Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université FERHAT ABBAS Sétif -1-UFAS

MEMOIRE

Présenté à la faculté de **Technologie** Département de **Génie des Procédés** Pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

OPTION: Génie Chimique

Par:

Mr MANAA Zoubir

Thème

ELIMINATION DES COMPOSES PHARMACEUTIQUES PAR PHOTO-FENTON HETEROGENE (goethite et argile synthétique)

Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution

Soutenu le : 02/07/2015, devant un jury composé de :

Mr.F.Naamoune Professeur /U. SETIF-1 Président
Mr.S. Nacef Professeur /U. SETIF-1 Rapporteur

Mr.A. Bouguettoucha M.C.A /U. SETIF Examinateur

Mr.D. Chebli M.C.B /U. SETIF-1 Examinateur

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire de Génie Des Procédés et Environnement (LGPC) à l'Université de Sétif-1 sous la direction du Professeur NACEF Saci, Je saisis cette occasion pour le remercier vivement pour m'avoir acceptée dans son équipe.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à monsieur **CHEBLI Derradji**, pour son aide et son support jusqu'au dernier jour de ma thèse. Je le remercie également pour son suivi attentif, ses réflexions pertinentes et sa rigueur.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **NAAMOUN Farid** tout d'abord pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

J'assure ma profonde gratitude à Monsieur **BOUGUETTOUCHA Abd Allah**, Maître de conférences à l'Université de Sétif, à Monsieur **CHEBLI Derradji**, Maître de conférences à l'Université de Sétif, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Toute ma reconnaissance va à monsieur **REJACHETA** directeur de laboratoire de contrôle de qualité et de répression de fraude de Sétif, sans oublier mes collègues de laboratoire qui m'ont apporté leur aide et ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les personnels de laboratoire LGPC pour leurs aides et leurs compréhensions.

Mes remerciements sont adressés plus particulièrement à mes parents et ma femme qui ont su me soutenir, m'encourager, m'aider et me supporter tout au long de ces longues années d'étude.

Résumé

Ce travail avait pour but l'étude de l'élimination de Sulfaméthoxazole, un antibiotique de la famille des sulfamides, de l'environnement aquatique.

Le procédé photo-Fenton hétérogène et Fenton hétérogène assisté par micro-onde ont été appliqués avec l'utilisation des catalyseurs solides contenant le Fer (la goethite FeOOH, l'hydroxyde double lamellaire LDH de type (Mg-Fe-Al) avant et après calcination).

La synthèse des catalyseurs a été réalisée par le mélange des sels métalliques en milieux basique, leurs caractérisation a été fait par (DRX), (ATG), et infrarouge (IR). L'influence de différents paramètres sur la cinétique de dégradation du SMX tels que le pH, la concentration du catalyseur, la concentration de l'oxydant (H₂O₂) et la puissance de chauffe, ainsi que la stabilité des catalyseurs ont été étudiée.

Mots clés: le sulfamethoxazole, photo-Fenton, catalyse hétérogène, adsorption, élimination

Abstract

This work aims to remove an antibiotic sulfamethoxazole in water, by the application of the heterogeneous photo-Fenton process and heterogeneous Fenton assisted by microwave, all the reactions were carried out with the use of solid catalysts containing iron (the goethite FeOOH, and the calcined and not calcined layered double hydroxide LDH).

The synthesis of the catalysts was carried out by the mixture of the metal salts in basic environments, their characterization was done by (XRD), (TGA), and (IRTF). The influence of different parameters on the SMX degradation kinetics such as pH, the concentration of catalyst, the concentration of the oxidant (H₂O₂) and the MW power to obtain optimum operating conditions were studied.

Key words: sulfaméthoxazole, photo-Fenton, heterogenous catalysis, adsorption, removal

ملخص:

يهدف هدا العمل الى عملية التخلص من احد الملوثات الدوائية الاكثر شيوعا وهو المضاد الحيوي السيلفاميتاكسازول المنتمي الى عائلة السيلفاميد من المياه ، باستعمال احد طرق الاكسدة المتقدمة وهو طريقة استخدام مفاعل فنتون غير المتجانس المدعم بالاشعاع الضوئي فوق البنفسجي اوالاشعاع بالمكروويف.

تم استعمال ثلاثة محفزات صلبة والتي تحتوي على عنصر الحديد و هي : الغوتيت FeOOH و الطين الايوني ه Mg-Al-Fe قبل و بعد التكليس.

الكلمات المفتاح: السيلفامتو كسازول، التحفيز غير المتجانس، الادمصاص، الفنتون الضوئي

SOMMAIRE

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre I : Étude bibliographique	
Introduction	4
I.1 Généralité sur les médicaments.	4
I.2. Histoire de médicament	4
I.2. Définition de médicament	5
I.3. Composition des médicaments	5
I.4. Classification des médicaments	6
I.5. Les antibiotiques	7
I.5.1. Définition	7
I-5-2. Présence et devenir de certains antibiotiques et antibactérie	ns dans
les STEP.	8
I.6. Consommation mondiale et algérienne de médicament	8
I.6.1. Les médicaments à usage humain	8
I.6.2. Le médicament à usage vétérinaire	9
I.7. Médicament et environnement	10

I.7.1 La contamination des milieux aquatiques11	
I.7.2. Les risques de contamination pour l'homme	
I.8. Réglementation et législation	
II. Présence de résidu de sulfaméthoxazole dans les eaux	
III. Les procédés d'oxydations avancées	
III.1. Introduction	
III.2. Classification des procédés d'oxydations avancées	
III.3. Réactivité du radical OH [•]	
III.4. Mécanisme d'oxydation par le radical libre21	
III.5. Constantes cinétiques de réactions entre les OH° et les composés	
organiques	
III.6. principaux procédés d'oxydations avancées	
III.6.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène23	
III.6.1.1. Photolyse Directe (UV seule)	
III.6.1.2. Photolyse H ₂ O ₂ /UV	
III.6.1.3. Ozonation	
III.6.1.4. Procédé O ₃ /UV	
III.6.1.5. Peroxonation (H ₂ O ₂ /O ₃)	
III.6.1.6. Photo-peroxénation O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
III.6.1.7. Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)27	
III.6.1.8. Procédés Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	
III.6.2. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène29	

III.6.2.1. Photocatalyse hétérogène	29
III.6.2.1.a. Principe de photocatalyse hétérogène	29
III.6.2.1.b. Mécanisme réactionnel photocatalytique	30
III.6.2.2. Photo-Fenton hétérogène	31
IV. Catalyseurs solides utilisés en photo-Fenton hétérogène	32
IV.1. La goethite	32
IV.2. Mécanisme d'oxydation à la surface de la goethite	33
IV.3. Les argiles	34
IV.3.1. Généralité	34
IV.3.2. Classification des argiles	34
IV.3.3. Les hydroxydes doubles lamellaires	35
IV.3.4. Structure de base d'un hydroxyde double lamellaire	35
V. Technologie de micro-ondes	37
V.1. Introduction	37
V.2. mécanisme de chauffage par MW	37
V.3. Application de la technologie des micro-ondes dans la dégra	adation des
effluents pharmaceutique dans les eaux usées	38
Conclusion	39
Chapitre II : procédés expérimentaux et méthodes d'analyses	
I. Produits chimiques et matériels utilisés	54
I.1. Produits chimiques	54

I.1.1. Propriétés physico-chimique du sulfaméthoxazole54	
I.1.2. Préparation des solutions)
I.1.2.1. Préparation de la solution du SMX56	
I.1.2.2. Préparation des catalyseurs	,
I.1.2.2.1. Préparation de l'argile Mg-Al-Fe57	
I.1.2.2.2. Préparation de Mg-Al-Fe calciné	
I.1.2.2.3. Préparation de la goethite	
I.2. Matériels et dispositifs expérimentaux59	
I.3. Procédure expérimentale59	
I.3.1. Photo-Fenton hétérogène59	
I.3.2. Fenton hétérogène assisté par MW60	1
II. Méthodes 60)
II.1. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides)
II.1.1. Point isoélectrique (PIE))
II.1.2. Diffractométrie de rayons X (DRX)61	
II.1.3. Spectroscopie Infrarouge	;
II.1.4. Analyse thermogravimétrique	
II.2. Les techniques analytiques	
II.2.1. Spectrophotométrie UV-visible	
II.2.2. Chromatographie liquide à Haute Performance(CLHP)68	
II.2.2.1. Définition	

