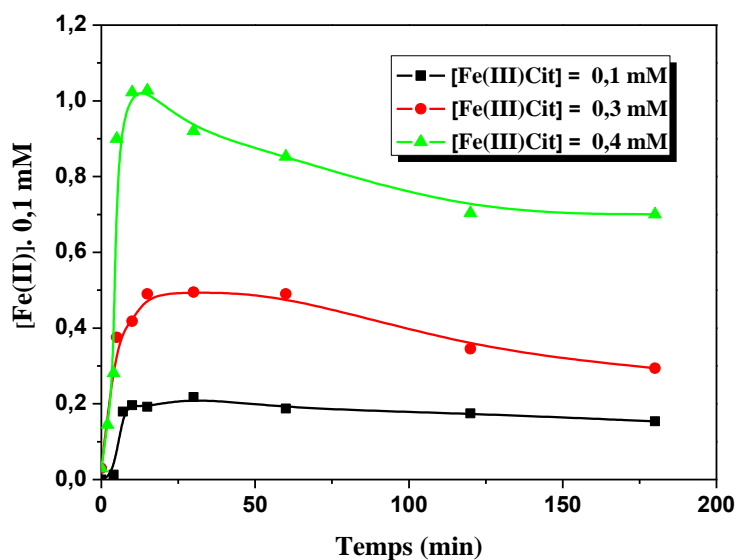


Figure IV.46 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit à différentes concentrations du complexe.

▪ Effet de la concentration initiale de CBZ

L'effet de la concentration initiale de CBZ sur l'efficacité de la réaction a été pris en compte. Pour cela, nous avons fait varier sa concentration (0,004 mM à 0,030 mM) en gardant la concentration du complexe constante (0,3 mM). D'après le **tableau IV.12**, le pourcentage d'élimination de CBZ a considérablement diminué avec l'augmentation de la concentration initiale du contaminant. Ce résultat peut s'expliquer de la même manière que les substrats précédents

Tableau IV.12 : Pourcentage de dégradation de CBZ après 3 h d'irradiation à 365 nm à pH naturel (pH= 6,2) et [Fe(III)Cit] = 0,3 mM.

[CBZ] ₀ (mM)	0,004	0,010	0,020	0,030
% de dégradation	81	75	59	53

IV.2.3.2. Etude mécanistique

▪ Mise en évidence de la contribution des radicaux HO•

Une inhibition totale de la photodégradation de CBZ a été observée lorsque l'on ajoute 2 % d'*i*-PrOH (v/v) dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (**Figure IV.47**). En effet, la cinétique de sa disparition dans le mélange en présence de cet alcool coïncide avec la cinétique de sa photolyse directe à 365 nm. Ce résultat prouve que les radicaux hydroxyle jouent un rôle primordial dans dégradation de CBZ par le complexe Fe(III)Cit.

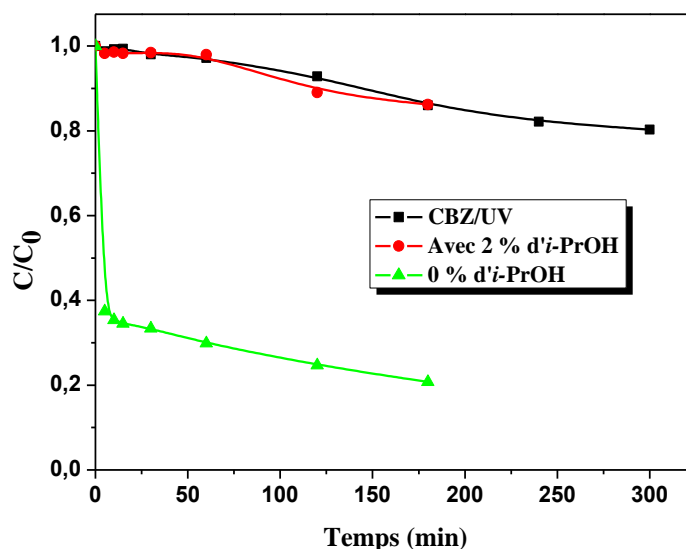


Figure IV.47 : Cinétiques de disparition de CBZ dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit en présence et en absence d'*i*-PrOH.

▪ Effet de la concentration en oxygène

Des expériences ont été menées à différentes concentrations d'oxygène dans des solutions contenant 0,01 mM de CBZ et 0,3 mM de Fe(III)Cit à pH = 2,86. Les résultats obtenus révèlent que l'O₂ dissous accélère fortement le processus de photodégradation, en effet les constantes de cinétiques montrent que le déficit en O₂ réduit la vitesse de réaction 80 fois par rapport à la solution aérée ($k_{0\% \text{ O}_2} = 0,01 \text{ min}^{-1}$ par rapport à $k_{21\% \text{ O}_2} = 0,8 \text{ min}^{-1}$). La saturation en oxygène rend la dégradation de CBZ encore plus rapide ($k_{21\% \text{ O}_2} = 0,8 \text{ min}^{-1}$ par rapport à $k_{100\% \text{ O}_2} = 1,7 \text{ min}^{-1}$) (**Figure IV.48**). Ce constat met en évidence le rôle important de l'oxygène dans le processus photocatalytique. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres auteurs qui ont expliqué ce phénomène par la génération d'espèces réactives de l'oxygène telles que O₂^{•-}, H₂O₂ et HO[•] à partir de la photolyse de complexes Fe (III)carboxylate en solutions aqueuses [14,18]. Ces espèces sont très actives et contribuent à l'amélioration du Fenton et like-Fenton par les réactions suivantes (**IV.1, IV.2, IV.9**):



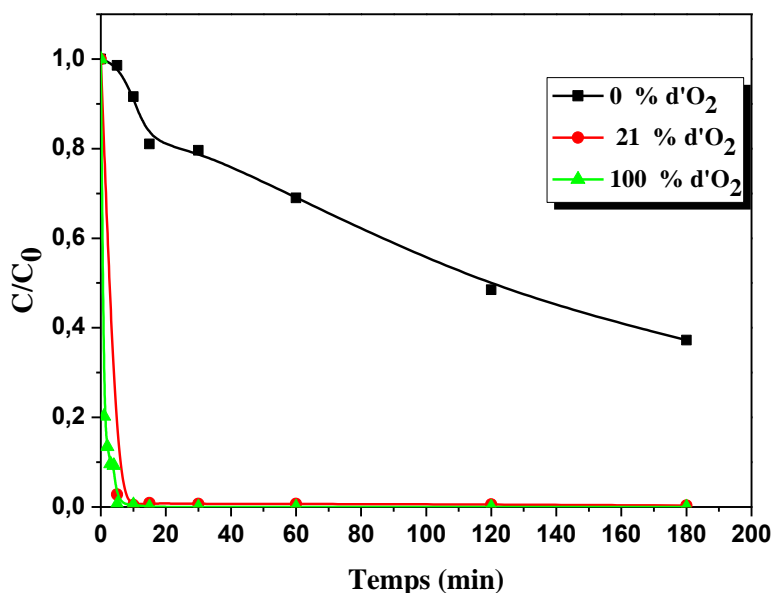


Figure IV.48 : Cinétiques de disparition de CBZ dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit à différentes concentrations d'oxygène.

La faible dégradation de CBZ observée en absence d'O₂ peut être expliquée par un mécanisme complètement différent de celui qui a été proposé.

Pour avoir une information sur la voie de dégradation en absence d'oxygène le suivi du Fe(II) au cours de l'irradiation, a montré que sa cinétique est fortement influencée (**Figure IV.49**).

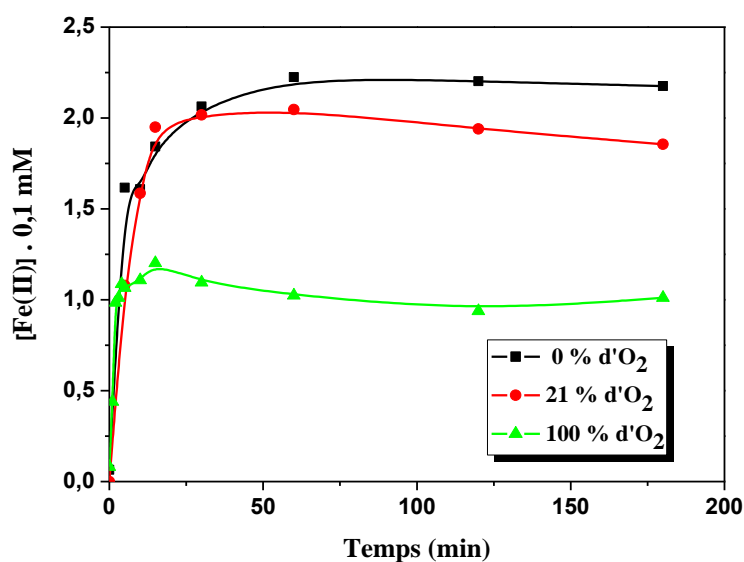


Figure IV.49 : Cinétiques de formation du Fe(II) dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit à différentes concentrations de l'oxygène.

La concentration de cet élément au plateau a atteint un maximum égal à 0,22 mM, alors que cette valeur est restreinte à 0,11 mM en solution saturées en O₂. Cette dépendance est expliquée par l'inhibition de l'oxydation du Fe (II) en Fe (III), par le biais de l'oxygène qui devient plus importante dans les solutions anoxiques selon les deux réactions suivantes (IV.1, IV.2)[14]:



▪ Effet de la nature du réacteur

L'aspect cinétique de la réaction photochimique a été également examiné en substituant cette fois ci le réacteur R2 (réacteur à lampe interne) par le réacteur R1. Sur les courbes reportant l'évolution de la concentration du substrat en fonction du temps d'irradiation, aucun effet significatif n'a été observé pendant les 30 premières min (Figure IV.50). Pour des temps plus longs, le processus est légèrement freiné pour le réacteur R2. Par conséquent, l'influence de la nature du réacteur peut être négligée à des fins de traitement dans ce cas.

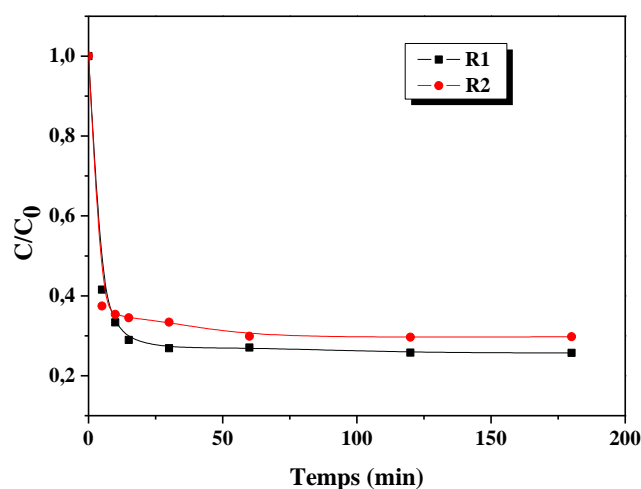


Figure IV.50 : Cinétiques de disparition de CBZ dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM) lors de l'irradiation dans le réacteur R1 et R2

Y. Mameri [19] a observé un comportement différent dans le cas de la photodégradation du paracétamol par la Goethite dont la cinétique de sa disparition évolue plus rapidement dans le réacteur R2 tandis que pour l'ASP, la disparition de ce dernier est rapide dans le réacteur R1 au début de la réaction puis cette tendance s'inverse au bout de 10 h.

IV.2.3.3. Etude analytique

Pour mieux comprendre le processus de dégradation photocatalytique, nous avons identifié les produits de dégradation résultant de la décomposition de CBZ lors d'une irradiation à 365 nm en présence du complexe Fe(III)Cit. Les expériences ont été effectuées à pH = 2,86 ; les échantillons ont été prélevés à différents temps d'irradiation (0,15 et 180 min), puis analysés par LC-MS. Les spectres MS des échantillons à 15 et 180 min ont été comparés à celui du mélange CBZ-Fe(III)Cit non irradié (à t=0 min) et les ions [M + H] qui sont des produits de photodégradation possibles ont été identifiés dans les deux échantillons. Un seul pic de sous-produit a sans doute été identifié à 15 et 180 min dans nos conditions expérimentales. De plus, le spectre MS montre l'ion moléculaire correspondant à CBZ ($m/z = 237$) sort à $t_R = 16,26$ min. Le sous-produit observé, avec $m/z = 253$ quant à lui sort à $t_R = 14,10$ min, est dû à une réaction avec les radicaux HO•, entraînant l'hydroxylation de la double liaison ou des cycles aromatiques de CBZ (+ m/z 16) pour former de l'époxycarbamazépine (voir le schéma IV.2).

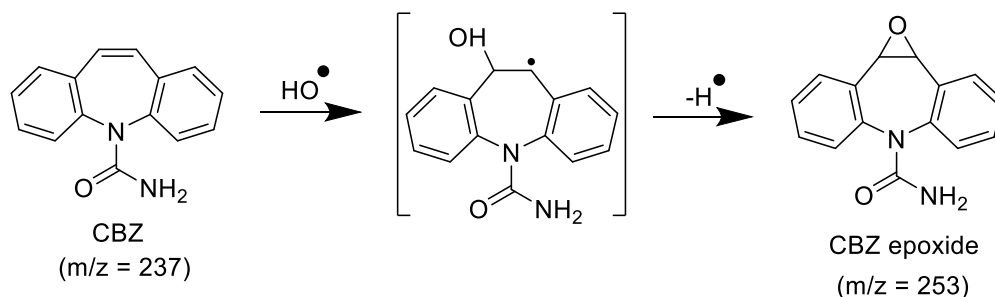


Schéma IV.2 : Mécanisme de phototransformation de CBZ lors d'irradiation en présence du complexe Fe(III)Cit.

La comparaison avec le pic de CBZ a permis d'estimer le rendement de la formation de sous-produit dans nos conditions expérimentales à environ 11%. Une telle divergence peut être expliquée par le fait que CBZ présente une absorption lumineuse minimale à 365 nm en solution aqueuse, de sorte que son étendue de photolyse directe est faible à cette longueur d'onde. De plus, les sous-produits observés par d'autres auteurs sont à des stades d'oxydation plus avancés [20–22], ce qui suggère que la quantité des radicaux HO• générée dans nos conditions de réaction n'est pas suffisante pour atteindre de tels stades d'oxydation.

Il est important de mentionner que le seul sous-produit identifié dans cette étude est considéré comme un sous-produit majoritaire dans la littérature [20,21]. De plus, plusieurs auteurs ont rapporté des sous-produits supplémentaires comme il est décrit dans les deux figures IV.51 et IV.52 suivantes [21,23] :

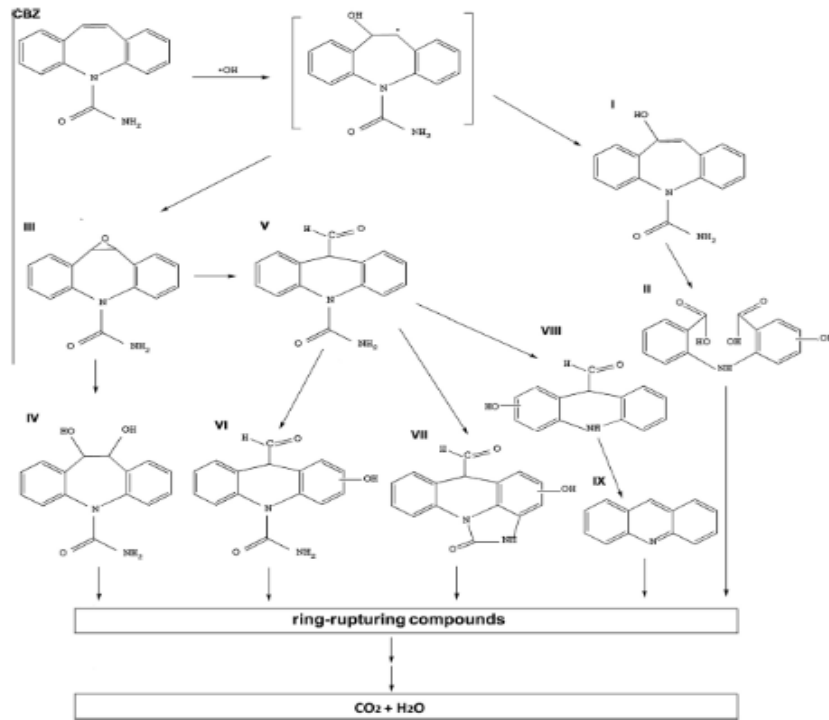


Figure I.51 : Voie proposée de dégradation de CBZ par BiOCl sous irradiation solaire et simulée [23]

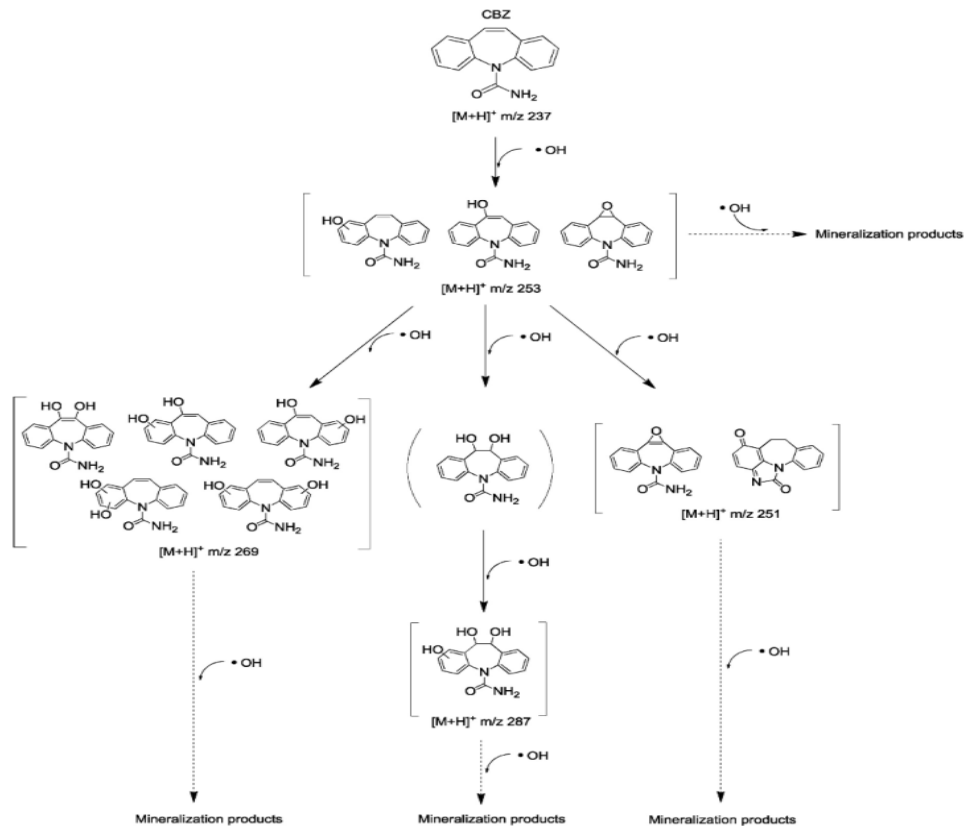


Figure I.52 : Les voies proposées pour la dégradation du CBZ par le système Fe(III)-NTA/ H_2O_2 [21]

IV.2.3.4. Etude de la minéralisation

Pour obtenir des informations sur le processus de minéralisation, nous avons suivi l'élimination du carbone organique total (COT) au cours de la dégradation de CBZ dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,03 mM ; pH = 2,86). Les taux d'abattement du COT en fonction du temps d'irradiation reportés sur la **figure IV.53** montrent qu'après 6 h d'irradiation, 70% de CBZ ont été minéralisées, avec une constante de vitesse $k_{\text{TOC}} = 0,008 \text{ min}^{-1}$. Une minéralisation incomplète au bout de 6 h signifie la présence des intermédiaires réfractaires qui nécessitent un traitement plus prolongé.

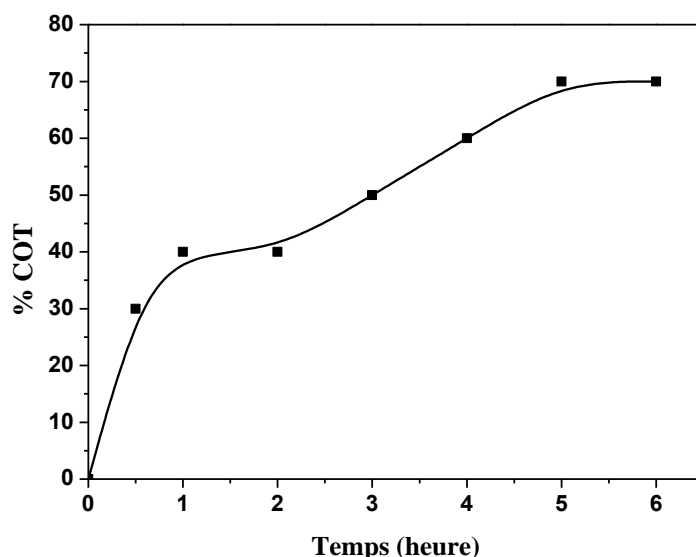


Figure IV.53 : Evolution du taux d'abattement de COT du mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM ; pH= 2,86) lors de l'irradiation à 365 nm

IV.3. Conclusion

La dégradation des PP photoinduite par le complexe Fe(III)Cit a été amplement revue dans cette partie et a fait ressortir des informations intéressantes sur le plan cinétique et mécanistique.

En absence d'irradiation aucune interaction n'a été décelée entre le substrat et le complexe Fe(III)Cit en solution aqueuse .

La photodégradation des substrats étudiés, catalysée par le complexe Fe(III)Cit en solution aqueuse en phase homogène, est un processus relativement rapide au début de la réaction pour les trois substrats, mais la cinétique de disparition de CBZ évolue plus rapidement que celle observée avec le DCF et l'ASP. Le Fe(II) issu du transfert de charge lors de la photolyse du complexe a été suivie et montre que sa formation est très rapide dès le début de la réaction.

Le comportement photocatalytique du complexe Fe(III)Cit vis-à-vis de ces substrats dépend de leurs propriétés intrinsèques.

L'effet des principaux paramètres réactionnels (comme le pH, la concentration en substrat et la concentration en complexe Fe(III)Cit) ont été étudiés pour les trois substrats et montre que :

- La dégradation est favorisée quand le milieu devient acide quel que soit le substrat à l'exception du DCF.
- Le taux de disparition du PP augmente lorsque la concentration du complexe Fe(III)Cit augmente sauf dans le cas de l'ASP où on a trouvé une tendance inversée.
- L'augmentation de la concentration du substrat diminue l'efficacité de la réaction.

L'aspect mécanistique a été également envisagé par le biais de l'oxygène, d'*i*-PrOH et du chloroforme et il met l'accent sur la nécessité de l'oxygène pour l'aboutissement de la réaction dans tous les cas.

L'addition d'*i*-PrOH et de chloroforme, utilisés comme pièges à radicaux hydroxyle et les radicaux $O_2^{\cdot-}$ respectivement lors de l'irradiation inhibe la réaction photochimique. Ceci met en évidence l'intervention de ces espèces radicalaires dans le processus.

Le suivi de la DCO et le COT montrent que la durée de vie des intermédiaires réactionnels est beaucoup plus importante que le produit de départ.

L'addition de H_2O_2 améliore le taux de dégradation du DCF. Cette amélioration augmente avec l'augmentation de la concentration du H_2O_2 jusqu'à 1 mM au-delà de laquelle aucune amélioration n'est observée.

L'étude analytique réalisée par LC-MS a permis d'identifier plusieurs sous-produit issu de la photodégradation du DCF. Où un mécanisme de dégradation a été proposé. Par ailleurs, l'époxycarbamazépine est le seul sous-produit identifié dans le cas de CBZ.

Références bibliographiques

- [1] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », PhD Thesis, 2005.
- [2] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale », *Catalysis Today*, vol. 101, n° 3-4, p. 219–226, 2005.
- [3] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution », *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.
- [4] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodégradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [5] L. Wang, « Photodégradation of organic pollutants induced by Fe (III)-carboxylate complexes in aqueous solution », Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [6] M. Kolář, « Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems », PhD Thesis, 2008.
- [7] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W. J. Cooper, et W. Song, « Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments », *Water research*, vol. 47, n° 5, p. 1909–1918, 2013.
- [8] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway », *Environmental science & technology*, vol. 39, n° 21, p. 8300–8306, 2005.
- [9] 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 », *Sciences & Technologie A*, n° 39, p. 125–130, 2014.
- [10] B. A. Dekkiche *et al.*, « Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe (III)/malonate », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 382, p. 111976, 2019.
- [11] W. Huang, « Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) », PhD Thesis, 2012.
- [12] H. Mechakra et T. Sehili, « Degradation d'un polluant organique (herbicide) photocatalysée par des matériaux inorganiques vierges et dopés par la lumière artificielle et solaire en solution aqueuse », PhD Thesis, 2016, Université des frères Mentouri Constantine.
- [13] T. B. Field, J. L. McCourt, et W. A. E. McBryde, « Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 52, n° 17, p. 3119–3124, 1974.
- [14] L. Wang, « Photodégradation de polluants organiques induite par des complexes Fe (III)-carboxylate en solutions aqueuses », PhD Thesis, 2008.
- [15] C. Zhang, L. Wang, F. Wu, et N. Deng, « Quantitation of Hydroxyl Radicals from Photolysis of Fe (III)-Citrate Complexes in Aerobic Water (5 pp) », *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 13, n° 3, p. 156–160, 2006.
- [16] M. M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, et U. Von Gunten, « Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes », *Environmental science & technology*, vol. 37, n° 5, p. 1016–1024, 2003.

- [17] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [18] 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 », *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 5, n° 4, p. 395–402, 2006.
- [19] Y. Mameri et N. Debbache, « Comportements thermique et photochimique du paracétamol et de l'aspirine par la goëthite en solution aqueuse en phase hétérogène », PhD Thesis, Université des freres Mentouri Constantine.
- [20] C. Martínez, M. I. Fernández, J. A. Santaballa, et J. Faria, « Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, n° 3-4, p. 563–571, 2011.
- [21] S.-P. Sun, X. Zeng, et A. T. Lemley, « Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitrilotriacetate complexes », *Journal of hazardous materials*, vol. 252, p. 155–165, 2013.
- [22] L. Bo *et al.*, « Photocatalytic oxidation of trace carbamazepine in aqueous solution by visible-light-driven ZnIn₂S₄: performance and mechanism », *Journal of environmental management*, vol. 190, p. 259–265, 2017.
- [23] X. Gao, X. Zhang, Y. Wang, S. Peng, B. Yue, et C. Fan, « Photocatalytic degradation of carbamazepine using hierarchical BiOCl microspheres: some key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway », *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, p. 156–165, 2015.

Chapitre V

Approche environnementale

V. APPROCHE ENVIRONNEMENTALE

Après avoir étudié la dégradation de nos substrats au laboratoire, nous nous sommes proposés de faire une extension au milieu naturel. Pour une approche environnementale du sort du composé pharmaceutique quand il subit l'action simultanée des complexes organiques et de la lumière, nous avons étudié l'effet de certains éléments tels que les bicarbonates formant le système calco-carbonique dans les eaux et les substances humiques.

Par ailleurs, les métaux ont été également examinées dans cette partie, vue que ces éléments sont généralement présents dissous dans les rejets industriels avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements.

Pour cela, nous avons choisi deux mélanges DCF-Fe(III)Cit et ASP-Fe(III)Cit.

V.1. Cas du DCF

V.1.1. Effet du système calco-carbonique

Il est bien connu que l'eau usée et l'eau potable contiennent fréquemment des composés inorganiques naturels. Cependant, à pH neutre (pH = 6,5 – 8,5), le carbone inorganique existe plutôt sous forme de bicarbonates (HCO_3^-) comme il est illustré sur la **figure V.1**.

J. Ma et al. [1] rapportent que la concentration moyenne de ces espèces varie de 50 et 200 mg. L⁻¹ dans les eaux souterraines et de surface.

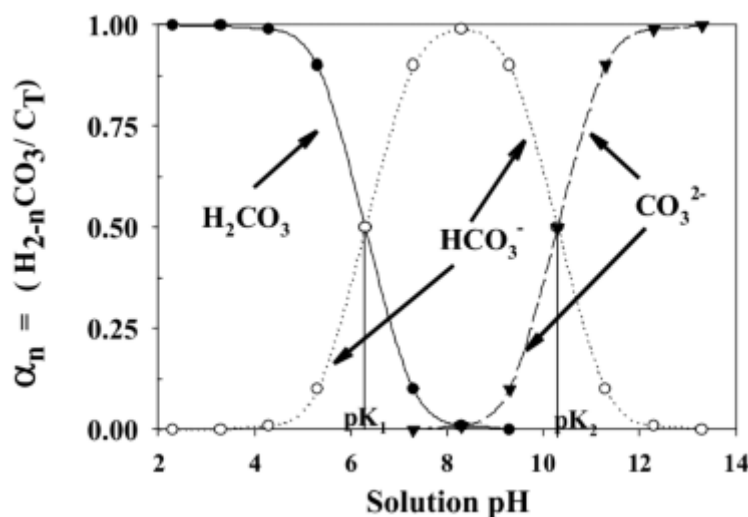
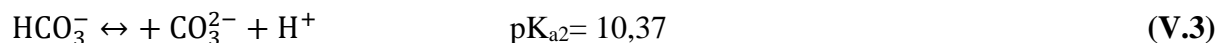
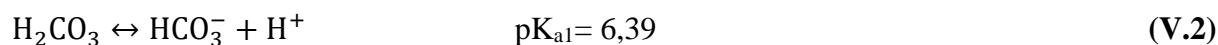


Figure V.1 : Distribution des espèces de carbonates en fraction de carbonate total dissous par rapport au pH de la solution.

L'ajout des ions hydrogencarbonate à des concentrations proches à celles retrouvées dans l'environnement (de 0,01 mM ; 0,05 mM ; 0,07 mM et 0,1 mM) au mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM à pH initial de 6,38), a modifié le pH de la solution qui passe à 6,52 ; 6,79 ;

7,00 et 7,20 respectivement. A ces valeurs du pH, l'espèce prédominante est HCO_3^- cependant, H_2CO_3 se trouve en quantité négligeable par rapport à la première puisque le système est gouverné par les réactions suivantes (V.1-V.3) :



Il ressort de la **figure V.2** que la présence des bicarbonates dans le milieu a un effet inhibiteur sur l'efficacité de la dégradation du DCF. Cette inhibition est d'autant plus importante que la concentration en bicarbonates est plus forte.

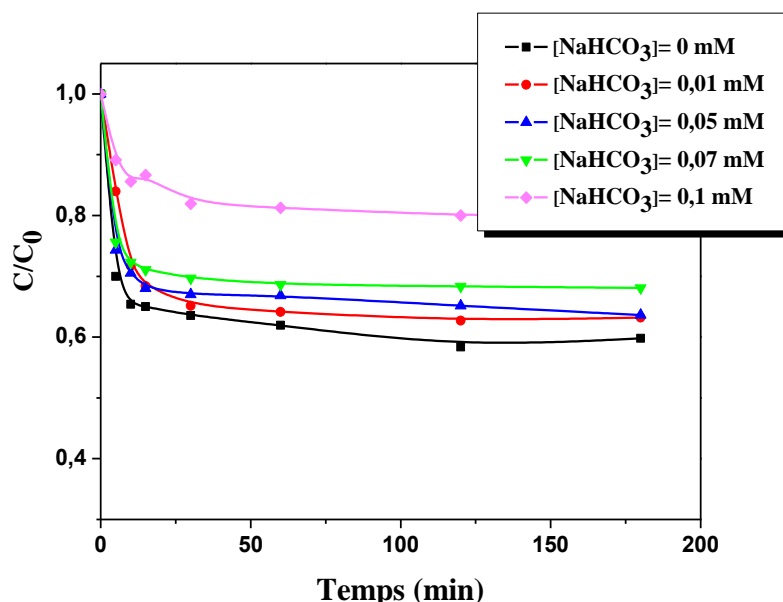
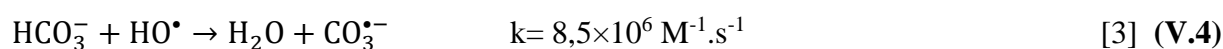


Figure V.2 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) à différentes concentrations des bicarbonates

En effet, la dégradation est presque complètement inhibée à forte concentration (0,1 mM), où la valeur du pH a atteint une valeur de 7,2.

Il est connu que les ions bicarbonates n'ont pas une tendance à former des complexes avec le fer dans la solution [2]. Donc l'effet inhibiteur observé serait le résultat d'une capture des radicaux $\text{HO}\cdot$ par les carbonates pour former l'anion-radical carbonate $\text{CO}_3^{\cdot-}$ comme indiqué dans la réaction (V.4) :



Le potentiel d'oxydation de l'anion-radical carbonate $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ($E^\circ(\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{CO}_3^{2-}) = 1,78\text{V}$ par rapport (NHE) à pH 7,0), qui est inférieur à celui des radicaux $\text{HO}\cdot$ ($E^\circ(\text{HO}\cdot/\text{H}_2\text{O}) = 2,80\text{V}$

par rapport (NHE)), lui confère une réactivité moindre.

V.1.2. Effet de la qualité de l'eau (l'eau du robinet)

Dans la littérature, l'addition des anions inorganiques a quasiment toujours été décrite comme ayant un effet inhibiteur sur la dégradation des polluants organiques en raison de leur effet de piégeage des espèces réactives [4,5].

Afin de voir l'effet de ces anions présents dans l'eau du robinet sur la photodégradation du DCF induite par le complexe Fe(III)Cit, nous avons remplacé l'eau ultrapure par l'eau du robinet dont les caractéristiques sont consignées dans le **tableau V.1** [6]. Les ions chlorures, sulfates et bicarbonates sont majoritairement présentes dans l'eau du robinet alors que les ions phosphates et nitrates sont des éléments minoritaires.

Tableau V.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du robinet utilisée [6].

Paramètre	Concentration
pH	8,24
HCO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	157,38
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	6,60
NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	ND
NH ₄ (mg.L ⁻¹)	0,060
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	0,002
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	235,3
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	142,0
Ca ²⁺ (°f)	37,4
Mn ²⁺ (µg.L ⁻¹)	0,21
Zn ²⁺ (µg.L ⁻¹)	0,49
Cr ³⁺ (mg.L ⁻¹)	1
Oxydabilité (mg.L ⁻¹)	0,32

ND : Non détectable.