II.2.2.2.	Principe	de fonc	ctionnemer	ıt				68
	_				natographie	_		
II.2.3. Do	osage de f	fer diss	ous					72
СНАРІТ	TRE III:	Résulta	ats et discu	ission				
		_			de Sulfaméth		-	-
I.2. Dégr	adation o	lu SM2	X par H ₂ O	2 · · · · ·				78
I.3. Dégr	adation o	lu SMX	X par UV/I	H_2O_2				79
			-		dégradation	-		-
I.4.1 Eff	et du pH	initial.	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •					82
I.4.2. Eff	et de con	centrat	tion initial	e de l'	oxydant H ₂ O ₂			84
I.4.3 Effe	et de conc	entrat	ion de la g	oethite	<u>,</u>	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		85
			-		dégradation	-		-
I.5.1. Eff	et de pH	initial.				• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		87
I.5.2. Eff	et de con	centrat	tion initial	e de H	₂ O ₂			89
I.5.3. Eff	et de con	centra	tion de LD	Hnc				91
			-		dégradation	-		-

I.6.1. Effet de pH initial	93
I.6.2. Effet de concentration initiale de H ₂ O ₂	95
I.6.3. Effet de concentration du LDHc	96
I.7. comparaisons entre les systèmes UV/H ₂ O ₂ , UV/H	I ₂ O ₂ /FeOOH,
UV/H ₂ O ₂ /LDHc et UV/H ₂ O ₂ /LDHnc	98
I.8. Stabilité des catalyseurs	99
I.8.1. La détermination des ions de fer dissous	99
I.8.2 Recyclage des catalyseurs	100
I.8.3. Dégradation du SMX par le système photo-Fenton homog	gène101
II. Etude de la cinétique de dégradation de sulfaméthaxozole ((SMX) par le
procédé Fenton hétérogène assisté par micro-ondes	104
II.1. Dégradation de SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /FeOOH	104
II.1.1. Effet de pH initial	105
II.2. Dégradation de SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHnc	105
II.2.1. Effet de pH initial	106
II.2.2. Effet de concentration initiale de H ₂ O ₂	107
II.2.3. Effet de concentration du catalyseur LDHnc	108
II.2.4. Effet de puissance de chauffage par MW	109
II.3. Dégradation du SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHc	111
II.3.1. Effet de pH initial	111
II.3.2. Effet de concentrationde H ₂ O ₂	112

II.3.3. Effet de concentration de catalyseur LDHc	113
II.3.4. Effet de puissance de MW	114
III. Détermination des constantes cinétiques apparentes	115
Conclusion	118

SYMBOLES ET ABRIVIATIONS

SYMBOLES

gr : gramme

mg: milligramme

μg: micro-gramme

ng: nano-grammes

t: tonne

μL : microlitre

ml: millilitre

L: litre

nm: nanomètre

cm : centimètre

s : seconde

min: minute

h: heure

M : concentration molaire (mole/L)

N : concentration normale (normalité)

ppm: partie par million

C : concentration

R: radical organique

r : vitesse de réaction

K : constante de vitesse de réaction chimique

 k_{app} : constante apparente

pKa: constante d'ionisation

eV: electro-volte

V: volte

W: watt

°C : degré Celsius

MHz: méga hertz

h, k, l: plans réticulaires

d(hkl): la distance inter-réticulaire

 θ : l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié

n : l'ordre de la réfraction

 λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons \boldsymbol{X}

I₀: intensité incidente

I : intensité transmise

P₀: puissance de la lumière incidente

 ε_{λ} : coefficient d'absorption molaire.

1 : la longueur du trajet optique

 λ_{max} : la longueur d'onde maximal

R² : Le facteur de corrélation

Pt: platine

 $logK_{OW}$: cofficient de partage octanol/eau (interaction entre l'eau et le médicament)

ABRIVIATION

ATC: Anatomique, Thérapeutique et Chimique.

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CDER : Center for Drug Evaluation and Research

CIP: Ciprofloxacin

CLHP: La Chromatographie Liquide à Haute Performance

CPD: Cyclophosphamide

DBO: Demande Biologique d'Oxygène

DCO: demande Chimique d'Oxygène

DO_λ: Densité Optique

DRX : Diffractométrie de rayons X

FDA: Food and Drug Administration

Fe-Lap: laponite contenant le fer non calciné

Fe-Lap-TA: laponite contenant le fer calciné

HT: hydrotalcite

IR: Infrarouge

LDH: Hydroxydes doubles couches

LDHc: hydrotalcite double lamellaire calcinée

LDHnc : hydrotalcite double lamellaire non calcinée

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MES: Matière En Suspension

MNU: Médicament Non Utilisé

MO: Molécules Organiques

MP: point de fusion

MW: Micro-ondes

NHE : Electrode Normal à Hydrogène

PIE: point isoélectrique

POA: Procédés d'Oxydation Avancée

Pw: puissance de chauffe par MW

RH: Substrat Organique

SAA: Spectroscopie d'Absorption Atomique

SMX: Sulfaméthoxazole

STEP: Station de Traitement Des Eaux Usée.

TG: Thermogravimétrie

TMP : Trimethoprim

US \$: dollar américain

UV : ultra-violet

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments
Tableau I.2 : Quelques antibiotiques présents dans les eaux usées
Tableau I.3 : Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies de détail dans le monde entre décembre 2005 et décembre 20069
Tableau I.4 : Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004
Tableau I.5 : Différents procédés d'oxydation 19
Tableau I.6. : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques 20
Tableau I.7 : la constante de vitesse (K _{OH}) de réaction des OH [•] avec les différentes molécules organiques en milieu aqueux
CHAPITRE II
Tableau II.1 : Fournisseurs et qualité des réactifs utilisés 54
Tableau II.2 : les propriétés physico-chimiques de sulfaméthoxazole56
Tableau II.3 : les propriétés physiques et chimiques de la goethite
Tableau II.4 : Méthode de séparation HPLC pour le suivi du SMX71
CHAPITRE III
Tableau III.1: les constantes cinétiques apparentes k _{app} de l'oxydation de SMX

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I:

Figure I.1: Médicament - composition, origine et formes
Figure I.2: Sources et voies d'accès des médicaments dans l'environnement.
Figure I.3 : Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques
Figure I.4 : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989
Figure I.5 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles20
Figure I.6 : Schéma de semi-conductrice excitation par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence
Figure I.7 : Structure de la goethite (les points représentent les atomes d'hydrogène)
Figure I.8 : Structure de la brucite Mg(OH) ₂ 36
Figure I.9 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotaleite
Figure I.10 : Distribution des dipôles sous l'effet dans un champ électrique38
CHAPITRE II:
Figure II.1 : Distribution des molécules de SMX en fonction du pH55
Figure II.2 : La longueur d'onde max (λ_{max}) à pH acide, neutre et basique55
Figure II.3 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL57

Figure II.4 : Micro-ondes MW0611/WH
Figure II.5 : Dispositif expérimentale de photo-fenton hétérogène60
Figure II.6 : Point isoélectrique de FeOOH, LDHc, LDHnc61
Figure II.7 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l
Figure. II.8: DRX de FeOOH63
Figure II.9: DRX de LDHc et LDHc 63
Figure II.10 : Spectre infrarouge de LDHnc avant et après la réaction photo- Fenton
Figure II.11 : Spectre infrarouge de LDHc avant et après la réaction photo- Fenton
Figure II.12 : Spectre infrarouge de FeOOH avant et après la réaction photo- Fenton
Figure II.13: Thermogrammes des LDHc et LDHnc
Figure II.14: Thermogrammes de FeOOH
Figure II.15 : Schéma de principe de la chromatographie liquide avec détection UV/visible
Figure II.16 : Chromatographie Liquide à Haute Performance YL910070
Figure II.17 : Le pic du SMX analysé par HPLC YL910072
Figure II.15: Spectroscopie d'Absorption Atomique SAA de marque Perkin Elmer analyst 100

CHAPITRE III

Figure III.1 : Dégradation du SMX par le système UV seul
Figure III.2 : L'effet de différentes concentrations de H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation du SMX par H ₂ O ₂ seul
Figure III.3 : La cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ 80
Figure III.4 : Adsorption du SMX sur la goethite FeOOH à différents pH81
Figure III.5 : Effet de pH initial sur la dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /FeOOH.
Figure III.6 : Fraction des espèces SMX en fonction du pH83
Figure III.7 : Effet de l'oxydant H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /FeOOH
Figure I.8 : Effet de concentration de la goethite sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /FeOOH
Figure III.9 : Adsorption du SMX sur LDH calcinée à différentes valeurs de pH initial
Figure III.10 : Effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/ H ₂ O ₂ /LDHnc
Figure III.11 : Effet de concentration de H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /LDHnc
Figure III.12 : Effet de concentration de catalyseur LDHnc sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /LDHnc
Figure III.13: La cinétique d'adsorption du SMX sur LDHc92