Les résultats obtenus à partir de la **figure V.3** confirment les hypothèses retenues concernant l'effet inhibiteur des différents ions inorganiques sur la dégradation du DCF et en particulier l'effet des ions chlorures, sulfates et bicarbonates qui se trouvent avec une quantité très importante dans l'eau du robinet.

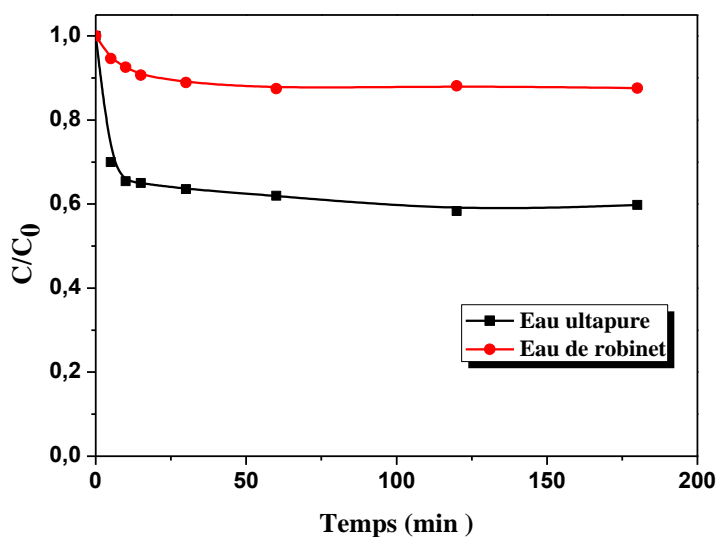


Figure V.3 : Effet de la qualité d'eau sur la disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) lors d'irradiation à 365 nm.

V.1.3. Effet des substances humiques

Les substances humiques (SH) sont des composés ubiquistes dans la nature qui peuvent être extraites de tous les environnements aquatiques et terrestres [7]. Elles constituent une part importante (jusqu'à 80 % en masse) de la matière organique naturelle des sols, des systèmes aquatiques et des sédiments [8]. 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 [9]. Ces substances peuvent absorber la lumière UV-visible et générer des espèces réactives tels que les anions superoxydes, l'oxygène singulet, ... et par conséquent peuvent photoinduire la transformation du polluant [8].

Nous avons donc jugé utile d'étudier la phototransformation du DCF en présence de ces substances. Nous avons introduit dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) des substances humiques extraites du milieu naturel avec des concentrations comprises entre 5 et 20 ppm sous irradiation à 365 nm. Cette concentration a été choisie en fonction de la concentration moyenne trouvée dans l'environnement aquatique [10].

Comme on peut le voir sur la **figure V.4**, l'ajout de ces substances dans le mélange DCF-Fe(III)Cit inhibe légèrement le taux de dégradation du substrat. Ce fait peut être attribué à la compétition entre le complexe Fe(III)Cit et le complexe Fe(III)SH.

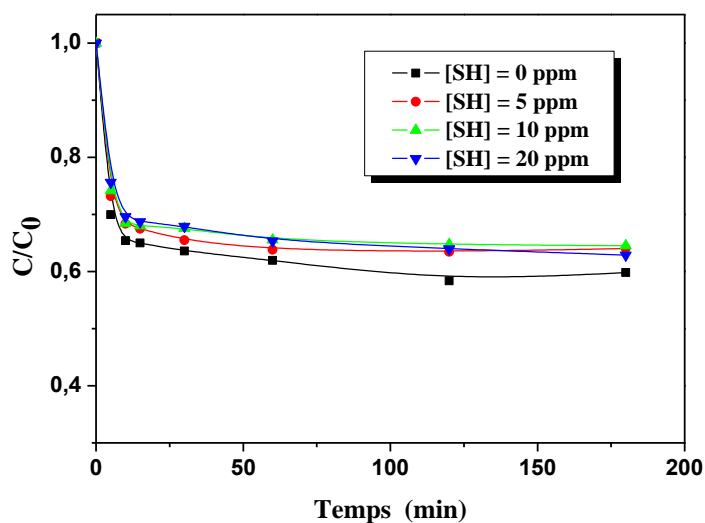


Figure V.4 : Cinétiques de disparition du DCF dans le mélange DCF -Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) à différentes concentrations des SH.

Une étude préliminaire a été faite par **N. Seraghni** [11] afin de confirmer ce fait, où une solution aqueuse contenant 20 mg.L⁻¹ en SH et 0,3 mM du Fe(III) à pH=3 a été suivie par spectrophotométrie UV-visible en absence de lumière. La **figure V.5** 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 conforte l'hypothèse d'une formation de complexes Fe(III)SH.

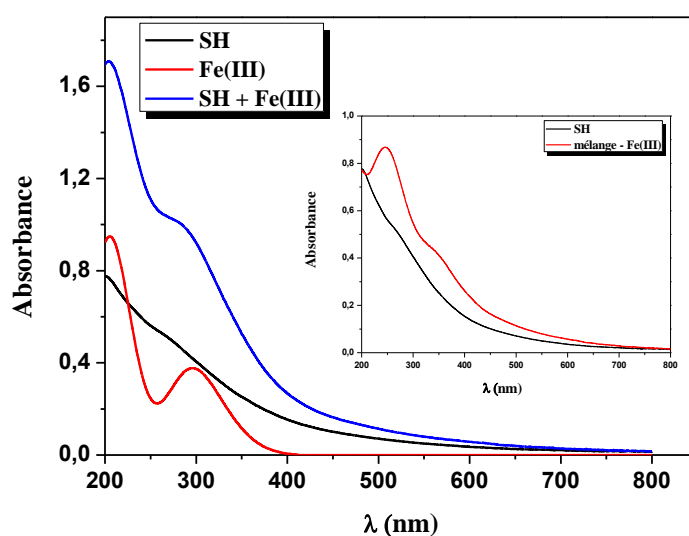


Figure V.5 : Spectres d'absorption UV-Visible des solutions de SH (20 ppm) en absence et en présence de Fe(III) (0,3 mM), Fe(III) (0,3 mM) seul.

D'autre part, **Y. Chen et al.** [12] rapportent que les SH ont la possibilité de faire des complexes avec le fer vu qu'elles contiennent une forte densité de groupes fonctionnels carboxylate. Ils peuvent même entrer en compétition en présence des complexes organiques de Fe(III) comme c'est le cas du Fe(III)Cit.

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 [12]:

- (i) Bien que les complexes Fe(III)SH aient la capacité de générer du $\bullet\text{OH}$, leur photoréactivité est inférieure à celle des complexes Fe(III)Cit.
- (ii) Les SH peuvent réagir avec le $\bullet\text{OH}$ et défavoriser ainsi à la dégradation du DCF.
- (iii) Les SH peuvent absorber les rayons ultraviolets et avoir un effet écran qui aura un impact négatif sur la photodégradation.

V.1.4. Effet des cations métalliques

Les ions bivalents Mn(II), Ca(II), Mg(II) et Cu(II) existent dans l'environnement naturel mais quand leurs concentrations dépassent la norme d'acceptabilité environnementale, ils sont considérés des polluants. Ces substances influent directement sur la qualité des eaux et donc sur son traitement.

Il est intéressant d'étudier l'effet de ces traces de cations, sur sa photodégradation du DCF afin de mieux comprendre son devenir dans le milieu aquatique. Pour ce fait, nous avons réalisé une série d'expérience où des solutions contenant le DCF (0,05 mM) et le Fe(III)Cit (0,3 mM) ont été soumises sous irradiation UV, à pH libre et en présence de 20 μM de ces cations. Les résultats montrent que la présence des ions métalliques inhibe la photodégradation du DCF (**Figure V.6**). L'effet d'inhibition a suivi l'ordre de $\text{Cu(II)} > \text{Mg(II)} \approx \text{Ca(II)} > \text{Mn(II)}$.

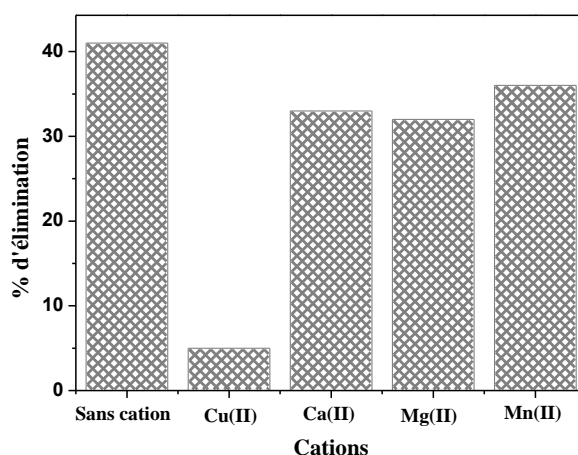


Figure V.6 : Disparition du DCF dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM) en présences de différents cations métalliques

Il est intéressant de noter que les ions Cu(II) ont montré une inhibition plus importante comparativement aux autres ions. Cela peut être dû à la complexation compétitive des ions Cu(II) par le Citrate avec Fe(III)Cit [12]. Ceci aura pour conséquence, une inhibition de la photoréactivité du complexe Fe(III)Cit, puisque la photoréactivité des complexes de cuivre est inférieure à celle des complexes de fer [13]. D'autre part, dans le cas de Mg(II), Ca(II) et Mn(II), leurs constantes de stabilité ($\log \beta$) avec l'acide citrique sont inférieures à celui de Cu(II) comme il est illustré dans le **tableau V.2**, ce qui minimise la compétition de complexation entre le ligand et les métaux, donc la photoréactivité du complexe dans ce cas est faiblement affectée.

Tableau V.2 : Constantes de stabilité pour la formation du complexe MCit [14]

Métal	Cu(II)	Ca(II)	Mg(II)	Mn(II)
Log β (ML)	7,5	4,7	4,7	5,5

Selon les constantes de stabilité, il apparaît que Mn(II) montre plus d'inhibition que les deux cations Ca(II) et Mg(II), mais un phénomène inverse a été observé dans cette expérience. Cela est probablement dû à la photoréactivité du complexe Mn(II)Cit. L'addition de Mn(II) au système Fe(III)Cit peut induire la réaction de Fenton (**Eq (V.5)**). Dans ce cas, le Mn(II) en solution peut être oxydé en Mn(III) par les HO• puis le Mn(III) est réduit à son tour par le cycle HO₂•/O₂^{•-}. Donc, les ions métalliques polyvalents affectent la photodégradation induite par le complexe Fe(III)Cit en impliquant le cycle redox dans le system.



V.2. Cas de l'ASP

V.2.1. Effet du système calco-carbonique

Comme on peut le voir sur la **figure V.7**, les bicarbonates ont provoqué un léger ralentissement qui est probablement dû à la compétition ou l'effet antagoniste des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ et HO^\bullet comme le montre la réaction suivante [3] :

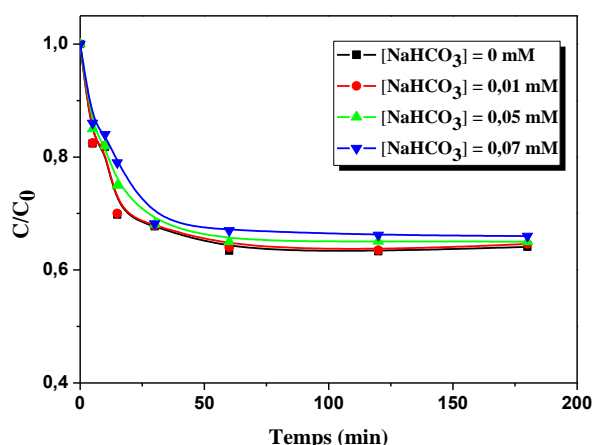
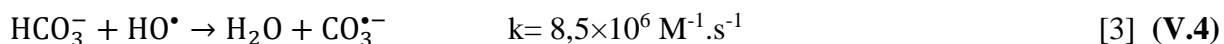


Figure V.7: Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP -Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) à différentes concentrations des bicarbonates.

V.2.2. Effet des substances humiques

L'influence des substances humiques a été également étudiée pour le système ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) et montre qu'à 365 nm, la disparition de l'ASP est légèrement ralentie par l'introduction de ces substances (**Figure V.8**).

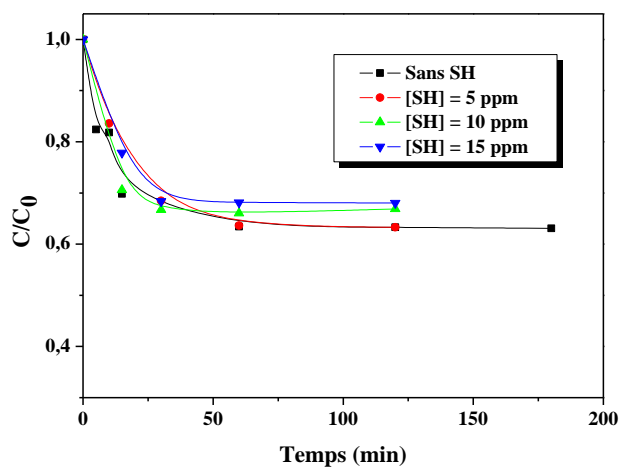


Figure V.8 : Cinétiques de disparition de l'ASP dans le mélange ASP -Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM) à différentes concentrations des SH.

V.3. Exposition en lumière solaire

L'utilisation de l'irradiation solaire dans les processus de traitement des eaux usées est particulièrement avantageuse car elle permet de réduire de façon remarquable le coût de traitement (achat de lampes UV, consommation énergétique et entretien du matériel) d'une part et d'autre part, augmenter l'efficacité du procédé, en particulier dans un pays comme l'Algérie, où une haute incidence solaire est abondante et qui mérite d'être exploitée.

Un autre aspect intéressant est l'utilisation des complexes organiques de Fe(III) (en particulier le Fe(III)Cit) dans le processus de photodégradation des polluants réfractaires. En raison de l'existence du recouvrement entre son spectre d'absorption UV-Visible et le spectre d'émission solaire (Figure V.9), cette caractéristique permet d'envisager la possibilité d'initier la dégradation des composés pharmaceutiques par les complexes organiques du Fe(III) avec le soleil utilisé comme source d'irradiation.

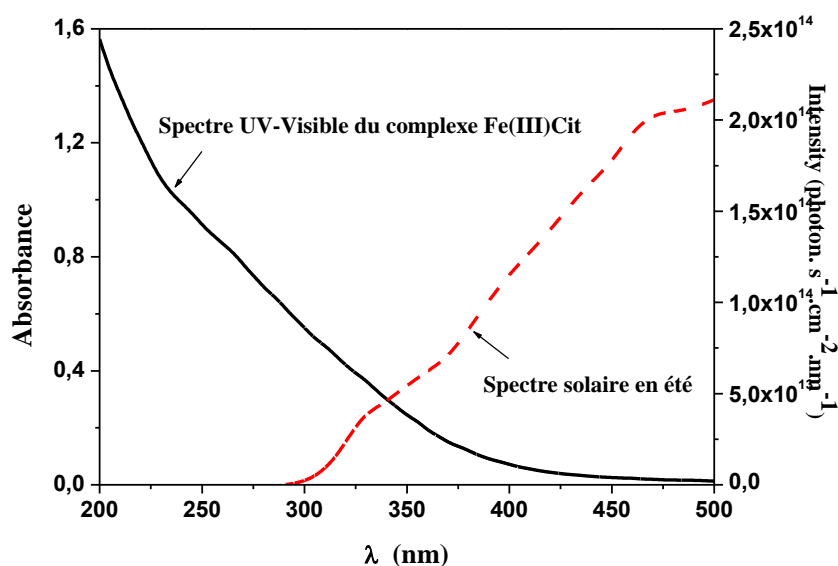


Figure V.9 : Recouvrement du spectre solaire avec le spectre d'absorption du complexe Fe(III)Cit (0,3 mM).

Des essais sous irradiation solaire ont été réalisées au niveau d'une plateforme du laboratoire LSTE, où les mélanges contenant le produit pharmaceutique et le complexe Fe(III)Cit ont été exposés à la lumière solaire. L'exposition a eu lieu lors d'une journée ensoleillée durant le mois juillet 2017 à Constantine (Algérie, $36^{\circ} 22'$ de latitude nord, $6^{\circ} 40'$ de longitude). L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée, la valeur moyenne avoisine $2,138 \text{ mw} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Lors de cette étude réalisée sur le PP, nous avons suivi la réaction du mélange PP-complexe sous la lumière solaire par spectrophotométrie UV-Visible. Nous avons également suivi la dégradation du substrat par CLHP, la formation du Fe (II) issus de la photoxydoréduction a été également suivie.

V.3.1. Etude du mélange DCF-Fe(III)Cit sous irradiation solaire

▪ Etude spectrophotométrique

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH=6,38) lors de l'irradiation solaire est présentée dans la **figure V.10**.

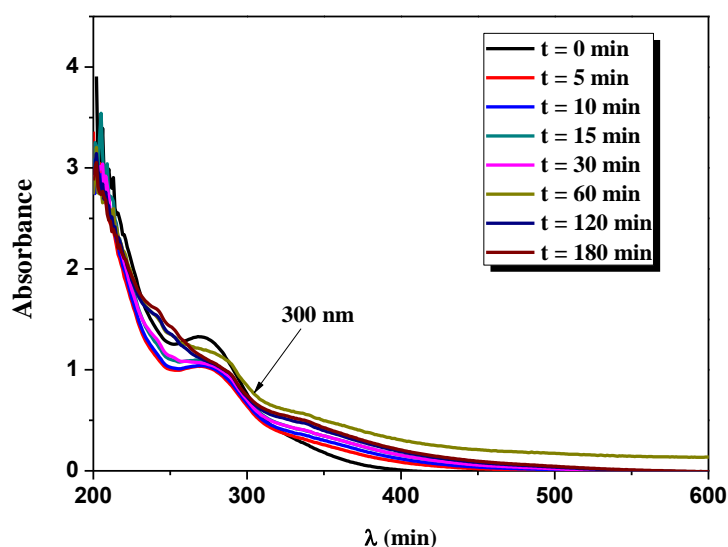


Figure V. 10 : Evolution spectrale du mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH=6,38) lors de l'irradiation solaire

L'étude spectrale a permis de montrer une diminution de la bande caractéristique à 276 nm durant les 10 premières min. Outre cela, la présence du point isobestique situé à une longueur d'onde (300 nm) distincte de celle trouvée sous irradiation artificielle (334 et 354 nm) pour le même système. Ceci reflète une transformation des constituants différente qui peut être expliquée par la composante de la lumière très diversifiée qui va de l'ultraviolet au Visible.

▪ Etude cinétique

En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que l'allure des cinétiques est différente. En effet au début, les cinétiques sont superposées pour les premiers temps (5 min), cependant pour des temps plus long le système sous irradiation solaire

est accéléré présentant un taux d'élimination plus élevé (**Figure V.11**) où 61% du DCF ont été éliminés après 3h d'exposition aux rayonnements solaires.

Il est à signaler que la dégradation du DCF a continué d'évoluer plus rapidement au cours d'exposition sous irradiation solaire même si le complexe Fe(III)Cit est totalement consommé. Ceci peut être dû à la photolyse du DCF sachant que le spectre solaire constitue d'un nombre infini des rayons UV et visibles et donne naissance à des photons susceptibles de dégrader le DCF (**Figure insert**).

Cette expérience confirme que le rayonnement solaire peut remplacer avec succès l'irradiation artificielle pour la dégradation ce genre de polluant.

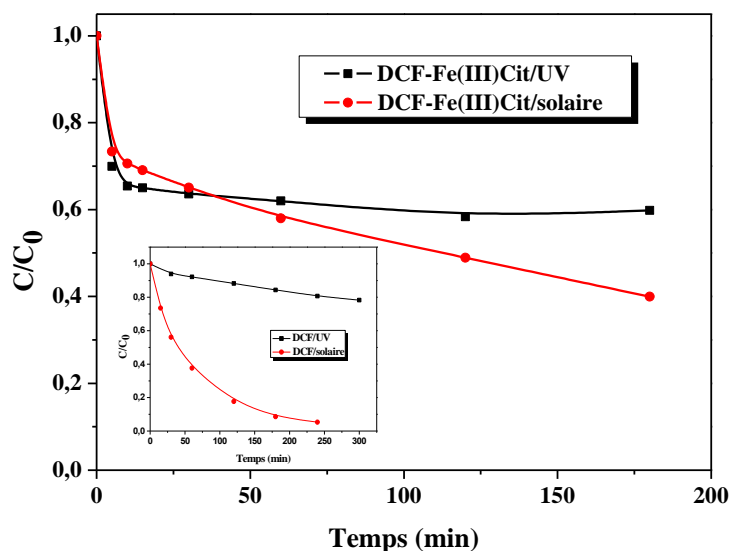


Figure V.11: Disparition du DCF dans le mélange DCF -Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH=6,38) sous irradiation solaire et artificielle.
Insert : Photolyse du DCF (0,05 mM) sous irradiation artificielle et solaire

▪ **Formation du Fe(II)**

Dans le but de voir l'influence de l'irradiation solaire dans la photodécomposition du complexe, le Fe(II) photogénéré en solution dans le mélange DCF-Fe(III)Cit lors de l'exposition en lumière solaire a été dosé par complexométrie à l'orthophenantroline (**Figure V.12**).

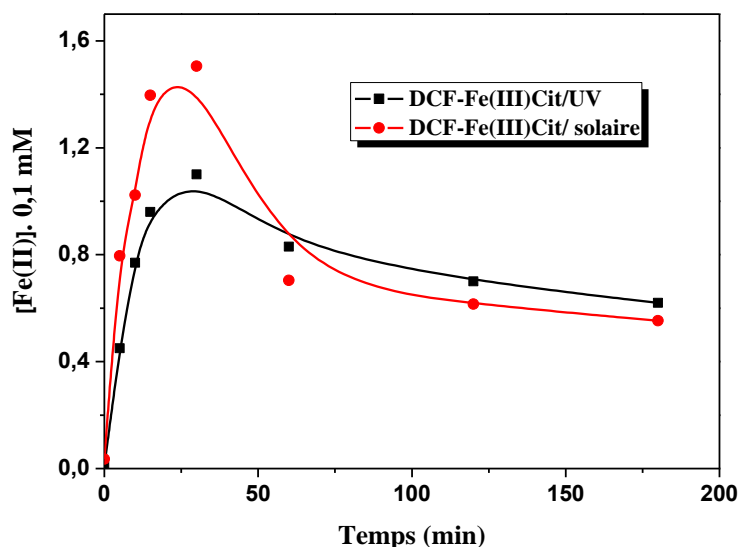


Figure V.12: Formation du Fe (II) dans le mélange DCF -Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,38) sous irradiation solaire et artificielle.

A partir de ces résultats, on peut remarquer que la cinétique de formation de cet élément suit le même profil cinétique sous irradiation artificielle et solaire. Ils font ressortir deux phases distinctes, la première phase est caractérisée par une formation très rapide du Fe(II) où sa concentration est remarquablement affectée par la source d'irradiation dans lequel le maximum atteint en 30 min est plus accentué sous irradiation solaire (0,15 mM et 0,11 mM en lumière naturelle et artificielle respectivement).

Par contre la deuxième phase est caractérisée par une diminution du Fe(II) plus prononcée sous irradiation naturelle. La diversité des rais d'émission du spectre solaire est à l'origine de ce fait

V.3.2. Etude du mélange ASP-Fe(III)Cit sous irradiation solaire

▪ Etude spectrophotométrique

De la même manière que précédemment, le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH=4,95) a été exposé au rayonnement solaire. L'examen des différents spectres obtenus a permis de montrer une évolution similaire à celle observée sous irradiation artificielle avec une cadence plus accélérée (**Figure V.13**). Cependant la présence d'un point isobestique à 372 nm différent de celui obtenu en irradiation artificielle (321 nm) est expliqué par l'existence de photoproduits issus des irradiations à différentes longueurs d'onde contenus dans le rayonnement solaire.

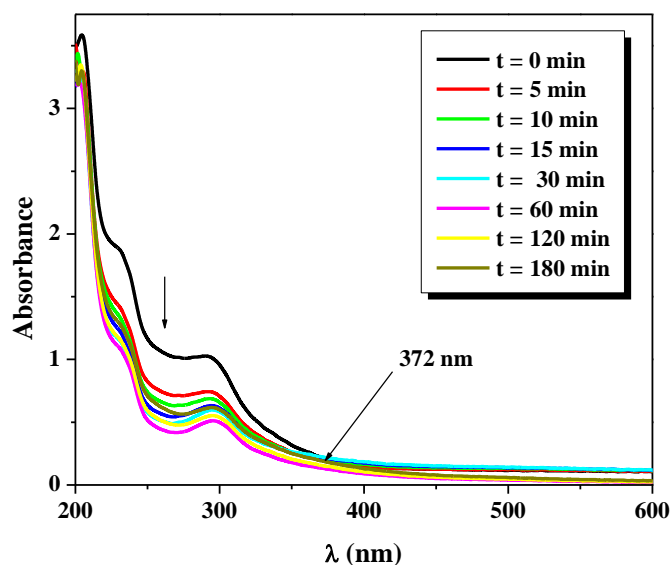


Figure V.13 : Evolution spectrale du mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH=4,95) lors de l'irradiation solaire.

▪ **Etude cinétique**

La disparition de l'ASP dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM, 0,3 mM) s'est avéré plus importante sous irradiation solaire (**Figure V.14**) mettant en exergue l'efficacité du système sous irradiation solaire. Ce fait est attribué toujours à la diversité des rais d'émission du spectre solaire.

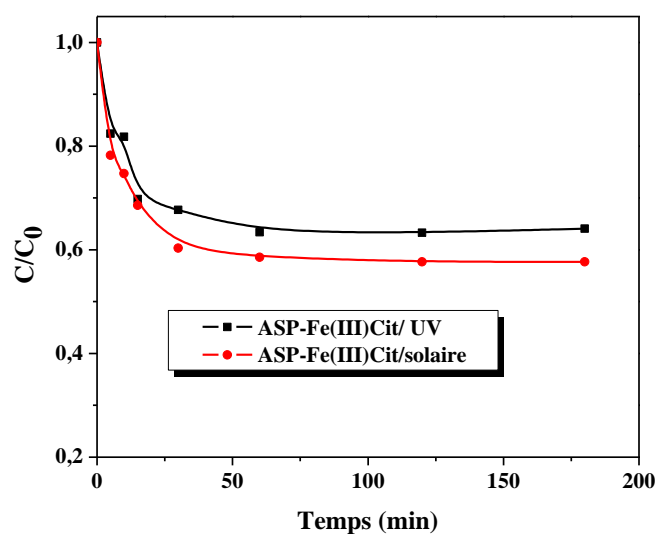


Figure V.14 : Disparition de l'ASP dans le mélange ASP -Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH = 4,95) sous irradiation solaire et artificielle.

▪ **Formation du Fe(II)**

Les cinétiques de formation du Fe(II) présentent la même allure en naturelle qu'en artificielle avec une quantité maximale du Fe(II) obtenue sous irradiation solaire est égale à 0,14 mM. Cette valeur est supérieure à celle obtenue durant l'irradiation artificielle (0,12 mM) (**Figure V.15**). Ce résultat est interprété en termes d'énergie nettement supérieure en irradiation solaire.

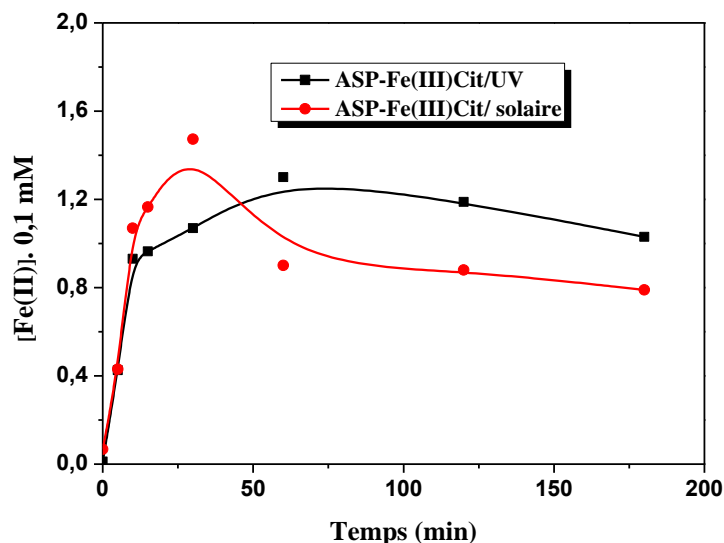


Figure V.15: Formation du Fe(II) dans le mélange ASP -Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3 mM ; pH= 4,95) sous irradiation solaire et artificielle.

V.3.3. Etude du mélange CBZ-Fe(III)Cit sous irradiation solaire

▪ **Etude spectrophotométrique**

De la même façon, nous avons étudié l'effet de la lumière solaire sur la dégradation du dernier produit en présence du Fe(III)Cit. L'évolution du spectre UV-Visible du mélange CBZ Fe(III)Cit (0,01 ; 0,3 mM ; pH = 6,24) en fonction du temps d'irradiation illustré sur la **figure V.16** montre également des changements importants. Ainsi, une disparition des bandes caractéristiques de CBZ et la présence d'un point isobestique localisé à 325 nm.

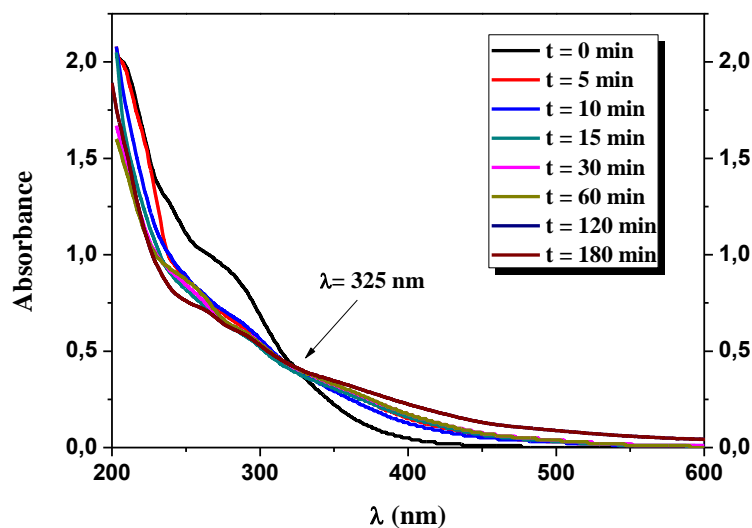


Figure V.16 : Evolution spectrale du mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM ; pH=6,24) lors de l'irradiation solaire.

▪ **Etude cinétique**

En comparant les deux cinétiques de disparition, il s'avère que le taux de dégradation de la CBZ, au cours des premières 30 min, est légèrement plus rapide sous irradiation artificielle que sous la lumière naturelle comme le montre la **figure V.17**.

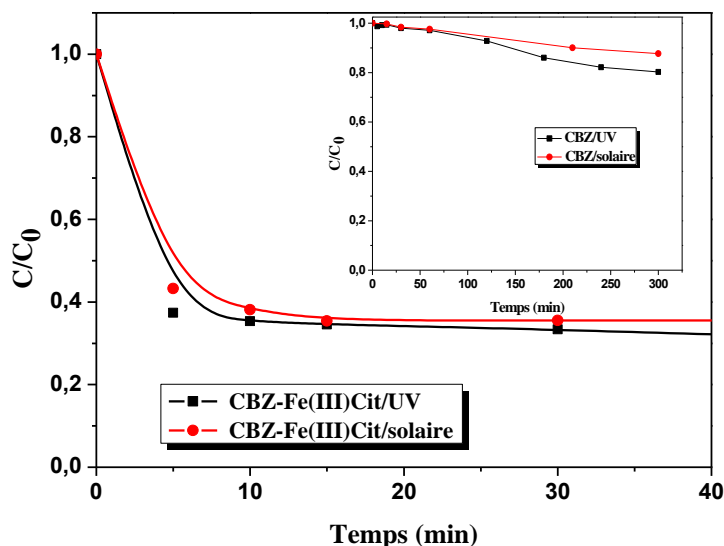


Figure V.17 : Disparition de CBZ dans le mélange CBZ -Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM ; pH=6,24) sous irradiation solaire et artificielle.
Insert : Photolyse de CBZ (0,01 mM) sous irradiation artificielle et solaire

Ce faible changement peut résulter de la consommation totale du complexe Fe(III)Cit, qui affecte le taux de dégradation à des durées d'irradiation plus longues [11]. L'addition de plus de complexe Fe(III)Cit au mélange après 10 min d'exposition au soleil a confirmé cette hypothèse, le processus étant relancé jusqu'à disparition complète de CBZ après 50 min (étendue de la réaction à 100%).

D'autre part, la photolyse directe de CBZ sous irradiation artificielle à 365 nm et sous irradiation solaire est bien corrélée avec les cinétiques de sa disparition en présence du complexe lors de l'exposition par les deux sources de lumière (**Figure insert**).

▪ Formation du Fe(II)

La formation du Fe(II) a été également suivie dans ces conditions et montre que la quantité de Fe(II) formée est plus importante sous irradiation solaire (**Figure V.18**). En effet, la concentration au palier sous irradiation naturelle atteint une concentration de 0,08 mM après 30 min par rapport à 0,05 mM obtenue sous irradiation artificielle.

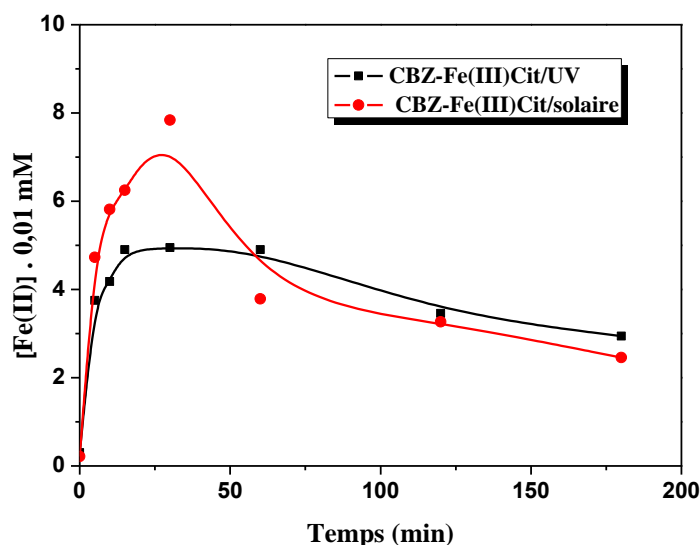


Figure V.18: Formation du Fe(II) dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM ; 0,3 mM ; pH= 6,24) sous irradiation solaire et artificielle.