Figure III.14 : Effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /LDHc94	
Figure III.15 : Effet de concentration de H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation de SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /LDHc	
Figure III.16: Effet de concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H ₂ O ₂ /LDHc	
Figure III.17: Comparaison entre les systèmes UV/H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ /LDHc, UV/H ₂ O ₂ /LDHnc et UV/H ₂ O ₂ /FeOOH	
Figure III.18: Dissolution des ions de Fer en fonction du temps lors du traitement par les systèmes UV/H ₂ O ₂ /FeOOH, UV/H ₂ O ₂ /LDHnc, UV/H ₂ O ₂ /LDHc.	
Figure III.19: Recyclage des catalyseurs LDHc, LDHnc, FeOOH100	
Figure III.20 : Dégradation du SMX par le système homogène UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ et hétérogène UV/H ₂ O ₂ /FeOOH.	
Figure III.21 : Dégradation du SMX par le système homogène UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ et hétérogène UV/H ₂ O ₂ /LDHnc	
Figure III.22 : Dégradation du SMX par le système homogène UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ et hétérogène UV/H ₂ O ₂ /LDHnc	
Figure III.23 : Cinétique de dégradation du SMX à différentes valeurs de pH par le système MW/H ₂ O ₂ /FeOOH. 105	
Figure III.24 : Effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHnc	
Figure III.25 : Effet de concentration initiale de H ₂ O ₂ sur la cinétique de dégradation du SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHnc	

Figure III.26: Effet de concentration de catalyseur LDHnc sur la	cinétique de
dégradation du SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHnc	108
Figure III.27: Effet de puissance de MW sur la cinétique de dé	gradation du
SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHnc	110
Figure III.28 : Effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du	ı SMX par le
système MW/H ₂ O ₂ /LDHc	111
Figure III.29: Effet de concentration de H ₂ O ₂ sur la cinétique de	e dégradation
du SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHc	112
Figure III.30 : Effet de concentration de LDHc sur la cinétique de	e dégradation
du SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHc	113
Figure III.31: Effet de puissance de MW sur la cinétique de dé	gradation du
SMX par le système MW/H ₂ O ₂ /LDHc	115

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, la pollution de l'environnement aquatique par la présence massive des produits pharmaceutiques persistants dans les effluents d'eaux usées provenant des industries ou même les utilisations normales est un grave problème environnemental. La contamination des eaux souterraines ou superficielles par ces produits médicamenteux impose d'importantes menaces sur les ressources en eau et la santé publique. Certains types de ces polluants dans l'eau et le sol sont des molécules organiques complexes qui sont souvent difficiles à dégrader, tels que, les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones, les anti-inflammatoires,...etc. Malgré les faibles concentrations des antibiotiques détectés, leur présence dans les eaux environnementales est une préoccupation, parce que les contaminants antibiotiques pourraient perturber l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des agents pathogènes résistants aux antibiotiques, et pourraient constituer une menace pour la santé humaine.

Le sulfaméthoxazole (SMX), le polluant étudié dans ce travail, est un antibiotique à usage humain et vétérinaire, le plus couramment détecté dans les eaux, il a été le font de plusieurs recherches à pour but d'étudier les méthodes les plus adaptables d'éliminer.

Plusieurs procédés physiques, chimiques et biologiques ont été développés pour éliminer ou détruire ces polluants, tels que les procédés classiques, la coagulation et la floculation, l'adsorption, le traitement biologique, la séparation membranaire...etc. Cependant, de nombreux types de polluants toxiques graves tels que les antibiotiques sont résistants aux traitements classiques et le taux de dégradation est très faible. Ainsi que, les procédés d'adsorption suffisent de transférer la forme du polluant de l'eau à l'état solide sans le détruire.

Les procédés d'oxydations avancés apparaissent comme procédés puissants pour le traitement des eaux usées et les eaux souterraines et superficielles contaminées par les composés pharmaceutiques.

Dans ce travail, on essaye de mettre en évidence, l'oxydation de l'antibiotique SMX par photo-Fenton hétérogène en utilisant des catalyseurs solides contenant le fer. La minéralisation des molécules pharmaceutiques par ce procédé est très efficace et très économique à cause de leurs réactifs qui ne sont pas chères, ainsi que la possibilité d'utiliser les catalyseurs plusieurs fois (recyclage) et par conséquent réduire la pollution au fer dissous.

Le couplage de procédé Fenton avec l'irradiation par MW est devenu une technologie très efficace et très utilisée pour l'oxydation des composés pharmaceutiques, en raison de sa capacité très importante d'accélérer les réactions d'oxydations.

En premier lieu, la partie théorique consiste à présenter la pollution des milieux aquatiques particulièrement par les composés pharmaceutiques. On s'intéresse essentiellement le sulfaméthoxazole, leur présence et leur effet sur l'environnement. Puis on présentera brièvement les techniques d'oxydations avancées existantes. Ensuite, on détaillera le principe, la mise en œuvre et les catalyseurs utilisés dans le procédé photo-Fenton hétérogène, et le Fenton hétérogène assisté par micro-onde.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de caractérisation et d'analyse chimique, les méthodes de préparation des catalyseurs et réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés.

Le troisième chapitre se compose de deux parties, la première sera consacrée à l'étude de dégradation de sulfaméthoxazole (SMX) par photo-Fenton hétérogène, avec les différents catalyseurs qui ont été testés en étudiant l'effet de différents paramètres. Dans la deuxième partie, les lampes UV ont été remplacées par l'irradiation du micro-onde, c'est le système dite Fenton hétérogène assisté par micro-ondes.

Enfin, on terminera par une conclusion.

CHAPITRE I Etude bibliographique

I. Généralité sur les médicaments

I.1. Histoire de médicament

De l'utilisation des plantes comme remèdes à certaines maladies, jusqu'à l'apparition récente des médicaments issus des biotechnologies, l'histoire du médicament est largement associée à la recherche scientifique, qui tente dès le XVIe siècle de trouver un remède spécifique pour chaque maladie [Dirany, 2010].

L'origine du médicament est l'utilisation empirique sur les divers continents de substances naturelles pour lutter contre la maladie. Cet héritage antique a traversé les millénaires par la tradition orale dont on cherche toujours à recueillir les témoignages chez les peuples autochtones. La transmission écrite des pratiques thérapeutiques, depuis environ 6 000 ans seulement, a été restreinte à quelques sites privilégiés comme les cités-États sumériennes entre le Tigre et l'Euphrate et l'empire égyptien sur le Nil [Landry, 2012].

L'histoire du médicament a débuté au XVIIIe siècle lorsque se met en place un paradigme scientifique, articulé sur une théorisation de plus en plus poussée des mécanismes de fonctionnement de l'organisme et des propriétés pharmacologiques des substances chimiques, naturelles ou synthétiques, qui contribue à la production de traitements plus efficaces [Desclaux et Lévy, 2003]. Le XVIIIe siècle inaugure l'ère des sciences physiques et chimiques permettant par la suite d'effectuer les premières études scientifiques des remèdes anciens, la purification des substances actives et l'étude de leurs effets sur les animaux [Landry, 2012]. Particulièrement au XXe siècle, L'histoire du médicament est aussi une histoire de l'industrie, de ses pratiques de recherche et de production, de la construction des marchés de produits thérapeutiques et des conflits qu'elle a suscité [Gaudillière, 2007]. La transformation de la préparation thérapeutique en entité standard, produite en masse et facilement transportable a le plus souvent été associée au contexte de la seconde révolution industrielle, en particulier à l'entrée sur le marché du médicament des grandes entreprises de la chimie comprise comme le point de départ d'une modernisation entendue comme une «scientificisation» de l'invention basée sur la mobilisation systématique du laboratoire [Desclaux et Lévy, 2003]. Avec la découverte du nouveau monde, les explorateurs rapporteront des grands principes actifs comme le quinquina, l'ipéca, le coca, le café etc. [Ankri et Pelicand, 1999]. Grâce aux progrès de la chimie et de la physiologie, une nouvelle étape a été marquée avec l'isolement des principes actifs : de l'opium, on isole la morphine puis la codéine, de l'ipécacuana on extrait l'émétine, du quinquina, la quinine [Ankri et Pelicand, 1999]. Aujourd'hui et pour les années à venir, c'est vers les biotechnologies que s'orientent les recherches autour du médicament. En effet, grâce à de nouveaux outils puissants (génie génétique, biologie moléculaire, cellules souches, clonage...), les chercheurs ont une approche génétique des pathologies humaines. Les médicaments issus des recherches génétiques sont considérés par certains comme les médicaments du futur. En effet, les biomédicaments que les entreprises développent aujourd'hui permettent d'imaginer des solutions dans des pathologies pour lesquelles il n'existe pas encore de traitement efficace : cancers, maladies auto-immunes, maladies rares, etc [Genopole®, Biotechnologie et médicaments du futur].