V.4. Conclusion

Pour une approche environnementale du sort de différents produits pharmaceutiques en solution aqueuse, les éléments essentiels se trouvant dans les eaux naturelles ont été examinés et révèlent que :

- La présence des bicarbonates dans le milieu a un effet inhibiteur sur l'efficacité de la dégradation de nos substrats.

- Les substances humiques ont également un effet inhibiteur sur l'élimination des substrats. Cette inhibition augmente avec l'augmentation de leur concentration dans la solution.
- L'ajout des ions métalliques inhibe le déroulement de la réaction. Une compétition de complexation peut être à l'origine de ce fait.

L'exposition à la lumière solaire améliore la performance de la dégradation de PP par le système PP-complexe avec une dégradation atteignant jusqu'à 61 et 40 % pour le DCF et l'ASP respectivement en 3 h à l'exception de CBZ.

Références bibliographiques

- [1] J. Ma et N. J. Graham, « Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation— influence of radical scavengers », *Water Research*, vol. 34, n° 15, p. 3822–3828, 2000.
- [2] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, et G. Papapolymerou, « Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes », *Desalination*, vol. 211, n° 1-3, p. 72–86, 2007.
- [3] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O \cdot in aqueous solution », *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.
- [4] L. G. Devi, K. A. Raju, S. G. Kumar, et K. E. Rajashekhar, « Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 42, n° 2, p. 341–349, 2011.
- [5] W. Yin *et al.*, « Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions », *Chemical Engineering Journal*, vol. 184, p. 198–204, 2012.
- [6] S. Merabet, « Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux brutes et distribuées du barrage réservoir de Beni Haroun », 2010.
- [7] E. M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [8] C. Coelho, « Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles », PhD Thesis, 2009.
- [9] G. Davies, E. A. Ghabbour, et C. Steelink, « Humic acids: Marvelous products of soil chemistry », *Journal of Chemical Education*, vol. 78, n° 12, p. 1609, 2001.
- [10] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, et R. Kretzschmar, « Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo–Oxfordian formation », *Applied geochemistry*, vol. 22, n° 7, p. 1537–1548, 2007.
- [11] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [12] 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 », *Journal of hazardous materials*, vol. 194, p. 202–208, 2011.
- [13] 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 », *Environmental technology*, vol. 39, n° 22, p. 2908–2915, 2018.
- [14] W. Stumm et J. J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, vol. 126. John Wiley & Sons, 2012.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre général du traitement des eaux polluées en produits pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée. L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'efficacité du complexe Fe(III)Cit à induire une dégradation photocatalytique de trois composés pharmaceutiques de familles thérapeutiques différentes: DCF, l'ASP et CBZ.

Après la synthèse du complexe Fe(III)Cit, une caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible a établi une stœchiométrie de 2:1 avec une constante de formation élevée révélant sa grande stabilité en solution aqueuse.

En présence de lumière, ce complexe en solution aqueuse (0,3 mM) subit une photolyse sous irradiation à 365 nm conduisant à la formation de radicaux hydroxyle qui sont des espèces très oxydantes capables de dégrader des polluants organiques se trouvant dans le milieu aquatique. Le Fe(II), le peroxyde d'hydrogène et les radicaux hydroxyle issus de la photolyse du complexe ont été quantifiés et mettent en exergue l'implication de la réaction de Fenton dans le processus photocatalytique.

L'utilisation de ce complexe comme photocatalyseur dans la dégradation de PP nécessite son introduction avec une concentration proche de celle trouvée dans l'environnement. En effet, lors de la mise en mélange des différents constituants PP-Fe(III)Cit, une étude en absence de la lumière a été réalisée pour déterminer la présence d'éventuelles interactions thermiques. En effet aucune interaction n'a été observée lors du vieillissement de la solution contenant ces mélanges.

L'irradiation à 365 nm du mélange PP-Fe(III)Cit conduit à une élimination des composés sélectionnés. Le processus est relativement rapide au début de la réaction mais ralentit pour être limité dans le mélange DCF-Fe(III)Cit (0,05 mM ; 0,3mM) à 41 % d'élimination de DCF et 37 % d'élimination de l'ASP dans le mélange ASP-Fe(III)Cit (0,1 mM ; 0,3mM). Cependant, la dégradation de CBZ dans le mélange CBZ-Fe(III)Cit (0,01 mM, 0,3 mM), a atteint un taux de dégradation de 65 % dans le même temps d'irradiation (3 h).

Le Fe(II) photogénéré lors du processus photocatalytique a été également suivi et présente des cinétiques de formation en parfait accord avec la cinétique de disparition du substrat.

L'optimisation des principaux paramètres réactionnels (comme le pH, la concentration en substrat et la concentration en complexe Fe(III)Cit) a été réalisée sur les trois produits pharmaceutiques. L'efficacité de dégradation de l'ASP et CBZ en présence du complexe

Fe(III)Cit est fortement dépendante du pH. Elle est plus rapide à pH 3,0 qu'à pH 6,0 pour l'ASP et CBZ tandis que pour le DCF aucun effet n'a été observé dans la gamme du pH étudiée. Le taux de disparition du DCF et CBZ augmente lorsque la concentration du complexe Fe(III)Cit augmente cependant la tendance est inversée dans le cas de l'ASP. En revanche l'augmentation de la concentration du polluant fait régresser son taux d'élimination quelque soit le composé pharmaceutique.

L'utilisation d'un deuxième réacteur photochimique a montré que la géométrie, l'intensité du flux photonique et la nature de la lumière imposent des comportements différents en termes cinétique et mécanistique.

L'étude mécanistique révèle que l'oxygène joue un rôle important dans le processus de dégradation puisqu'il intervient de plusieurs manières dans la séquence de réaction menant à la production des radicaux hydroxyle.

En présence d'isopropanol, l'inhibition totale de la photodégradation montre que les radicaux hydroxyle sont les principaux responsables de la photodégradation du substrats induite par le complexe Fe(III)Cit en phase homogène.

Les principaux sous-produits identifiés par LC-MS ont permis de proposer un mécanisme de dégradation du DCF par le procédé Fe(III)Cit/UV. Le mécanisme impliquerait principalement l'hydroxylation du cycle aromatique et la décarboxylation. Par ailleurs, dans le cas de CBZ l'époxy carbamazépine est le seul sous-produit identifié.

Le suivi de la DCO et le COT montre que la durée de vie des intermédiaires réactionnels est beaucoup plus importante que le produit de départ.

Dans le but d'améliorer les cinétiques de réactions du système DCF-Fe(III)Cit, 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 DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ a montré l'absence d'une interaction entre les constituants du mélange.

L'étude photochimique du système DCF-Fe(III)Cit-H₂O₂ a montré une amélioration du processus photocatalytique par une formation supplémentaire de HO• générés par la conjugaison de la réaction like-Fenton. Cette amélioration augmente avec l'augmentation de la dose de H₂O₂ jusqu'à une concentration optimale de 1mM. Au-delà de cette concentration, un ralentissement a été observé. Le système étudié montre que la réaction est influencé par le pH. Par ailleurs, l'addition de l'isopropanol a montré l'implication majoritaire des radicaux HO• dans le processus photochimique.

Pour une approche environnementale du sort de différents produits pharmaceutiques quand ils subissent l'action simultanée des complexes organiques et de la lumière, nous avons étudié l'effet du système calco-carbonique et des substances humiques (SH) sur la cinétique de photodégradation des polluants étudiés.

L'ajout des bicarbonates à une concentration proche de celle trouvée dans l'environnement a eu un effet inhibiteur sur la cinétique de dégradation du DCF et l'ASP par conversion partielle des radicaux hydroxyle en radicaux carbonates. Par ailleurs, la présence des SH dans les solutions contenant les mélanges PP-Fe(III)Cit suscite une complexation avec le Fe(III) et entrant par conséquent une compétition avec les complexes Fe(III)-polycarboxylates. Cette compétitivité bien qu'elle soit faible affecte ainsi la production des HO•.

La présence des ions couramment présents dans les eaux (les chlorures et les sulfates ainsi que le Mg(II), Mn(II), Cu(II) et Ca(II)), inhibe la réaction photochimique.

Des essais en irradiation naturelle ont montré que, le taux d'élimination du DCF et l'ASP en lumière naturelle en présence du complexe Fe(III)Cit est supérieur à celui obtenu en lumière artificielle contrairement à ce qu'on a obtenu dans le cas de CBZ. La consommation du complexe, plus rapide en lumière solaire, est à l'origine de ce fait.

Sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que les procédés d'oxydation avancée utilisant les complexes organiques de Fe(III) en présence de la lumière solaire et simulée peuvent constituer des techniques intéressantes pour la dépollution des eaux contaminées par les micropolluants organiques ciblés dans des conditions de pH plus proches de celles rencontrées dans l'environnement.

Annexe

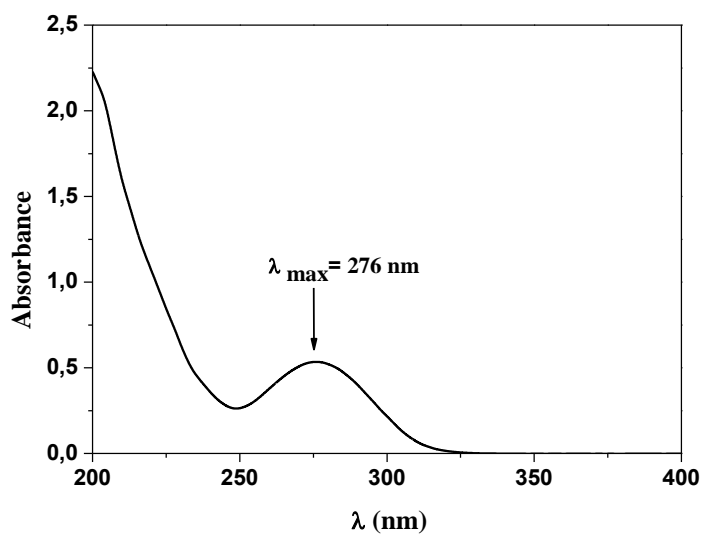


Figure 1: Spectre UV-visible d'une solution du DCF 0,05 mM à pH libre (5,91)

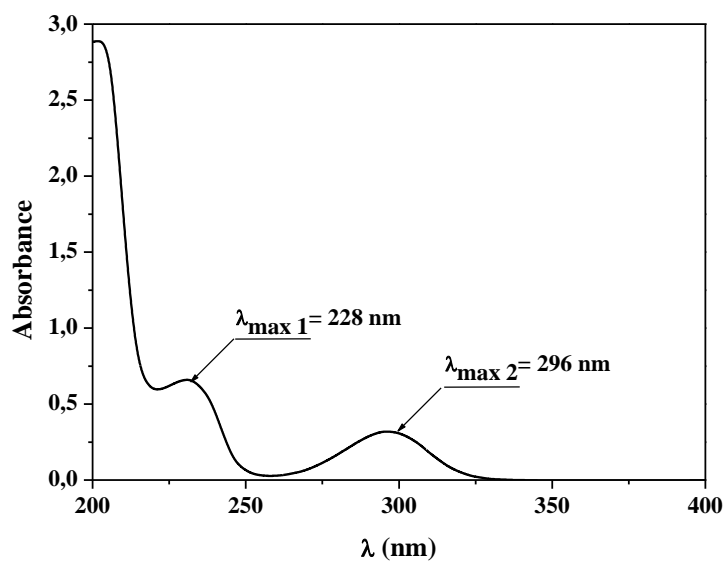


Figure 2 : Spectre UV-visible d'une solution d'ASP 0,01 mM à pH libre (3,8)

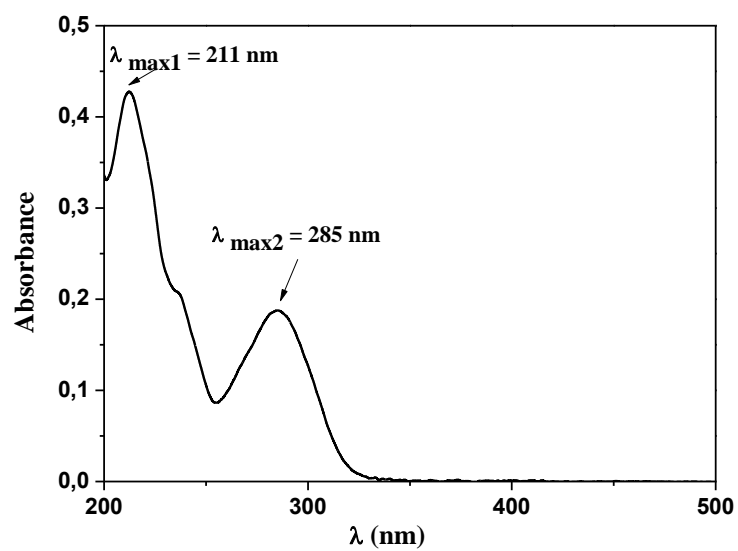


Figure 3 : Spectre UV-visible d'une solution de CBZ 0,01 m M à pH libre (5,83)

Références

Introduction générale

- [1] C. Blieffert et R. Perraud, *Chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets*. DoBoeck, 2001.
- [2] 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.
- [3] S. E. Jørgensen et B. Halling-Sørensen, « Drugs in the environment. », *Chemosphere*, vol. 40, n° 7, p. 691–699, 2000.
- [4] S. Weigel, J. Kuhlmann, et H. Hühnerfuss, « Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea », *Science of the Total Environment*, vol. 295, n° 1-3, p. 131–141, 2002.
- [5] O. A. Jones, J. N. Lester, et N. Voulvoulis, « Pharmaceuticals: a threat to drinking water? », *TRENDS in Biotechnology*, vol. 23, n° 4, p. 163–167, 2005.
- [6] C. G. Daughton et T. A. Ternes, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? », *Environmental health perspectives*, vol. 107, n° suppl 6, p. 907–938, 1999.
- [7] 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, 2000.
- [8] T. Heberer, « Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data », *Toxicology letters*, vol. 131, n° 1-2, p. 5–17, 2002.
- [9] M. L. Richardson et J. M. Bowron, « The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment », *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 37, n° 1, p. 1–12, 1985.
- [10] S. Gartsler, L. Brinker, T. Erbe, K. Kummerer, et R. Willmund, « Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG », *Acta hydrochimica et Hydrobiologica*, vol. 24, n° 2, p. 90–97, 1996.
- [11] 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 Research*, vol. 31, n° 11, p. 2705–2710, 1997.
- [12] M. Sprehe, S. U. Geißen, et A. Vogelpohl, « Treatment of AOX-containing wastewater from hospitals—degradation of iodized X-ray contrast medium », *Korresp Abwasser*, vol. 46, n° 4, p. 548–58, 1999.
- [13] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, et H. Kroiss, « Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants », *Water research*, vol. 39, n° 19, p. 4797–4807, 2005.
- [14] S. T. Glassmeyer *et al.*, « Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination », *Environmental Science & Technology*, vol. 39, n° 14, p. 5157–5169, 2005.
- [15] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catalysis today*, vol. 53, n° 1, p. 51–59, 1999.
- [16] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, et R. Andreozzi, « Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, p. 358–371, 2017.
- [17] P. L. Huston et J. J. Pignatello, « Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction », *Water Research*, vol. 33, n° 5, p. 1238–1246, 1999.

- [18] J. J. Pignatello, E. Oliveros, et A. MacKay, « Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry », *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 36, n° 1, p. 1–84, 2006.
- [19] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, et Y. Kawase, « Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II », *Chemosphere*, vol. 82, n° 10, p. 1422–1430, 2011.
- [20] J. M. Monteagudo, A. Duran, et C. López-Almodóvar, « Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 83, n° 1-2, p. 46–55, 2008.
- [21] M. G. Alalm, A. Tawfik, et S. Ookawara, « Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 46–51, 2015.
- [22] R. G. Zepp, B. C. Faust, et J. Hoigne, « Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction », *Environmental Science & Technology*, vol. 26, n° 2, p. 313–319, 1992.
- [23] G. Ruppert, R. Bauer, et G. Heisler, « The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 73, n° 1, p. 75–78, 1993.
- [24] J. J. Pignatello et G. Chapa, « Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light », *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, vol. 13, n° 3, p. 423–427, 1994.
- [25] O. Abida, M. Kolar, J. Jirkovsky, et G. Mailhot, « Degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution photoinduced by Fe (III)–citrate complex », *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 11, n° 5, p. 794–802, 2012.
- [26] N. Seraghi, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [27] 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 », *Journal of hazardous materials*, vol. 194, p. 202–208, 2011.
- [28] X. Feng *et al.*, « Photodegradation of parabens by Fe (III)-citrate complexes at circumneutral pH: matrix effect and reaction mechanism », *Science of the Total Environment*, vol. 472, p. 130–136, 2014.