I.2. Définition de médicament

La notion de médicament est précisément définie en Algérie par la loi 85-05 du 16/02/1985 relative à la protection de la santé:

On entend par médicament, toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques. Sont également assimilés à des médicaments :

- Les produits d'hygiène et produits cosmétiques contenant des substances vénéneuses à des doses et concentrations supérieures à celles fixées par arrêté du ministre chargé de la santé.
- Les produits diététiques ou destinés à l'alimentation animale qui renferment des substances non alimentaires leur conférant des propriétés sur la santé humaine.
- ➤ Tout médicament préparé à l'avance, présenté sous un conditionnement particulier et caractérisé par une dénomination spéciale, est qualifié << spécialité pharmaceutique>>.

I.3. Composition des médicaments

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain, le principe actif, et le plus souvent, une partie inactive faite d'un ou plusieurs excipients (figure I.1) [Dangoumau, 2006].

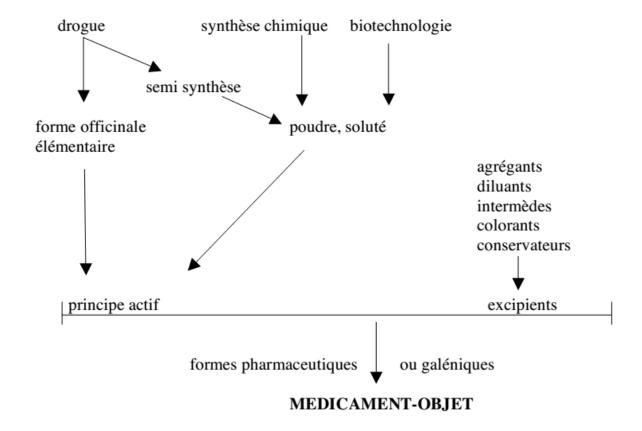


Figure I.1: Médicament - composition, origine et formes [Dangoumau, 2006].

I.4. Classification des médicaments

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme, classes thérapeutiques selon les pathologies traitées. En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante pour le médecin l'ensemble des médicaments. On a donc recours à un système hétérogène de classes pharmacothérapeutiques qui allient les mécanismes d'action et l'effet thérapeutique. La plus répandue est la classification ATC (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite [Dangaumou, 2006 ; Dirany, 2010].

Tableau I-1: Quelques classes thérapeutiques de médicaments [Dirany, 2010].

CLASSE	Exemple	CLASSE	Exemple
Analgésiques et	-Aspirine -Paracetamol	Anticancéreux	-Cyclophosphamide -Ifosfamide
Antalgiques	-Phenazone	Anticoagulants	-Warfarine
	-Tramadol	Anticonvulsivants	-Carbamazépine
Antiarythmiques	-Amiodarone	Anti-diabétiques	-Metformine
Anti-asthmatiques	-Salbutamol	Antifongiques	-Amphotéricine B

Aminoglycosides	Antigoutteux	-Allopurinol
	1 mingoutteun	Timopulmor
1 -	Antihistaminiques	-Cimetidine
1	1	
Penicillines	Anti-hypertenseurs	-Propranolol
-Amoxicilline		
-Ampicilline	Anti-inflammatoires	-Aspirine
Cephalosporines	non stéroïdiens	-Acide salicylique
-Cefaclor		-Ibuprofène
-Cefalexine	Antiseptiques	-Triclosan
Sulfonamides		
-Sulfaméthoxazole	β-bloquants	-Atenolol
		-Bisoprolol
		-Carazolol
	Bronchodilatateurs	-Fenoterol
	Régulateurs	-Fénofibrate et acide
1 -	lipidiques	Fénofibrique
		-Progestérone
	hormones	-Testostérone
_ *		-Digoxine
1	cardiaques	
I		a w
2	,	-Caféine
_ -	nerveux centrale	
	-Amoxicilline -Ampicilline Cephalosporines -Cefaclor -Cefalexine Sulfonamides	-Apramycine -Kanamycine β-Lactamines, Penicillines -Ampicilline -Ampicilline Cephalosporines -Cefaclor -Cefalexine Sulfonamides -Sulfaméthoxazole -Sulfachloropyridazine Fluoroquinolones -Ciprofloxacine -Erythromycine Macrolides -Erythromycine -Tylosine Lincosanides -Clindamycine -Lincomycine Phenicoles -Chloramphénicol Tetracyclines -Chlorotétracycline -Tétracycline Trimethoprim Polypeptides -Bacitracine Anti-hypertenseurs Anti-hypertenseurs

I.5. Les antibiotiques

Un des groupes de médicaments les plus importants est celui des antibiotiques. Ils ont une action spécifique avec un pouvoir destructeur sur les micro-organismes à dose thérapeutique. Ils sont sensés être de moindre toxicité pour les autres cellules. Les travaux qui concernent la détection des antibiotiques dans l'environnement sont de plus en plus nombreux en raison de leur grande consommation et de leur effet toxique sur le système écologique [Alighardashi, 2007].

I.5.1. Définition

La première définition de l'antibiotique est donnée par Waksman en 1944, c'est une substance d'origine naturelle, produite par des micro-organismes qui à très faible

concentration ont le pouvoir d'inhiber la croissance voire de détruire les bactéries ou d'autres micro-organismes [Benyoucef, 2013].

I-5-2. Présence et devenir de certains antibiotiques et antibactériens dans les STEP

La présence des antibiotiques dans l'environnement aquatique pose deux problèmes [Kümmerer, 2004]:

- I) la toxicité potentielle de ces composés par rapport aux organismes aquatiques et aux êtres humains via l'eau potable.
 - II) la possibilité d'apparition de résistance chez des bactéries pathogènes.

Tableau I-2 : Quelques antibiotiques présents dans les eaux usées

Substance	Classe	Concentration	Référence
	d'antibiotique	dans les eaux	
		usées (μg/L)	
Diclofenac	Analgésiques	2	[Epold et al., 1999]
Ciprofloxacine	Quinolone	< 0.019	[Nakata et al., 2005]
Norfloxacine	Quinolone	< 0.045	[Nakata et al., 2005]
Ofloxacin	Quinolone	0.100-0.204	[Nakata et al., 2005]
Lomefloxacin	Quinolone	< 0.041	[Nakata et al., 2005]
Sulfaméthoxazole (Médecine	Sulfonamide	0,90	[Heberer, 2002 a]
humaine & vétérinaire)			
Tétracycline	Tétracycline	(>) 4,5	[Heberer, 2002 b]
Sulfaméthizole	Sulfonamide	0.023	[Focazioa et al., 2008]
Trimethoprim	Tétracycline	0.01	[Kolpin et al., 2004]
Ibuprofen	Anti-	0.37	[Szabó, 2010]
	inflammatoires		
	non stéroïdiens		
Ketoprofen	Anti-	0.015-0.31	[Szabó, 2010]
	inflammatoires		
	non stéroïdiens		
Naproxen	Anti-	0.25-5.22	[Szabó, 2010]
	inflammatoires		
	non stéroïdiens		

I.6. Consommation mondiale de médicament

I.6.1. Les médicaments à usage humain

Ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques puisque l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon représentent environ 80%

du marché mondiale pour moins de 15% de la population comme le montre le (Tableau I.3) [Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie (France), 2008].

Tableau I.3: Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies de détail dans le monde entre décembre 2005 et décembre 2006 [**Dirany**, **2010**].