Chapitre I

- [1] A. Ringbom, « Les complexes en chimie analytique », 1967.
- [2] P. A. Bartlett, C. K. Marlowe, P. P. Giannousis, et J. E. Hanson, « Phosphorus-containing peptide analogs as peptidase inhibitors », in *Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology*, 1987, vol. 52, p. 83–90.
- [3] A. Yiotakis, D. Georgiadis, M. Matziari, A. Makaritis, et V. Dive, « Phosphinic peptides: Synthetic approaches and biochemical evaluation as Zn-metalloprotease inhibitors », *Curr. Org. Chem.*, vol. 8, n° 12, p. 1135–1158, 2004.
- [4] V. Dive *et al.*, « Phosphinic peptides as zinc metalloproteinase inhibitors », *Cell. Mol. Life Sci. CMLS*, vol. 61, n° 16, p. 2010–2019, 2004.
- [5] G. Lente et J. H. Espenson, « Oxidation of 2, 4, 6-trichlorophenol by hydrogen peroxide. Comparison of different iron-based catalysts », *Green Chem.*, vol. 7, n° 1, p. 28–34, 2005.
- [6] I. Haiduc et C. Silvestru, « Metal compounds in cancer chemotherapy », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 99, p. 253–296, 1990.

- [7] « [INERIS DRC-03-46822-FLg/JL-03.0693]. - Recherche... - Google Scholar ». [En ligne]. Disponible sur: <https://scholar.google.fr>.
- [8] P. Arnaud, *Chimie organique: cours*. Dunod, 1997.
- [9] M. Takács, J. J. Alberts, et P. K. Egeberg, « Characterization of natural organic matter from eight Norwegian surface waters: proton and copper binding », *Environ. Int.*, vol. 25, n° 2-3, p. 315–323, 1999.
- [10] J. Buffle et R. A. Chalmers, « Complexation reactions in aquatic systems », 1988.
- [11] B. Sulzberger, H. Laubscher, et G. Karametaxas, « Photoredox reactions at the surface of iron (III)(hydr) oxides », *Aquat. Surf. Photochem. Lewis Publ. Boca Raton*, p. 53–74, 1994.
- [12] J. H. Martin, R. M. Gordon, et S. E. Fitzwater, « Iron in Antarctic waters », *Nature*, vol. 345, n° 6271, p. 156, 1990.
- [13] M. H. Conklin et M. R. Hoffmann, « Metal ion-sulfur (IV) chemistry. 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron (III)-sulfur (IV) complexes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, n° 8, p. 899–907, 1988.
- [14] V. Balzani et V. Carassiti, « Photochemistry of Coordination Compounds. », 1970.
- [15] A. G. Desai et R. M. Milburn, « Iron (III)-phenol complexes. IV. Further thermodynamic studies of iron (III)-phenolate and proton-phenolate associations », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 91, n° 8, p. 1958–1961, 1969.
- [16] C. H. Langford et J. H. Carey, « The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron (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.
- [17] I. J. Buerge et S. J. Hug, « Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 5, p. 1426–1432, 1997.
- [18] C. M. Flynn Jr, « Hydrolysis of inorganic iron (III) salts », *Chem. Rev.*, vol. 84, n° 1, p. 31–41, 1984.
- [19] E. M. Perdue, E. T. Gjessing, et W. Glaze, « Organic acids in aquatic ecosystems », in *Dahlem Workshop on Organic Acids in Aquatic Ecosystems (1989: Berlin, Germany)*, 1990.
- [20] B. P. Karadakov et D. I. Venkova, « The complexes of bismuth (III) and nitrilotriacetic acid », *Talanta*, vol. 17, n° 9, p. 878–883, 1970.
- [21] H. Ogino, T. Nagata, et K. Ogino, « Redox potentials and related thermodynamic parameters of (diaminopolycarboxylato) metal (III/II) redox couples », *Inorg. Chem.*, vol. 28, n° 19, p. 3656–3659, 1989.
- [22] R. M. Milburn, « A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. III. Heats and entropies of hydrolysis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, n° 3, p. 537–540, 1957.
- [23] C. F. Timberlake, « 975. Iron–malate and iron–citrate complexes », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 5078–5085, 1964.
- [24] D. L. Jones, « Organic acids in the rhizosphere—a critical review », *Plant Soil*, vol. 205, n° 1, p. 25–44, 1998.
- [25] H. B. Abrahamson, A. B. Rezvani, et J. G. Brushmiller, « Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 226, n° 1-2, p. 117–127, 1994.
- [26] 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.
- [27] E. M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 1985.

- [28] 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.
- [29] S. F. Guiang III, S. V. Krupa, et G. C. Pratt, « Measurements of S (IV) and organic anions in Minnesota rain », *Atmospheric Environ.* 1967, vol. 18, n° 8, p. 1677–1682, 1984.
- [30] 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.
- [31] R. Sempéré 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.
- [32] 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.
- [33] A. Limbeck et H. Puxbaum, « Organic acids in continental background aerosols », *Atmos. Environ.*, vol. 33, n° 12, p. 1847–1852, 1999.
- [34] 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.
- [35] D. Grosjean, « Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 12, p. 1506–1514, 1989.
- [36] 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.
- [37] R. W. Talbot, K. M. Beecher, R. C. Harriss, et W. R. Cofer, « 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.
- [38] 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.
- [39] B. A. Dekkiche, N. Seraghni, N. Debbache, I. Ghoul, et T. Sehili, « Effect of Natural and Artificial Light on Fe (III) Organic Complexes Photolysis: Case of Fe (III)-Malonate and Fe (III)-Malate », *Int. J. Chem. React. Eng.*
- [40] 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.
- [41] V. Salvadó, X. Ribas, V. Zelano, G. Ostacoli, et M. Valiente, « The chemistry of iron in biosystems—III. Complex formation between FeIII and malonic acid in aqueous solutions », *Polyhedron*, vol. 8, n° 6, p. 813–818, 1989.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] G. Subramanian et G. Madras, « Introducing saccharic acid as an efficient iron chelate to enhance photo-Fenton degradation of organic contaminants », *Water Res.*, vol. 104, p. 168–177, 2016.
- [45] J. G. Velasco, J. Ortega, et J. Sancho, « On the composition and stability of some D (+) saccharic acid complexes », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 38, n° 4, p. 889–895, 1976.

- [46] C. Zhang *et al.*, « Degradation of atrazine photoinduced by Fe (III)–pyruvate complexes in the aqueous solution », *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, n° 1-3, p. 772–779, 2009.
- [47] L. Wang *et al.*, « Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, n° 7, p. 1059–1065, 2009.
- [48] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, et R. Andreozzi, « Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, p. 358–371, 2017.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] A. J. Francis et C. J. Dodge, « Influence of complex structure on the biodegradation of iron-citrate complexes », *Appl. Env. Microbiol.*, vol. 59, n° 1, p. 109–113, 1993.
- [52] J. Strouse, S. W. Layten, et C. E. Strouse, « Structural studies of transition metal complexes of triionized and tetraionized citrate. Models for the coordination of the citrate ion to transition metal ions in solution and at the active site of aconitase », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, n° 2, p. 562–572, 1977.
- [53] R. E. Hamm, C. M. Shull Jr, et D. M. Grant, « Citrate complexes with iron (II) and iron (III) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, n° 8, p. 2111–2114, 1954.
- [54] A. E. Martell et R. M. Smith, « Critical stability constants: amino acids. Vol. 1 », *NY Springer*, 1974.
- [55] M. Bobtelsky et J. Jordan, « The structure and behavior of ferric tartrate and citrate complexes in dilute solutions1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, n° 10, p. 2286–2290, 1947.
- [56] O. E. Lanford et J. R. Quinan, « A spectrophotometric study of the reaction of ferric iron and citric acid », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, n° 9, p. 2900–2903, 1948.
- [57] P. Job, « Formation and stability of inorganic complexes in solution », 1928.
- [58] R. C. Warner et I. Weber, « The Cupric and Ferric Citrate Complexes1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n° 20, p. 5086–5094, 1953.
- [59] L.-C. Königsberger, E. Königsberger, P. M. May, et G. T. Hefter, « Complexation of iron (III) and iron (II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma », *J. Inorg. Biochem.*, vol. 78, n° 3, p. 175–184, 2000.
- [60] N. Quici, M. E. Morgada, R. T. Gettar, M. Bolte, et M. I. Litter, « Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe (III) and H₂O₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 71, n° 3-4, p. 117–124, 2007.
- [61] T. B. Field, J. L. McCourt, et W. A. E. McBryde, « Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution », *Can. J. Chem.*, vol. 52, n° 17, p. 3119–3124, 1974.
- [62] D. Nansheng, W. Feng, L. Fan, et X. Mei, « Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 36, n° 15, p. 3101–3112, 1998.
- [63] W. Stumm et J. J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, vol. 1022. Wiley, New York Chichester, 1996.
- [64] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, et E. Oliveros, « Photochemistry of Fe (III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 307, p. 9–15, 2015.

- [65] S. L. Andrianirinaharivelo, J.-F. Pilichowski, et M. Bolte, « Nitritotriacetic acid transformation photo-induced by complexation with iron (III) in aqueous solution », *Transit. Met. Chem.*, vol. 18, n° 1, p. 37–41, 1993.
- [66] S. L. ANDRIANIRINAHARIVELO, « Phototransformation des acides aminopolycarboxyliques induite par complexation avec le fer (iii) et le cuivre (ii) en solution aqueuse », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 1992.
- [67] H. Ogino, T. Nagata, et K. Ogino, « Redox potentials and related thermodynamic parameters of (diaminopolycarboxylato) metal (III/II) redox couples », *Inorg. Chem.*, vol. 28, n° 19, p. 3656–3659, 1989.
- [68] R. L. Gustafson et A. E. Martell, « Hydrolytic Tendencies of Ferric Chelates¹ », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, n° 3, p. 576–582, 1963.
- [69] D. D. Perrin, « 633. The stability of complexes of ferric ion and amino-acids », *J. Chem. Soc. Resumed*, p. 3125–3128, 1958.
- [70] P. Vukosav et M. Mlakar, « Speciation of biochemically important iron complexes with amino acids: L-aspartic acid and L-aspartic acid-glycine mixture », *Electrochimica Acta*, vol. 139, p. 29–35, 2014.
- [71] A. Marion, M. Brigante, et G. Mailhot, « A new source of ammonia and carboxylic acids in cloud water: The first evidence of photochemical process involving an iron-amino acid complex », *Atmos. Environ.*, vol. 195, p. 179–186, 2018.
- [72] M. M. Rakhimova, T. M. Nurmatov, N. Z. Yusupov, D. A. Davlatshoeva, M. A. Ismailova, et A. Ismatov, « Iron aspartate complexes and model processes of their formation », *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 39, n° 10, p. 746–750, 2013.
- [73] C. K. Schmidt, M. Fleig, F. Sacher, et H.-J. Brauch, « Occurrence of aminopolycarboxylates in the aquatic environment of Germany », *Environ. Pollut.*, vol. 131, n° 1, p. 107–124, 2004.
- [74] J. L. Means, T. Kucak, et D. A. Crerar, « Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications », *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.*, vol. 1, n° 1, p. 45–60, 1980.
- [75] B. Nowack, « Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 19, p. 4009–4016, 2002.
- [76] 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.
- [77] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », PhD Thesis, 2005.
- [78] C. Zhang, « Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions », PhD Thesis, 2009.
- [79] 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.
- [80] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquié, M.-T. Maurette, E. Oliveros, et F. S. G. Einschlag, « Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, n° 3-4, p. 171–179, 2010.
- [81] D. A. Nichela *et al.*, « Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170, p. 312–321, 2015.

- [82] E. Matthus, N. T. De Oude, M. Bolte, et J. Lemaire, « Photodegradation of ferric ethylenediaminetetra (methylenephosphonic acid)(EDTMP) in aqueous solution », *Water Res.*, vol. 23, n° 7, p. 845–851, 1989.
- [83] Y.-S. Liu, G.-G. Ying, A. Shareef, et R. S. Kookana, « Photodegradation of three benzotriazoles induced by four FeIII–carboxylate complexes in water under ultraviolet irradiation », *Environ. Chem.*, vol. 10, n° 2, p. 135–143, 2013.
- [84] L. Luo *et al.*, « Synergistic effects of persistent free radicals and visible radiation on peroxymonosulfate activation by ferric citrate for the decomposition of organic contaminants », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, p. 404–411, 2017.
- [85] C. Ruales-Lonfat, J. F. Barona, A. Sienkiewicz, J. Vélez, L. N. Benítez, et C. Pulgarín, « Bacterial inactivation with iron citrate complex: a new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, p. 379–390, 2016.
- [86] P. A. Soares, M. Batalha, S. M. G. U. Souza, R. A. Boaventura, et V. J. Vilar, « Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater », *J. Environ. Manage.*, vol. 152, p. 120–131, 2015.
- [87] W. Wei, C. Yu, Q. Zhao, X. Qian, G. Li, et Y. Wan, « Synergy effect in photodegradation of contaminants from water using ordered mesoporous carbon-based titania catalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, p. 151–161, 2014.
- [88] G. Lente et I. Fábián, « A simple test to confirm the ligand substitution reactions of the hydrolytic iron (III) dimer », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 73, n° 1, p. 117–125, 2001.
- [89] Y. Zuo et J. Hoigne, « Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 5, p. 1014–1022, 1992.
- [90] M. E. Balmer et B. Sulzberger, « Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 14, p. 2418–2424, 1999.
- [91] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, et Y. Zhao, « Photocatalytic reaction by Fe (III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 197, n° 2-3, p. 382–388, 2008.
- [92] D. Zhou, F. Wu, et N. Deng, « Fe (III)–oxalate complexes induced photooxidation of diethylstilbestrol in water », *Chemosphere*, vol. 57, n° 4, p. 283–291, 2004.
- [93] D. Zhou, F. Wu, N. Deng, et W. Xiang, « Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts », *Water Res.*, vol. 38, n° 19, p. 4107–4116, 2004.
- [94] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, et S. R. Cater, « Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water », *Water Res.*, vol. 31, n° 4, p. 787–798, 1997.
- [95] W. Feng et D. Nansheng, « Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview », *Chemosphere*, vol. 41, n° 8, p. 1137–1147, 2000.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] 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.

- [99] 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.
- [100] E. Mentasti, « Equilibriums and kinetics of the complex formation between iron (III) and alpha.-hydroxycarboxylic acids », *Inorg. Chem.*, vol. 18, n° 6, p. 1512–1515, 1979.
- [101] A. Mellouki et Y. Mu, « On the atmospheric degradation of pyruvic acid in the gas phase », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 157, n° 2-3, p. 295–300, 2003.
- [102] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [103] K. Sehested, E. Bjergbakke, O. L. Rasmussen, et H. Fricke, « Reactions of H₂O₃ in the Pulse-Irradiated Fe (II)–O₂ System », *J. Chem. Phys.*, vol. 51, n° 8, p. 3159–3166, 1969.
- [104] C. Weller, S. Horn, et H. Herrmann, « Effects of Fe (III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron (III)-oxalato complex photolysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 255, p. 41–49, 2013.
- [105] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, et M. A. Rodgers, « Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 21, p. 5347–5352, 1986.
- [106] J. Jeong et J. Yoon, « pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system », *Water Res.*, vol. 39, n° 13, p. 2893–2900, 2005.
- [107] T. J. Hardwick, « The rate constant of the reaction between ferrous ions and hydrogen peroxide in acid solution », *Can. J. Chem.*, vol. 35, n° 5, p. 428–436, 1957.
- [108] X. Feng, Z. Wang, Y. Chen, T. Tao, F. Wu, et Y. Zuo, « Effect of Fe (III)/citrate concentrations and ratio on the photoproduction of hydroxyl radicals: application on the degradation of diphenhydramine », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 20, p. 7007–7012, 2012.
- [109] C. J. Miles et P. L. Brezonik, « Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 9, p. 1089–1095, 1981.
- [110] B. Morgan et O. Lahav, « The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe (II) oxidation by O₂ in aqueous solution—basic principles and a simple heuristic description », *Chemosphere*, vol. 68, n° 11, p. 2080–2084, 2007.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] Y. Zhang, N. Klamerth, P. Chelme-Ayala, et M. Gamal El-Din, « Comparison of Nitrilotriacetic Acid and [S, S]-Ethylenediamine-N, N'-disuccinic Acid in UV–Fenton for the Treatment of Oil Sands Process-Affected Water at Natural pH », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n° 19, p. 10535–10544, 2016.
- [114] Y. Wu, M. Passananti, M. Brigante, W. Dong, et G. Mailhot, « Fe (III)–EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, n° 21, p. 12154–12162, 2014.
- [115] J. Li, G. Mailhot, F. Wu, et N. Deng, « Photochemical efficiency of Fe (III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 212, n° 1, p. 1–7, 2010.

- [116] J. L. Wang et L. J. Xu, « Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 3, p. 251–325, 2012.
- [117] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios, et D. Mantzavinos, « Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D », *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environ. Clean Technol.*, vol. 83, n° 6, p. 769–776, 2008.
- [118] J. J. Pignatello, E. Oliveros, et A. MacKay, « Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 1, p. 1–84, 2006.
- [119] M. Tokumura, R. Morito, R. Hatayama, et Y. Kawase, « Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: dynamic change of hydroxyl radical concentration », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, n° 3-4, p. 565–576, 2011.
- [120] A. Babuponnusami et K. Muthukumar, « A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 1, p. 557–572, 2014.
- [121] V. Kavitha et K. Palanivelu, « The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol », *Chemosphere*, vol. 55, n° 9, p. 1235–1243, 2004.
- [122] M. A. Oturan, M. Pimentel, N. Oturan, et I. Sirés, « Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, p. 173–182, 2008.
- [123] A. Wang, Y.-Y. Li, et A. L. Estrada, « Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, n° 3-4, p. 378–386, 2011.
- [124] C. Y. Kwan et W. Chu, « The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid », *Chemosphere*, vol. 67, n° 8, p. 1601–1611, 2007.
- [125] I. N. Dias *et al.*, « Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: a case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions », *Chem. Eng. J.*, vol. 247, p. 302–313, 2014.
- [126] 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.
- [127] T. Zhou, T.-T. Lim, et X. Wu, « Sonophotolytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands », *Water Res.*, vol. 45, n° 9, p. 2915–2924, 2011.
- [128] I. P. Pozdnyakov *et al.*, « Photophysics of Fe (III)–tartrate and Fe (III)–citrate complexes in aqueous solutions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 530, p. 45–48, 2012.
- [129] Y. Baba, T. Yatagai, T. Harada, et Y. Kawase, « Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling », *Chem. Eng. J.*, vol. 277, p. 229–241, 2015.
- [130] N. Brand, G. Mailhot, et M. Bolte, « Degradation photoinduced by Fe (III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 18, p. 2715–2720, 1998.
- [131] 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.