	Année 2006	Année 2005	% de	% de
	en milliards US	en milliards US	croissance	croissance à
	\$	\$	en US \$	taux
				constant
				d'échange
MONDE	375.288	364.417	3	5
AMERIQUE NORD	202.042	191.973	5	5
USA	189.130	179.925	5	5
Canada	12.912	11.333	15	7
EUROPE	91.757	91.973	0	4
Allemagne	26.874	26.618	1	6
France	24.446	24.395	0	5
Royaume Uni	14.863	15.742	6	1
Italie	14.637	14.564	0	5
Espagne	10.397	10.847	1	6
Japon	57.701	60.047	4	3
AMERIQUE LATINE	18.121	16.277	15	11
Brésil	8.149	5.904	38	14
Mexique	7.824	6.904	13	9
Argentine	2.148	1.889	14	16
AUSTRALIE et	5.667	5.534	2	3
NOUVELLE ZELANDE				

I.6.2. Le médicament à usage vétérinaire

L'utilisation de médicaments à usage vétérinaire ne fait pas l'objet de publications quantitatives. Seules des publications de revues scientifiques présentent des évaluations, en particulier l'article de [Kools et al., 2008] qui fournit les tonnages d'antibiotiques, d'antiparasitaires et d'hormones utilisées en Europe (tableau I.4), avec la limite que les données réelles n'ont été toutefois obtenues que pour sept pays (Danemark, Finlande, France, Allemagne, Suède, Hollande et Royaume Uni) et pour trois classes de médicaments. Les données des 18 autres pays ont été extrapolées à partir des productions de viande [RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie (France), 2008].

Tableau I.4 : Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004, d'après [Kools et *al.*, 2008].

PAYS	Production de	Antibiotiques	Antiparasitaires	Hormones
	viande (x 10^3 t)	(tonnes)	(tonnes)	(tonnes)
Danemark	2 149,0	111	0.24	0.03
Finlande	377	13.3	1.8	0.0
France	5869	1179	28.5	0.7
Allemagne	6612	668.8	46.3	0.67
Suède	536	16.1	3.86	0.28
Royaume Uni	2321	453	11.3	0.3
Hollande	3329	414	10.84	0.48
Sous total	21193	2855.2	61.24	1.46
Données				
extrapolées				
Autriche	837	113	4.1	0.10
Belgique	1320	178	6.4	0.15
Chypre	66	9	0.32	0.008
République	755	102	3.7	0.09
Tchèque				
Estonie	54	7	2.4	0.006
Grèce	485	65	4.4	0.06
Hongrie	909	123	4.8	0.11
Irlande	981	132	17.2	0.11
Italie	3556	479	0.35	0.41
Lettonie	73	10	0.35	0.008
Lituanie	195	26	0.94	0.02
Luxembourg	22	3	0.11	0.003
Malte	16	2	0.08	0.002
Pologne	3152	425	15.3	0.36
Portugal	693	93	3.36	0.08
Slovaquie	291	39	1.41	0.03
Slovénie	127	17	0.62	0.015
Espagne	5308	715	26	0.61
TOTAL Europe	40034	5393	194	4.63

I.7. Médicament et environnement

Les médicaments une fois consommés par les patients (homme et animaux) sont rejetés dans l'environnement. Leur devenir et leur action présentent des caractéristiques qui leur confèrent un caractère un peu particulier au sein de l'ensemble des xénobiotiques qui peuplent les différents milieux [Bouvier et al., 2010]. La présence des composés pharmaceutiques, à savoir les antibiotiques dans l'écosystème a été connue depuis près de 30 ans [Homem et Santos, 2011]. La première détection de médicaments dans les eaux

superficielles date de 1976 où il avait été mesuré des concentrations de 1 et 2 μg/L d'acide clofibrique et d'acide salicylique dans un lac du Nevada [Haguenoer, 2010; Keil, 2008]. C'est seulement lorsque le développement de la technologie analytique étendue en milieu des années 1990 confirme leur présence dans les eaux de rejets [Homem et Santos, 2011; Ginebreda, 2010]. En 1992 des chercheurs allemands détectent dans les eaux potables à Berlin de l'acide clofibrique, médicament utilisé contre le cholestérol [Haguenoer, 2010]. Si les molécules médicamenteuses sont nombreuses dans l'environnement, elles ne sont pas seules. Elles rejoignent d'autres polluants organiques persistants, des hydrocarbures, des solvants, des plastifiants, des muscs, des insecticides, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des répulsifs, des désinfectants, des retardateurs de flammes, des métaux lourds. Tous ces composés peuvent agir sur les mêmes cibles que les médicaments comme c'est le cas par exemple pour les hormones et toutes les substances perturbatrices endocriniennes [Keil, 2008].

I.7.1 La contamination des milieux aquatiques

Les produits pharmaceutiques, à la fois dans leur forme d'origine et sous forme de métabolites, sont généralement rejetés dans l'environnement à l'état de traces (de ng/L à µg/L) par les égouts classiques et les usines de traitement [Trovo et al., 2009; Teixeira et al., 2012] et à partir des applications humaines et vétérinaires [Baquero et al., 2008; Besse, 2010].

En outre, la présence d'antibiotique peut provoquer des perturbations dans le processus de traitement de l'eau, qui sont basés sur les activités bactériennes [Polubesova, 2006]. Les antibiotiques sont des contaminants dangereux pour l'environnement aquatique en raison de leurs effets néfastes sur la vie aquatique et les humains [Elmolla et Chaudhuri, 2009; Dehghani et al., 2013]. Un problème qui peut être créé par la présence d'antibiotique à des faibles concentrations dans le milieu est le développement de bactéries résistantes aux antibiotiques, ainsi l'utilisation croissante des antibiotiques tant en médecine humaine que vétérinaire a conduit à la sélection des souches de bactéries résistantes aux antibiotiques de plus en plus nombreuses. Les eaux superficielles seraient un milieu favorisant à la diffusion des bactéries et l'échange de leurs gènes de résistance aux antibiotiques entre différentes espèces (homme, animal) [Elmolla et Chaudhuri, 2009; Haguenoer, 2010; González et al., 2011]. Ainsi leurs présence dans l'environnement pourraient changer l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des pathogènes résistants aux antibiotiques,

provoquer des effets toxiques sur les espèces aquatiques, des effets négatifs sur la santé humaine [Hijosa-a et al., 2011; Ginebreda et al., 2010; Avisar et al., 2009]. Certaines de ces substances peuvent être adsorbées dans les boues de STEP (Station de Traitement des Eaux Usées) [Eurin et al., 2004], si ces boues sont épandues sur des sols agricoles, les substances indésirables peuvent également être entraînées par ruissellement vers les eaux de surface. En ce qui concerne les produits vétérinaires administrés à l'animal, ils sont rejetés dans l'environnement directement par les excrétions des animaux ou indirectement par les effluents d'élevage [Eurin et al., 2004].

Les antibiotiques et notamment l'amoxicilline, de par leur activité antibactérienne, sont très toxiques envers les algues bleues (qui sont des cyanobactéries). Les antibiotiques de la classe des macrolides présentent quand à eux une toxicité importante envers les algues vertes. Les diverses classes d'antibiotiques pourraient présenter un risque pour les communautés algales et par conséquent, sur d'autres organismes dépendant de ces algues [Besse, 2010].

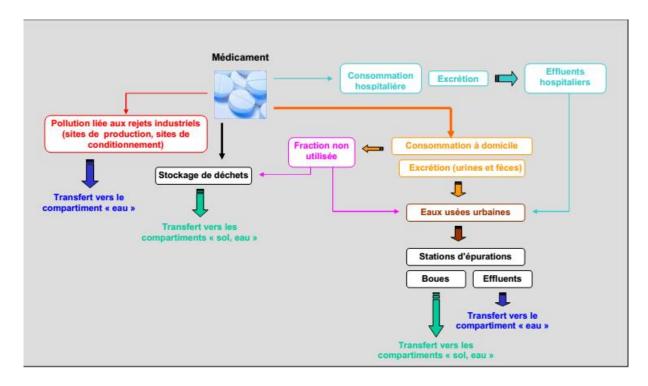


Figure I.2 : Sources et voies d'accès des médicaments dans l'environnement [Besse, 2010].

Les résidus d'antibiotiques peuvent influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les eaux, les sols, les stations de traitement des eaux ou les réseaux de distribution d'eau potable [Haguenoer, 2010].