- [132] 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.
- [133] X. Feng *et al.*, « Photodegradation of parabens by Fe (III)-citrate complexes at circumneutral pH: matrix effect and reaction mechanism », *Sci. Total Environ.*, vol. 472, p. 130–136, 2014.
- [134] 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.
- [135] 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, p. 5–12, 2001.
- [136] E. Bergogne-Bérézin et P. Dellamonica, *Antibiothérapie en pratique clinique*. (DEPRECIATED), 1999.
- [137] 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, Paris Est, 2010.
- [138] C. Coetsier, « Approche intégrée de la gestion environnementale Des produits pharmaceutiques dans des rejets de Stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur: occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination », PhD Thesis, 2009.
- [139] M. Nacera et B. Brahim, « Consommation de médicaments et maîtrise des dépenses de santé en Algérie ».
- [140] O. Mehenni, « Médicaments: un chiffre d'affaires de 3,8 milliards de dollars en Algérie », *Algerie Eco*, 20-juin-2018. .
- [141] 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.
- [142] L. F. D. Zambrano, « THÈSEE », PhD Thesis, Université de Montpellier, 2009.
- [143] O. Bazard, « Les médicaments dans les eaux: présence et impact écotoxicologique. Exemple de trois molécules: ibuprofène, carbamazépine et ethinyl-estradiol », PhD Thesis, UHP-Université Henri Poincaré, 2011.
- [144] C. G. Daughton et T. A. Ternes, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? », *Environ. Health Perspect.*, vol. 107, n° suppl 6, p. 907–938, 1999.
- [145] W. Chen, J. Xu, S. Lu, W. Jiao, L. Wu, et A. C. Chang, « Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation », *Chemosphere*, vol. 93, n° 10, p. 2621–2630, 2013.
- [146] Y.-Y. Yang, I. A. Rodriguez-Jorquera, M. McGuire, et G. S. Toor, « Contaminants in the urban environment: microplastics », *UFIFAS Ext.*, 2015.
- [147] J. Fick, H. Söderström, R. H. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, et D. J. Larsson, « Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28, n° 12, p. 2522–2527, 2009.
- [148] A. Nikolaou, S. Meric, et D. Fatta, « Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, n° 4, p. 1225–1234, 2007.
- [149] M. La Farre, S. Pérez, L. Kantiani, et D. Barceló, « Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 27, n° 11, p. 991–1007, 2008.
- [150] S. Fekadu, E. Alemayehu, R. Dewil, et B. Van der Bruggen, « Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge », *Sci. Total Environ.*, 2018.

- [151] Y. Zhang, S.-U. Geißen, et C. Gal, « Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies », *Chemosphere*, vol. 73, n° 8, p. 1151–1161, 2008.
- [152] 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.
- [153] R. J. Sawchuk, J. A. Maloney, L. L. Cartier, R. J. Rackley, K. K. Chan, et H. S. Lau, « Analysis of diclofenac and four of its metabolites in human urine by HPLC », *Pharm. Res.*, vol. 12, n° 5, p. 756–762, 1995.
- [154] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, et M. Spiteller, « Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents », *Sci. Total Environ.*, vol. 405, n° 1-3, p. 310–316, 2008.
- [155] U. Jux, R. M. Baginski, H.-G. Arnold, M. Krönke, et P. N. Seng, « Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings », *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 205, n° 5, p. 393–398, 2002.
- [156] W. C. Li, « Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil », *Environ. Pollut.*, vol. 187, p. 193–201, 2014.
- [157] Y. Luo *et al.*, « A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment », *Sci. Total Environ.*, vol. 473, p. 619–641, 2014.
- [158] 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.
- [159] J. Garric et B. Ferrari, « Pharmaceuticals in aquatic ecosystems. Levels of exposure and biological effects: A review », *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.*, vol. 18, n° 3, p. 307–330, 2005.
- [160] K. Fent, A. A. Weston, et D. Caminada, « Ecotoxicology of human pharmaceuticals *Aquat Toxicol* 76: 122–159 », *Find This Artic. Online*, 2006.
- [161] M. Paje, U. Kuhlicke, M. Winkler, et T. Neu, « Inhibition of lotic biofilms by diclofenac », *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 59, n° 4-5, p. 488–492, 2002.
- [162] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H.-R. Köhler, et J. Schwaiger, « Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) », *Aquat. Toxicol.*, vol. 68, n° 2, p. 151–166, 2004.
- [163] B. Ferrari, N. Paxeus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric, « Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, n° 3, p. 359–370, 2003.
- [164] A. V. Hallare, H.-R. Köhler, et R. Triebkorn, « Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO », *Chemosphere*, vol. 56, n° 7, p. 659–666, 2004.
- [165] M. E. DeLorenzo et J. Fleming, « Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta* », *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 54, n° 2, p. 203–210, 2008.
- [166] R. B. Lipton, W. F. Stewart, R. E. Ryan, J. Saper, S. Silberstein, et F. Sheftell, « Efficacy and safety of acetaminophen, aspirin, and caffeine in alleviating migraine headache pain: three double-blind, randomized, placebo-controlled trials », *Arch. Neurol.*, vol. 55, n° 2, p. 210–217, 1998.
- [167] N. Ritu, S. Asheesh, et B. Dinesh, « Aspirin: An Overview of Randomized Controlled Trials. », *Int. J. Res. Pharm. Sci.*, vol. 2, n° 1, 2012.

- [168] M. Rowland, S. Riegelman, P. A. Harris, et S. D. Sholkoff, « Absorption Kinetics of Aspirin in Man follow Oral Administration of an Aqueous Solution », *J. Pharm. Sci.*, vol. 61, n° 3, p. 379–385, 1972.
- [169] M. Morikawa, M. INOUE, M. TSUBOI, et M. SUGIURA, « Studies on aspirin esterase of human serum », *Jpn. J. Pharmacol.*, vol. 29, n° 4, p. 581–586, 1979.
- [170] F. M. Williams, « Clinical significance of esterases in man », *Clin. Pharmacokinet.*, vol. 10, n° 5, p. 392–403, 1985.
- [171] P. Grešner, M. Dolník, I. Waczulíková, M. Bryszewska, L. Šikurová, et C. Watala, « Increased blood plasma hydrolysis of acetylsalicylic acid in type 2 diabetic patients: a role of plasma esterases », *Biochim. Biophys. Acta BBA-Gen. Subj.*, vol. 1760, n° 2, p. 207–215, 2006.
- [172] A. J. Hutt, J. Caldwell, et R. L. Smith, « The metabolism of aspirin in man: a population study », *Xenobiotica*, vol. 16, n° 3, p. 239–249, 1986.
- [173] L. Campbell, H. K. Wilson, A. M. Samuel, et D. Gompertz, « Interactions of m-xylene and aspirin metabolism in man. », *Occup. Environ. Med.*, vol. 45, n° 2, p. 127–132, 1988.
- [174] D. K. Patel, A. Ogunbona, L. J. Notarianni, et P. N. Bennett, « Depletion of plasma glycine and effect of glycine by mouth on salicylate metabolism during aspirin overdose », *Hum. Exp. Toxicol.*, vol. 9, n° 6, p. 389–395, 1990.
- [175] T. A. Ternes, « Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers », *Water Res.*, vol. 32, n° 11, p. 3245–3260, 1998.
- [176] S. Wiegel *et al.*, « Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries », *Chemosphere*, vol. 57, n° 2, p. 107–126, 2004.
- [177] Z. Moldovan, « Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania », *Chemosphere*, vol. 64, n° 11, p. 1808–1817, 2006.
- [178] M. J. H. Smith et P. K. Smith, « salicylates; a critical bibliographical review », 1966.
- [179] M. Clevers, « Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 59, n° 3, p. 309–315, 2004.
- [180] C. R. Marques, N. Abrantes, et F. Gonçalves, « Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid », *Environ. Toxicol. Int. J.*, vol. 19, n° 5, p. 518–526, 2004.
- [181] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, P. Picard, et R. Y. Surampalli, « Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine », *Sci. Total Environ.*, vol. 470, p. 58–75, 2014.
- [182] H. Breton, M. Cociglio, F. Bressolle, H. Peyriere, J. P. Blayac, et D. Hillaire-Buys, « Liquid chromatography–electrospray mass spectrometry determination of carbamazepine, oxcarbazepine and eight of their metabolites in human plasma », *J. Chromatogr. B*, vol. 828, n° 1-2, p. 80–90, 2005.
- [183] A. Togola et H. Budzinski, « Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples », *J. Chromatogr. A*, vol. 1177, n° 1, p. 150–158, 2008.
- [184] H. Fenet *et al.*, « Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia », *Chemosphere*, vol. 88, n° 1, p. 49–54, 2012.
- [185] R. Andreatti, R. Marotta, G. Pinto, et A. Pollio, « Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity », *Water Res.*, vol. 36, n° 11, p. 2869–2877, 2002.
- [186] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, et J. Park, « Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea », *Environ. Int.*, vol. 33, n° 3, p. 370–375, 2007.

- [187] M. Cleuvers, « Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects », *Toxicol. Lett.*, vol. 142, n° 3, p. 185–194, 2003.
- [188] F. Gagné, E. Bérubé, M. Fournier, et C. Blaise, « Inflammatory properties of municipal effluents to *Elliptio complanata* mussels—lack of effects from anti-inflammatory drugs », *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.*, vol. 141, n° 4, p. 332–337, 2005.
- [189] E. Lember, K. Pachel, et E. Loigu, « Adsorption of Diclofenac, Sulfamethoxazole and Levofloxacin with Powdered Activated Carbon », in *Environmental Engineering. Proceedings of the International Conference on Environmental Engineering. ICEE*, 2017, vol. 10, p. 1–7.
- [190] B. N. Bhadra, P. W. Seo, et S. H. Jung, « Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 301, p. 27–34, 2016.
- [191] S. Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, et W. Jodeh, « Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC) », *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 20, n° 1, p. 32–38, 2016.
- [192] H. T. Teo, W. R. Siah, et L. Yuliati, « Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, p. 591–598, 2016.
- [193] K. Mphahlele, M. S. Onyango, et S. D. Mhlanga, « Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ β -cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 4, p. 2619–2630, 2015.
- [194] M. Naghdi *et al.*, « Pine-wood derived nanobiochar for removal of carbamazepine from aqueous media: Adsorption behavior and influential parameters », *Arab. J. Chem.*, 2017.
- [195] M.-H. To, P. Hadi, C.-W. Hui, C. S. K. Lin, et G. McKay, « Mechanistic study of atenolol, acebutolol and carbamazepine adsorption on waste biomass derived activated carbon », *J. Mol. Liq.*, vol. 241, p. 386–398, 2017.
- [196] K. H. H. Aziz *et al.*, « Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma », *Chem. Eng. J.*, vol. 313, p. 1033–1041, 2017.
- [197] H. Dong, Z. Qiang, X. Yuan, et A. Luo, « Effects of bromide and iodide on the chlorination of diclofenac: Accelerated chlorination and enhanced formation of disinfection by-products », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 193, p. 415–420, 2018.
- [198] N. Nakada *et al.*, « Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant », *Water Res.*, vol. 41, n° 19, p. 4373–4382, 2007.
- [199] T. A. Ternes *et al.*, « Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? », *Water Res.*, vol. 37, n° 8, p. 1976–1982, 2003.
- [200] C. Gagnon, A. Lajeunesse, P. Cejka, F. Gagne, et R. Hausler, « Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes », *Ozone Sci. Eng.*, vol. 30, n° 5, p. 387–392, 2008.
- [201] Y. Han *et al.*, « Chlorination, chloramination and ozonation of carbamazepine enhance cytotoxicity and genotoxicity: Multi-endpoint evaluation and identification of its genotoxic transformation products », *J. Hazard. Mater.*, vol. 342, p. 679–688, 2018.
- [202] V. S. Bessa, I. S. Moreira, M. E. Tiritan, et P. M. L. Castro, « Enrichment of bacterial strains for the biodegradation of diclofenac and carbamazepine from activated sludge », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 120, p. 135–142, 2017.
- [203] S. Poirier-Larabie, P. A. Segura, et C. Gagnon, « Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions », *Sci. Total Environ.*, vol. 557, p. 257–267, 2016.

- [204] G. R. Boyd, H. Reemtsma, D. A. Grimm, et S. Mitra, « Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada », *Sci. Total Environ.*, vol. 311, n° 1-3, p. 135–149, 2003.
- [205] M. L. Richardson et J. M. Bowron, « The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment », *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 37, n° 1, p. 1–12, 1985.
- [206] J.-Q. Xiong *et al.*, « Biodegradation of carbamazepine using freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Scenedesmus obliquus* and the determination of its metabolic fate », *Bioresour. Technol.*, vol. 205, p. 183–190, 2016.
- [207] W. H. Glaze, J.-W. Kang, et D. H. Chapin, « The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation », 1987.
- [208] C. Zwiener et F. H. Frimmel, « Oxidative treatment of pharmaceuticals in water », *Water Res.*, vol. 34, n° 6, p. 1881–1885, 2000.
- [209] J. Radjenovic, M. Petrovic, et D. Barceló, « Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, n° 4, p. 1365–1377, 2007.
- [210] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.
- [211] L. R. Karam, D. S. Bergtold, et M. G. Simic, « Biomarkers of OH radical damage in vivo », *Free Radic. Res. Commun.*, vol. 12, n° 1, p. 11–16, 1991.
- [212] J. J. Rook, « Formation of haloforms during chlorination of natural waters », *Water Treat Exam*, vol. 23, p. 234–243, 1974.
- [213] 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.
- [214] S.-P. Sun, X. Zeng, et A. T. Lemley, « Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation by a modified Fenton-like reaction with ferric-nitrilotriacetate complexes », *J. Hazard. Mater.*, vol. 252, p. 155–165, 2013.

Chapitre II

- [1] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, et R. Schmidt, « Chemical actinometry (IUPAC technical report) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, n° 12, p. 2105–2146, 2004.
- [2] R. G. Zepp et D. M. Cline, « Rates of direct photolysis in aquatic environment », *Environmental Science & Technology*, vol. 11, n° 4, p. 359–366, 1977.
- [3] Y. Zuo, « Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, n° 15, p. 3123–3130, 1995.
- [4] G. Eisenberg, « Colorimetric determination of hydrogen peroxide », *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 15, n° 5, p. 327–328, 1943.
- [5] J. E. Frew, P. Jones, et G. Scholes, « Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution », *Analytica Chimica Acta*, vol. 155, p. 139–150, 1983.
- [6] X. Liu, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp », *Environmental science & technology*, vol. 38, n° 1, p. 296–299, 2004.
- [7] 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 », *Environmental science & technology*, vol. 26, n° 2, p. 262–265, 1992.
- [8] B. C. Faust et J. M. Allen, « Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters », *Environmental science & technology*, vol. 27, n° 6, p. 1221–1224, 1993.
- [9] J. M. Joseph, R. Varghese, et C. T. Aravindakumar, « Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe (III)-hydroxy complex: a quantitative assessment », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 146, n° 1-2, p. 67–73, 2001.
- [10] 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 », *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 89, n° 1, p. 183–192, 2006.
- [11] O. Thomas et N. Mazas, « La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués », *Analisis*, vol. 14, n° 6, p. 300–02, 1986.

Chapitre III

- [1] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [2] V. Flotron, « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires », PhD Thesis, 2004.
- [3] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [4] A. J. Francis et C. J. Dodge, « Influence of complex structure on the biodegradation of iron-citrate complexes », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 59, n° 1, p. 109–113, 1993.
- [5] S. Kavlak, H. Kaplan Can, et A. Güner, « Interaction of poly (maleic anhydride-alt-acrylic acid) with transition metal cations, Ni²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺: A study by UV–Vis spectroscopy and viscosimetry », *Journal of applied polymer science*, vol. 92, n° 4, p. 2698–2705, 2004.
- [6] M. L. Hamlaoui, K. Vlassenko, et D. Messadi, « Stability constants of complexes of some transition metals with the unsaturated heteropolyanion [P 2 W 17 O 61] 10 », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Serie 2*, vol. 311, n° 7, p. 795–798, 1990.
- [7] L.-C. Königsberger, E. Königsberger, P. M. May, et G. T. Hefter, « Complexation of iron (III) and iron (II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma », *Journal of inorganic biochemistry*, vol. 78, n° 3, p. 175–184, 2000.
- [8] R. E. Hamm, C. M. Shull Jr, et D. M. Grant, « Citrate complexes with iron (II) and iron (III) », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, n° 8, p. 2111–2114, 1954.
- [9] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », PhD Thesis, 2005.
- [10] J. P. Gustafsson, « Visual MINTEQ 3.1 », *Department of land and water resources engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm*, 2012.
- [11] X. Liu, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp », *Environmental science & technology*, vol. 38, n° 1, p. 296–299, 2004.
- [12] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, P. Picard, et R. Y. Surampalli, « Carbamazepine in municipal wastewater and wastewater sludge: ultrafast quantification by laser diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization coupled with tandem mass spectrometry », *Talanta*, vol. 99, p. 247–255, 2012.