Cette même approche environnementale s'appuie sur la notion d'exposition qui exprime bien la complexité des phénomènes : tout organisme aquatique se trouve ainsi exposé à un ensemble de substances très diverses par leur nature chimique, leur mode d'action, leurs effets [RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie (France), 2008]. Notons que les effets écologiques de ces contaminants dans les eaux côtières sont largement inconnus, cependant, il existe des preuves de plus en plus que certains de ces produits chimiques peuvent avoir des effets négatifs sur la reproduction des espèces aquatiques [Thomasa et al., 2012; Ginebreda et al., 2010]. Ceci a démontré en Pakistan et en Inde, par la disparition presque totale de trois espèces de vautours importantes par exposition à l'antirhumatismal diclofenac. Ils s'étaient nourris de cadavres de bovins qui avaient été traités par cette substance [Keil, 2008; Besse, 2010].

La prise de conscience de l'impact de ces substances sur l'environnement et sur l'eau en particulier, est relativement récente et se reflète dans la littérature avec une augmentation exponentielle du nombre d'études associées [Velichkova, 2014] (figure I.3).

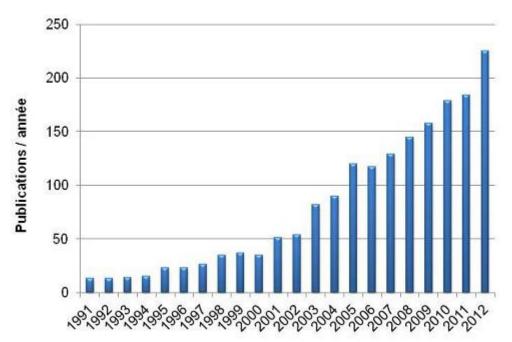


Figure I.3.: Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques [Velichkova, 2014].

I.7.2. Les risques de contamination pour l'homme

Les principes actifs de médicaments appartiennent aux substances les mieux analysées de la toxicologie humaine. Dans le cadre de l'autorisation de médicaments, un principe actif ne sera pas seulement analysé sur son efficacité thérapeutique, mais aussi sur un

grand nombre d'effets secondaires non souhaités. D'après l'avis unanime des experts, aujourd'hui, tout danger aigu est exclu pour la santé de voir apparaître de tels effets secondaires par la consommation d'eau potable polluée [Keil, 2008]. D'après les études menées depuis les années 1980, des résidus de médicaments sont présents à des doses très faibles dans les eaux de surface ou souterraines (inférieures à 100 ng/L) et dans les eaux traitées (inférieures à 50 ng/L) [Besse et Garric, 2007]. Compte tenu des connaissances actuelles, ces niveaux d'exposition n'entraînent pas de risques pour la santé humaine [Besse et Garric, 2007], car ils sont largement inférieurs aux doses thérapeutiques minimales, ainsi, il a été montré que la dose absorbée par la consommation d'eau durant toute une vie reste bien inférieure à une dose thérapeutique quotidienne [Budzinski et Togola, 2006; Kümmerer, 2004].

Aujourd'hui, il reste encore difficile d'évaluer le risque sanitaire des résidus médicamenteux présents dans l'eau potable. Effectivement, les doses trouvées restent faibles même si les molécules sont nombreuses. Les valeurs toxicologiques disponibles sont définies sur la base d'une exposition aigüe à une seule molécule alors que nous sommes exposés sur le long terme à beaucoup de médicaments et polluants en même temps. Les effets d'une exposition chronique à plusieurs substances de façon simultanée ne sont donc pas évalués. Pour l'instant, peu d'études se sont penchées sur la question [Besse, 2010; Keil, 2008]. Cependant, l'une d'elles a récemment révélé que la présence d'antidépresseurs et de psychotropes dans l'eau potable pouvait activer l'expression de gênes associés à l'autisme. Leur consommation ayant augmenté de façon spectaculaire ces 25 dernières années, des scientifiques américains ont cherché à savoir si les faibles concentrations retrouvées dans l'eau potable pouvaient affecter le développement du fœtus. Ils ont ainsi exposé des poissons d'eau douce à un mélange d'antiépileptiques et d'antidépresseurs à de très faibles doses pendant 18 jours. À l'issue de cette expérience, ils ont constaté que pas moins de 324 gènes, associés à l'autisme humain, avaient altéré par ces petites doses de médicaments. Les poissons exposés avaient aussi tendance à paniquer et se comportaient différemment de ceux non exposés [Budzinski et Togola, 2006]. Un des risques pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et coquillages commercialisés avec le risque de perturber la flore intestinale normale. Cette ingestion concerne aussi les viandes et peut aussi générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer [Haguenoer, 2010]. Un des problèmes posé est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries résistantes aux certains antibiotiques. Le danger principal est bien la sélection des bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert des gènes de résistance, comme en témoignant les décès observés au Danemark avec une souche de *S. typhimurium DT104* provenant d'une viande de porc contaminée ou l'épidémie d'infections à *Campylobacter* résistants aux quinolones aux Etats-Unis [Haguenoer, 2010]. Cette nocivité indirecte a déjà eu pour conséquence une restriction drastique de l'utilisation des antibiotiques en aquaculture dans de nombreux pays [Haguenoer, 2010].

[Colette-Bregand et al., 2009] ont rapporté des recherches importantes sur les bactéries résistantes aux antibiotiques par l'effet de contamination des milieux aquatiques.

I.8. Réglementation et législation

A cause de leur grande consommation en produits pharmaceutiques, les pays développés évoluent ensemble des lois et législations pour protéger l'environnement et lutter contre les effets sur la santé humaine des résidus des médicaments.

L'impact environnemental des médicaments est déjà pris en considération par la réglementation européenne existante ou en préparation pour les autorisations de mise sur le marché des médicaments à usage humain ou vétérinaire. Néanmoins, cette réglementation n'envisage pas toutes les conséquences écologiques, notamment à long terme, des rejets de résidus de ces substances médicamenteuses et de leurs dérivés métabolites ou autres [RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie, 2008].

Une réglementation est déjà en place en France et dans l'Union Européenne relative aux autorisations de mise sur le marché des médicaments à usage humain et vétérinaire pour la préservation de l'environnement, mais relatives aussi à la prévention des risques biotechnologiques, aux activités de production, aux effluents et leurs impacts sur les milieux naturels et aux déchets [Keil, 2008]. La gestion des déchets médicamenteux des ménages est une autre approche indispensable pour limiter à la source les rejets de médicaments non utilisés (MNU) dans l'environnement, ainsi le système CYCLAMED mis en place en France s'inscrit dans cette perspective. En ramenant les MNU dans les pharmacies, le citoyen à l'assurance qu'ils seront détruits impérativement par incinération. Le taux de récupération en 2009 a atteint 13 % ce qui indique les importants progrès d'information de la population qui restent à faire. Les STEP sont conçues pour retirer des eaux des masses de contaminants naturels ou anthropiques caractérisés par des paramètres analytiques globaux comme l'azote

total, le phosphore total, la DBO, la DCO, les matières en suspension (MES), mais pas pour éliminer des composants spécifiques comme les médicaments, pas plus que les pesticides, hydrocarbures,..... etc. [Haguenoer, 2010].

Aux Etats-Unis, une procédure d'évaluation du risque environnementale a été développée par la Food and Drug Administration (FDA) pour les nouveaux médicaments mis sur le marché. Depuis 1995, le "Center for Drug Evaluation and Research" (CDER) a élaboré une nouvelle directive qui prévoit : «même les anciennes spécialités pharmaceutiques devraient être soumises à cette réglementation lors de leur renouvellement afin de minimiser l'impact éventuel des médicaments sur l'environnement» [Dirany, 2010].

Une meilleure connaissance du cycle de vie des substances médicamenteuses dans l'environnement est indispensable pour mieux suivre les conséquences de leurs utilisations et de leurs rejets. Les enjeux de ces connaissances concernent non seulement la protection de l'environnement et en particulier le bon état des milieux aquatiques et des ressources en eau, mais aussi la santé publique. Un autre enjeu est celui de l'amélioration, mais aussi du coût des technologies de traitement des eaux résiduaires industrielles ou urbaines et des eaux destinées à la consommation humaine [RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie (France), 2008].

II. Présence de résidu de sulfaméthoxazole dans les eaux

Le sulfaméthoxazole (SMX) est un antibiotique couramment utilisé pour traiter les infections des voies urinaires chez les humains et les animaux. Il empêche la formation d'acide de dihydrofolate, un composé que les bactéries doivent être en mesure de produire pour survivre [Fernández et al., 2014].

Les sulfamides sont parmi les antibiotiques les plus fréquemment détectés [Qiao et al., 2014; Fernandez et al., 2014]. Ils ont été détectés dans les influents premières des usines de traitement des eaux usées à des concentrations de 118 ng/L en Chine du Sud-est, 580 ng/L en Espagne et 520 ng/L aux Etats-Unis [Zhang et al., 2010]. Des études faites sur le sulfonamide sulfaméthoxazole (SMX) montrent des concentrations importantes dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées soit (100-400 ng/L) et également dans les eaux de surface, les concentrations peuvent atteindre 4 à 480 ng/L [Trovo et al., 2009; Baumgarten et al., 2011]. En conséquence, le SMX a été détecté aussi dans les eaux souterraines [Baumgarten et al., 2011].

[Zhang et Li, 2011] ont regroupé 16 sulfonamides détectés dans les STEPs dans l'Europe, l'Amérique du nord, l'Asie d'est et l'Australie. Parmi eux, le sulfaméthoxazole est le plus détecté, suivie par le sulfaméthazine, le sulfapéridine et le sulfadiazine. La concentration la plus élevée de sulfaméthoxazole est de 5597 ng/L et 6000 ng/L dans l'influent et l'effluent, respectivement.

[Garcia-Galan et al., 2008] ont montré que les métabolites et les produits de dégradation ont presque toujours aussi présenté simultanément avec les sulfonamides et parfois à concentrations plus élevées que les médicaments parents.

Les antibiotiques sulfamides sont potentiellement toxiques pour les organismes aquatiques [Qiao et al., 2014], peuvent éventuellement atteindre l'homme par la chaîne alimentaire et de l'eau potable [Zhang et al., 2010]. Ainsi, une grande quantité de SMX restera dans l'eau et peut être disponible pour les organismes et présente des risques accrus pour l'environnement par rapport à d'autres antibiotiques [Zhang et al., 2010]. Cependant, [Yu et al., 2009] ont observé que le SMX pourrait former des résidus non extractibles, tandis que d'autres antibiotiques ne pouvaient pas, en particulier à des valeurs de pH inférieures (acide). Par conséquent, [Hang et al., 2001] ont rapporté qu'une faible adsorption de SMX dans les sols a été constatée, ce qui présente une difficulté d'élimination de celui -ci par rapport aux autres antibiotiques. [Zhang et al., 2010] Ont rapporté qu'une incertitude dans l'évaluation de risque environnementale du SMX.

Bien qu'aucun effet indésirable spécifique sur la santé humaine n'ait été attribué à SMX jusqu'à maintenant, certaines études ont démontré une incidence relativement élevée de résistance bactérienne à cet antibiotique [Trovo et al., 2009]. Il est donc important de développer des méthodes de traitement efficaces pour limiter la présence des contaminants pharmaceutiques dans les milieux aquatiques [Trovo et al., 2009].

III. Les procédés d'oxydations avancées

III.1. Introduction

Diverses techniques de traitement peuvent être appliquées pour purifier l'eau usée contenant des composés pharmaceutiques. Les procédés d'oxydations avancées (POA) apparaissent plus pratiques en comparaison avec d'autres techniques comme l'adsorption sur charbon actif, le stripping à l'air et l'osmose inverse, parce que ces techniques transfèrent les polluants d'une phase à une autre sans les détruire [Elmolla et Chaudhuri, 2010a; Elmolla et Chaudhuri, 2010b]. Le concept des procédés d'oxydations avancées (POAs) a été

initialement mis en place par [Glaze et al., 1987]. Les POAs sont des processus physicochimiques qui produisent des changements profonds dans la structure des espèces chimiques
[Ambuludi, 2012]. Les POAs sont recommandés lorsque les constituants d'eaux usées, tels
que les pesticides ou les produits pharmaceutiques, ont une haute stabilité chimique et/ou à
faible dégradabilité [Pereira et al., 2011]. Cependant, lors de l'oxydation avancée, des
produits pharmaceutiques métabolites sont formés qui peuvent également être des composés
nocifs. Par conséquent, les intermédiaires générés doivent également être éliminés de l'eau.
Par conséquent, la minéralisation devrait être l'objectif principal de ces processus [Beltran et
al., 2008].

Ces deux dernières décennies, comme l'illustre la Figure (I.4), de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA [Haddou, 2010].

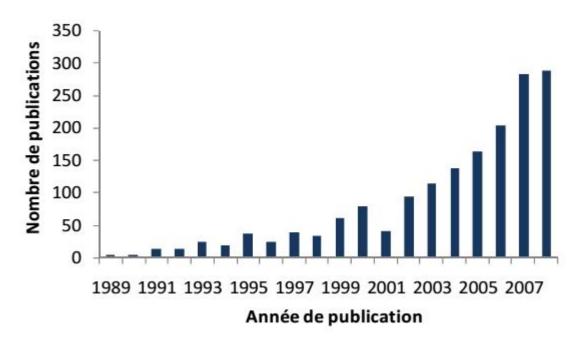


Figure I.4: Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989 [Haddou, 2010].

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles HO• [Iboukhoulef, 2014]. D'autres radicaux libres peuvent mis en jeux, se sont des intermédiaires radicalaires très réactifs [Zhou et Smith, 2001]:

- L'ion radical superoxyle O_2^{\bullet} : assez réactif.
- L'ion ozonide O₃•-: peu réactif.
- Le radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} : inerte.

• Le radical HO₃•: inerte.

Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par son non sélectivité [Zhou et Smith, 2001].

III.2. Classification des procédés d'oxydations avancées

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

Le Tableau (I.5) présente une classification possible des POAs [Haddou, 2010].

Tableau I.5. Différents procédés d'oxydation [Haddou, 2010; Beltran et al., 2008].

Procédés non photochimique	Procédés photochimiques	
peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂	
Procédés Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	$UV/H_2O_2/O_3$	
Sonochimie	Photo-Fenton	
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène	
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse	
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/H ₂ O)	

D'après [Sievers, 2011] les POAs peuvent être classés par la voie de la génération des radicaux. Ainsi, trois classes principales sont évoquées :

- (a) la production directe des radicaux (Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV), oxydation anodique ($H_2O \longrightarrow OH^{\bullet} + H^{+} + e^{-}$), ozonolyse (O_3/UV), etc.).
- (b) la production des radicaux par l'ajout d'oxydant (Réactif de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$), photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) photocatalyse homogène (Fe^{3+}/UV), etc.).
- (c) la génération des radicaux par l'utilisation des catalyseurs solides (photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV), photo-Fenton hétérogène (utilisation de Fe de valence zéro ou oxydes de Fe). Certains POAs comprennent des combinaisons de (a) et (c), tels que (O₃/TiO₂/irradiation solaire, H₂O₂/TiO₂/UV,... etc.). Des classifications complémentaires peuvent inclure le type d'approvisionnement énergétique pour activer les réactions de

production du radical de départ: (a) irradiation de lumière ultraviolette (UV) à différentes longueurs d'onde et (b) énergie électrochimique.

III.3. Réactivité du radical HO°

Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus comme étant le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•] existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O^{•-} (pKa = 11,9) réagisse plus lentement par attaque nucléophile [**Dirany, 2010**].

$$OH^{\bullet} + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_{2}O$$
; $E^{\circ}=2.73 \text{ V/NHE}$ (Eq. I.1)

Tableau I.6: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques [**Dirany**, **2010**].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
OH.	2.73*
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
$\mathrm{H_2O_2} \\ \mathrm{HO_2}^{ullet}$	1.7
MnO_4	1.67
ClO ₂	1.5
O_2	1.23

^{*} En milieu acide et pour la réaction : $OH^{\bullet} + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_{2}O$.

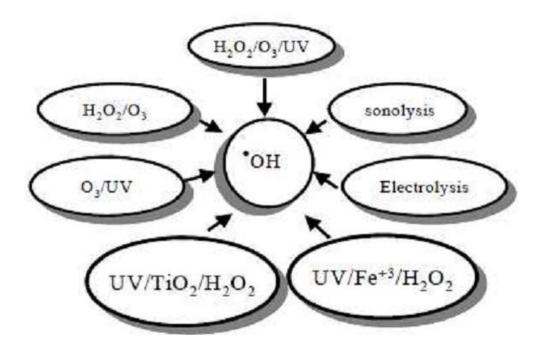


Figure I.5: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [Muňoz, 2003].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau I.6), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence [Dirany, 2010]:

- Ne pas induire de pollution secondaire;
- Ne pas être toxique;
- Ne pas être corrosif pour les équipements;
- Être le plus rentable possible;
- Être relativement simple à manipuler;

En raison de leur pouvoir oxydant très élevé et du caractère non sélectif des radicaux hydroxyles par rapport à d'autres oxydants, les POAs permettent la conversion des composés non biodégradables en composés biodégradables mais aussi la génération des sous-produits indésirables lorsque le traitement n'est pas conduit jusqu'à la minéralisation quasi complète [Sievers, 2011].