- [13] M. Carballa, G. Fink, F. Omil, J. M. Lema, et T. Ternes, « Determination of the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge », *Water research*, vol. 42, n° 1-2, p. 287–295, 2008.
- [14] S. Miralles-Cuevas, A. Arqués, M. I. Maldonado, J. A. Sánchez-Pérez, et S. M. Rodríguez, « Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants », *Chemical engineering journal*, vol. 224, p. 89–95, 2013.
- [15] 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 », *Chemical Engineering Journal*, vol. 256, p. 448–457, 2014.

Chapitre IV

- [1] O. Abida, « Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique », PhD Thesis, 2005.
- [2] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale », *Catalysis Today*, vol. 101, n° 3-4, p. 219–226, 2005.
- [3] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution) », *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.
- [4] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [5] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution », Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [6] M. Kolář, « Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems », PhD Thesis, 2008.
- [7] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W. J. Cooper, et W. Song, « Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments », *Water research*, vol. 47, n° 5, p. 1909–1918, 2013.
- [8] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway », *Environmental science & technology*, vol. 39, n° 21, p. 8300–8306, 2005.
- [9] 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 », *Sciences & Technologie A*, n° 39, p. 125–130, 2014.
- [10] B. A. Dekkiche *et al.*, « Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe (III)/malonate », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 382, p. 111976, 2019.
- [11] W. Huang, « Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) », PhD Thesis, 2012.
- [12] H. Mechakra et T. Sehili, « Degradation d'un polluant organique (herbicide) photocatalysée par des matériaux inorganiques vierges et dopés par la lumière artificielle et solaire en solution aqueuse », PhD Thesis, 2016, Université des frères Mentouri Constantine.
- [13] T. B. Field, J. L. McCourt, et W. A. E. McBryde, « Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 52, n° 17, p. 3119–3124, 1974.

- [14] L. Wang, « Photodégradation de polluants organiques induite par des complexes Fe (III)-carboxylate en solutions aqueuses », PhD Thesis, 2008.
- [15] C. Zhang, L. Wang, F. Wu, et N. Deng, « Quantitation of Hydroxyl Radicals from Photolysis of Fe (III)-Citrate Complexes in Aerobic Water (5 pp) », *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 13, n° 3, p. 156–160, 2006.
- [16] M. M. Huber, S. Canonica, G.-Y. Park, et U. Von Gunten, « Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes », *Environmental science & technology*, vol. 37, n° 5, p. 1016–1024, 2003.
- [17] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [18] 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 », *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 5, n° 4, p. 395–402, 2006.
- [19] Y. Mameri et N. Debbache, « Comportements thermique et photochimique du paracétamol et de l’aspirine par la goethite en solution aqueuse en phase hétérogène », PhD Thesis, Université des freres Mentouri Constantine.
- [20] C. Martínez, M. I. Fernández, J. A. Santaballa, et J. Faria, « Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, n° 3-4, p. 563–571, 2011.
- [21] 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 », *Journal of hazardous materials*, vol. 252, p. 155–165, 2013.
- [22] L. Bo *et al.*, « Photocatalytic oxidation of trace carbamazepine in aqueous solution by visible-light-driven ZnIn₂S₄: performance and mechanism », *Journal of environmental management*, vol. 190, p. 259–265, 2017.
- [23] X. Gao, X. Zhang, Y. Wang, S. Peng, B. Yue, et C. Fan, « Photocatalytic degradation of carbamazepine using hierarchical BiOCl microspheres: some key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway », *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, p. 156–165, 2015.

Chapitre V

- [1] J. Ma et N. J. Graham, « Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation— influence of radical scavengers », *Water Research*, vol. 34, n° 15, p. 3822–3828, 2000.
- [2] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, et G. Papapolymerou, « Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes », *Desalination*, vol. 211, n° 1-3, p. 72–86, 2007.
- [3] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O⁻ in aqueous solution) », *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, n° 2, p. 513–886, 1988.
- [4] L. G. Devi, K. A. Raju, S. G. Kumar, et K. E. Rajashekar, « Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 42, n° 2, p. 341–349, 2011.

- [5] W. Yin *et al.*, « Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions », *Chemical Engineering Journal*, vol. 184, p. 198–204, 2012.
- [6] S. Merabet, « Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux brutes et distribuées du barrage réservoir de Beni Haroun », 2010.
- [7] E. M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [8] C. Coelho, « Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles », PhD Thesis, 2009.
- [9] G. Davies, E. A. Ghabbour, et C. Steelink, « Humic acids: Marvelous products of soil chemistry », *Journal of Chemical Education*, vol. 78, n° 12, p. 1609, 2001.
- [10] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, et R. Kretzschmar, « Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo–Oxfordian formation », *Applied geochemistry*, vol. 22, n° 7, p. 1537–1548, 2007.
- [11] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [12] 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 », *Journal of hazardous materials*, vol. 194, p. 202–208, 2011.
- [13] 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 », *Environmental technology*, vol. 39, n° 22, p. 2908–2915, 2018.
- [14] W. Stumm et J. J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, vol. 126. John Wiley & Sons, 2012.

Listes des communicaions scientifiques associées

ARTICLES SCIENTIFIQUES

1. **I. GHOUL**, N. DEBBACHE, B.A. DEKKICHE, N. SERAGHNI, T. SEHILI, Z. Marín, J.A. SANTABALLA, M. Canle, “Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 378, pp. 147-155, 2019. DOI : 10.1016/j.jphotochem.2019.04.018
2. B.A. DEKKICHE, N. DEBBACHE, **I. GHOUL**, N. SERAGHNI, T. SEHILI, Z. Marín, J.A. SANTABALLA, M. Canle, “Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe (III)/malonate“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 382, pp. 111976, 2019. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.111976
3. B.A. DEKKICHE, N. SERAGHNI, N. DEBBACHE, **I. GHOUL**, T. SEHILI, “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*, vol. 17, 2018.
4. N. SERAGHNI, **I. GHOUL**, I. LEMMIZE, A. REGUIG, N. DEBBACHE, T. SEHILI, “Use of oxalic acid as inducer in photocatalytic oxidation of cresol red in aqueous solution under natural and artificial light”, *Environmental technology*, vol. 39, pp. 2908-2915, 2017. DOI: 10.1080/09593330.2017.1369580
5. S. BELATTAR, N. DEBBACHE, **I. GHOUL**, T. SEHILI, A. Abdessemed, “Photodegradation of phenol red in the presence of oxyhydroxide of Fe (III)(Goethite) under artificial and a natural light”. *Water and environment journal*, vol. 32, pp. 358-365, 2018. DOI: 10.1111/wej.12333
6. M.E. BENACHERINE, N. DEBBACHE, **I. GHOUL**, Y. MAMERI, “Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation”. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, vol. 335, pp. 70-77, 2016. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.11.008

COMMUNICATIONS

1. I. GHOUL, N. SERAGHNI, B.A. DEKKICHE, N. DEBBACHE et T. SEHILI; Photochemical behaviour of Fe(III)Citrate complex on Aspirin degradation under natural and artificial light; *International Conference on waste treatment & valorization, ICWTV; November 26-27, 2019 Constantine, Algeria.*
2. I. GHOUL, B.A. DEKKICHE, N. SERAGHNI, N. DEBBACHE et T. SEHILI; Efficient removal of diclofenac by Fe(III)Citrate /UV/H₂O₂ system; *International Water Forum Conference; March 19-21, 2018 Hammamet, Tunisia.*
3. I. GHOUL, B.A. DEKKICHE, N. SERAGHNI, N. DEBBACHE et T. SEHILI; Dégénération du diclofenac par le système Fe(III)Citrate/ UV sous irradiation naturelle et simulée: influence des ions bicarbonate et es substances humiques; *The first International Congress on Biotechnologies for Sustainable Development (CIBSDD), October 24-25 2017 Boumerdes, Algeria.*
4. I. GHOUL, B.A. DEKKICHE, N. SERAGHNI et N. DEBBACHE; Réactivité des complexes organiques de fer(III) vis-à-vis de produits pharmaceutique en solution aqueuse en présence de lumière naturelle et simulée; *Congrès International sur les Energies Renouvelables et le Développement Durable (ERDD-2017), 25-26 Février 2017 Tabarka, Tunisie.*
5. I. GHOUL, B.A. DEKKICHE, N. DEBBACHE and M. Canle Lopez ; Photodegradation of Carbamazepine induced by Fe(III)Citrate complex in aqueous solution; *ISEAC-39 Environmental and Food Monitoring, July 19-22, 2016 Hamburg, Germany.*
6. I. GHOUL, B.A. DEKKICHE et N. DEBBACHE ; Dégénération d'un produit pharmaceutique photoinduite par les complexes organiques de fer (III) en solution aqueuse; *IX èmes Journées Internationales de Chimie (JIC 15) 8-9 Novembre 2015 Constantine, Algérie.*
7. I. GHOUL, S. AOUANE et N. DEBBACHE ; Photodegradation d'un produit pharmaceutique induite par le complexe Fe(III)Citrate en solution aqueuse ; *9ème Congrès International du GRURREE sur L'EAU, objectif 2025 : ressources, usage, solutions , Décembre 29-31, 2012, France*

Résumé

Ce travail est une contribution à la photodégradation de trois produits pharmaceutiques (PP) à savoir : le diclofénac (DCF), l'aspirine (ASP) et la carbamazépine (CBZ) induite par un complexe organique du Fe(III) (Fe(III)Cit) en solution aqueuse en phase homogène sous irradiation solaire et simulée.

Une première partie a été consacrée à la synthèse et la caractérisation du complexe Fe(III)Cit permettant de confirmer sa stabilité, sa stœchiométrie alors l'effet d'une irradiation lumineuse a mis en évidence sa photolyse qui a généré le radical HO•. Cette espèce oxydante a montré son efficacité dans l'élimination des PP.

Dans la seconde partie de ce travail, l'étude des mélanges PP-Fe(III)Cit en solution aqueuse a été entreprise en absence et présence de lumière. En effet, dans le noir les trois substrats n'ont montré aucune interaction vis-à-vis du complexe Fe(III)Cit en solution aqueuse quand le mélange vieillit à température ambiante. Sous irradiation lumineuse, la photodégradation des substrats induite par le complexe Fe(III)Cit, suivie par spectrophotométrie et par CLHP, montre une cinétique rapide au début de la réaction puis ralentie au cours de l'irradiation. Cette réaction semble être dépendante de plusieurs paramètres comme le pH, la concentration du substrat et du complexe. Le Fe(II) et le peroxyde d'hydrogène issus de la photolyse du complexe ont été quantifiés et mettent en exergue l'implication de la réaction de Fenton dans le processus d'oxydation des PP. L'étude mécanistique révèle que les radicaux hydroxyle sont impliqués dans le processus photocatalytique et ceci quelque soit le substrat utilisé. L'identification par LC-MS des intermédiaires réactionnels ont permis d'établir un mécanisme de dégradation pour chaque substrat. Le suivi de la minéralisation montre que la durée de vie des intermédiaires réactionnels est beaucoup plus étendue que le produit de départ. Pour activer le processus photocatalytique, l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le mélange DCF-Fe(III)Cit améliore nettement la vitesse de disparition du substrat.

Pour se rapprocher des conditions environnementales, l'effet de certains éléments présents naturellement dans l'écosystème aquatique tels que les substances humiques, le système calco-carbonique et les métaux examinés montre la nécessité de prendre en compte l'impact de ces éléments.

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

Mots Clés : Diclofénac ; Aspirine ; Carbamazépine ; Fe(III)Cit ; Fenton , photolyse.

Abstract

This work is a contribution to the photodegradation of three pharmaceutical compounds: diclofenac (DCF), aspirin (ASP) and carbamazepine (CBZ) induced by organic complex of Fe(III) (Fe(III)Cit) in homogeneous phase under simulated and sunlight.

A first part was devoted to the synthesis and characterization of Fe(III)Cit complex, which confirms its stability, its stoichiometry, while the effect of light irradiation revealed its photolysis, which generated the HO• radical. This oxidizing species has shown its effectiveness in the elimination of PP.

In the second part of the work, the study of PP-Fe(III)Cit mixtures in aqueous solution was undertaken in the absence and presence of light. Indeed, in the dark, the three substrates showed no interaction with Fe(III)Cit complex in aqueous solution when the mixture ages at room temperature.

Under irradiation, the photodegradation of substrates induced by Fe(III)Cit complex, followed by spectrophotometry and HPLC, shows rapid kinetics in the beginning of reaction and then slowed down during the irradiation. This reaction appears to be dependent on several parameters such as pH, substrate and complex concentration. The Fe(II) and the hydrogen peroxide resulting from the photolysis of the complex have been quantified and highlight the involvement of the Fenton reaction in the oxidation process of PP. The mechanistic study reveals that hydroxyl radicals are involved in the photocatalytic process and this whatever the substrate used.

The identification of the reaction intermediates by LC-MS made it possible to establish a degradation mechanism for each substrate. The following of the mineralization shows that the life of intermediates reaction is much greater than the starting product.

To activate the photocatalytic process, the addition of hydrogen peroxide in the mixture DCF-Fe(III)Cit improves significantly the rate of disappearance of the substrate.

To get closer to the environmental conditions, the effect of main elements present naturally in the aquatic ecosystem such as humic substances, bicarbonates and metals was examined and shows the need to take into account the impact of these elements.

In order to verify the feasibility of the photochemical process in the environment, the same systems were studied under solar irradiation. The results show that such systems operate with higher kinetics as those observed in artificial irradiations..

Key Words: Diclofenac; Aspirin; Carbamazépine; Fe(III)Cit ; Fenton ; Photolysis

ملخص

يساهم هذا العمل في التفكك الضوئي لثلاث منتجات صيدلانية (PP): ديكلوفيناك (DCF) ، الأسبرين (ASP) و كاربامازيبين (CBZ) بواسطة معقد عضوي للحديد الثلاثي (Fe(III)Cit) في محلول مائي متجانس تحت أشعة الشمس و أشعة مشابهة لها.

تم تكريس الجزء الأول لتحضير و تعيين خصائص المعقد العضوي للحديد الثلاثي Fe(III)Cit والذي يؤكد على ثباته ، وقياسه الكيميائي ، في حين كشف تأثير الإشعاع الضوئي عن تحليله الضوئي ، مما أدى إلى إنتاج جذور الهيدروكسيل HO •. وقد أظهرت هذه الأنواع المؤكسدة فعاليتها في القضاء على PP.

في الجزء الثاني من هذا العمل ، أجريت دراسة خلأط PP-Fe(III)Cit في محلول مائي في غياب الضوء ووجوده. في الظلام ، لم تُظهر المركبات الثلاثة أي تفاعل مع المعقد Fe(III)Cit في محلول مائي عندما يتقدم الخليط في درجة حرارة الغرفة.

تحت إشعاع الضوء ، أظهر التحلل الضوئي للركائز بواسطة Fe(III)Cit ، و الذي تم متابعته بواسطة spectrophotométrie و CLHP ، حركية سريعة في بداية التفاعل ثم تباطأ مع مرور الزمن. و يبدو أن هذا التفاعل يعتمد على العديد من العوامل مثل درجة الحموضة وتركيز الركيزة والمعقد.

و قد تم تقدير كمية الحديد (II) وكذا الماء الأكسجيني الناتج عن التحلل الضوئي للمعقد وتسلط الضوء على مشاركة تفاعل فنتون في عملية أكسدة PP.

من جهة أخرى كشفت الدراسة الآلية أن جذور الهيدروكسيل تتحكم في عملية التحفيز الضوئي وهذا مهما كانت الركيزة المستخدمة.

تحديد وسائط التفاعل بواسطة LC-MS جعل من الممكن إنشاء آلية تدهور لكل الركيزة.

متابعة التحلل بينت أن مدة حياة وسائط التفاعل أكثر بكثير من المركب الأولي .

لتنشيط عملية التحفيز الضوئي ، تم إضافة الماء الأكسجيني الى الخليط DCF-Fe (III)Cit و الذي أدى الى تحسين معدل اختفاء الركيزة بشكل كبير.

للاقتراب من الظروف البيئية، تمت دراسة تأثير بعض العناصر المتواجدة طبيعياً في النظام البيئي الإيكولوجي المائي مثل المركبات الذبالية البيكاربونات و المعادنو الذي يوضح الحاجة إلى مراعاة تأثير هذه العناصر.

من أجل تحقيق قابلية تنفيذ العملية في الطبيعة، تمت دراسة نفس الأنظمة تحت أشعة الشمس. أظهرت النتائج أن هذه الأنظمة تعمل بحركيات أكبر من الحركيات المحصل عليها عند التحفيز باستعمال أشعة اصطناعية.

الكلمات المفتاحية: ديكلوفيناك ؛ الأسبرين ؛ كاربامازيبين ؛ Fe (III) Cit ؛ التحلل الضوئي .