III.4. Mécanisme d'oxydation par le radical libre

Les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions [Ambuludi, 2012; Oturan et al., 2004]:

Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$
 (Eq. I.2).

Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation).

$$ArX + OH^{\bullet} \rightarrow OHArX^{\bullet}$$
 (Eq. I.3).

➤ Transfert électronique, ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule, ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.

$$RX + OH^{\bullet} \rightarrow RX^{+\bullet} + OH^{\bullet}$$
 (Eq. I.4).

En outre, l'oxydation des MO (molécules organiques) par des radicaux OH• se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R[•] (réaction Eq. I.2).
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires
 R° qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.

$$R^{\bullet} + R'H \rightarrow RH + R'^{\bullet}$$
 (Eq. I.5).

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$$
 (Eq. I.6).

• Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \to R - R$$
 (Eq. I.7).

$$R^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow R - OH$$
 (Eq. I.8).

$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$$
 (Eq. I.9).

III.5. Constantes cinétiques des réactions entre les OH[•] et les composés organiques

En général, la valeur de la constante cinétique de réaction qui représente la vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques, est comprise entre 10⁶ à 10¹⁰ L/mol.s (Tableau I.7) [Ambuludi, 2012 ; Chebli, 2012].

Tableau I.7 : la constante de vitesse (K_{OH}) de réaction des OH[●] avec les différentes molécules organiques en milieu aqueux [**Hammami, 2008**].

Composé	Substituant	K _{OH} (L/mol.s)
Benzène	-H	7.8×10^9
Chlorobenzène	-Cl	5.5×10^9
Nitrobenzène	-NO ₂	3.9×10^9
Aniline	-NH ₂	1.5×10^{10}
Acide benzoïque	-COOH	4.3×10^9
Phénols	-OH	1.4×10^{10}
Méthane	-H	1.1×10^8
Méthanol	-OH	9.7×10^8
Méthylamine	-NH ₂	4.2×10^9
Diméthyl éther	-OCH ₃	1.0×10^9
Acétone	-COCH ₃	1.1×10^8
Acétonitrile	-CN	2.2×10^7
Acétamide	-CONH ₂	1.9×10^8
Acétaldéhyde	-СНО	7.3×10^8

Acide acétique	2.0×10^7

Ce tableau montre que le radical hydroxyle OH[•] réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques. De même, on constate que les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂) ont une affinité plus grande que les composés qui possèdent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH). En outre, le OH[•] présente une faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation [Hammami, 2008].

III.6. Les principaux procédés d'oxydation avancée

III.6.1. Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène

III.6.1.1. Photolyse Directe (UV seule)

La photolyse directe consiste à irradier le milieu par des rayonnements UV avec une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, l'énergie des photons est absorbée dans le milieu particulièrement par les polluants à dégrader. En fonction de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules organiques peuvent être détruites directement par photolyse ou être activées par les photons [Ambuludi, 2012]. Il est possible d'utiliser un procédé photolytique direct pour le traitement des eaux et des effluents aqueux, sans ajout de réactif chimique. Il est utile de garder à l'esprit que, par exemple, un photon 254 nm représente 4,89 eV, l'énergie suffisante pour produire des ruptures homolytiques ou hétérolytiques des liaisons d'une molécule organique R [Litter, 2005].

$$R + h\nu \rightarrow R^{\bullet}$$
 (Eq. I.10)

En présence d'oxygène dissous dans l'eau, des réactions supplémentaires générant le radical superoxyde [Ambuludi, 2012]:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R^{\bullet+} + O_2^{-2}$$
 (Eq. I.11)

$$R^{\bullet +} \rightarrow Produits$$
 (Eq. I.12)

Ce procédé peut présenter quelques inconvénients [Litter, 2005]

- 1. Une faible efficacité.
- 2. Son application limitée aux composés absorbant dans la région 200-300 nm.

3. Un seul composé cible peut être traité avec des résultats assez bons.

III.6.1.2. Photolyse H₂O₂/UV

Le procédé de photo-peroxydation consiste en une amélioration de la photolyse directe avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel. En effet, la photolyse du peroxyde d'hydrogène donne lieu à la formation des radicaux hydroxyles. Bien que la longueur d'onde d'absorption maximale soit 260 nm, des longueurs d'ondes de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 en générant des radicaux hydroxyles [Ambuludi, 2012 ; Chebli, 2012]:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\bullet}$$
 (Eq. I.13)

Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes [Hammami, 2008]:

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \to HO_2^{\bullet} + H_2O$$
 (Eq. I.14)

$$2HO_2^{\bullet} \to H_2O_2 + O_2$$
 (Eq.I.15)

$$20H^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \tag{Eq. I.16}$$

$$HO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \to H_2O + O_2$$
 (Eq. I.17)

Dans la plupart des dégradations effectuées par UV/H_2O_2 , il a été constaté que le taux est très dépendant de la concentration de H_2O_2 , passant à une valeur optimale, au-delà duquel un effet inhibiteur a lieu. À hautes concentrations de H_2O_2 , des réactions compétitives se produisent, ce qui conduit à la régénération de H_2O_2 [Litter, 2005].

III.6.1.3. Ozonation

A cause de leur réactivité lente avec la majorité des composés organiques, l'ozone est couplé par combinaison avec : H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/Fe³⁺/UV ou O₃/Cu²⁺/UV [Chebli, 2012]. La réaction entre l'ozone et la matière organique peut procéder par deux manières différentes, tout dépend des conditions opératoires (polluant, pH et la concentration d'ozone), soit par des réactions directes de l'ozone moléculaire et les polluants ou indirectement par le biais des réactions radicalaires (principalement par des réactions avec OH[•]) [Muňoz, 2003].

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq. I.18). L'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq. I.19). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire de peroxyde d'hydrogène (Eq. I.20) [Iboukhoulef, 2014; Chebli, 2012].

$$O_3 \to O + O_2$$
 (Eq. I.18)

$$0 + H_2 O(g) \to 20H^{\bullet}$$
 (Eq. I.19)

$$0 + H_2O \rightarrow H_2O_2$$
 (Eq. I.20)

L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide [Von Gunten, 2003].

Les réactions de la molécule O₃ sont très sélectives et limitées sur les composés linéaires non saturés et sur les cycles aromatiques et à des groupes fonctionnels spécifiques. Les sites initiaux des réactions moléculaires sont soit des liaisons multiples (C=C, C=C-O-R, -C=C-X) ou des atomes portant une charge négative comme N, P, O, S et le carbone nucléophile [Goi, 2005; Rosal et al., 2010].

Les réactions intervenantes dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent donc être écrites comme suit, en tenant compte du pH de la solution considérée [Von Gunten, 2003]:

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$$
 k= 70 mol⁻¹L s⁻¹ (Eq. I.21).

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH^{\bullet} + O_2^{-\bullet} + O_2$$
 $k = 2.8 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ (Eq. I.22).

$$O_3 + O_2^{-\bullet} \to O_3^{\bullet-} + O_2$$
 $k = 1.6 \times 10^9 \text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ (Eq. I.23).

$$O_3 + OH^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2$$
 $k = 10^8 - 2 \times 10^9 \text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ (Eq. I.24).

L'emploi de l'ozone pour la dégradation de certains médicaments a été étudié, ainsi l'efficacité de cette méthode varie d'une molécule à une autre. Pour certains antibiotiques, le taux de minéralisation est dans l'ordre de 30% après plusieurs heures de traitement [Andreozzi et al., 2003]. Dans le cas d'amoxicilline, par exemple, la minéralisation est faible malgré une longue durée de traitement [Andreozzi et al., 2005].

III.6.1.4. Procédé O₃/UV

Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus [Chebli, 2012].

L'ozone absorbe les photons et se décompose en O_2 et oxygène moléculaire. En solution aqueuse, ce procédé conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon (Eq. I.25) [Iboukhoulef, 2014].

$$20_3 + H_20 + h\nu \rightarrow 2H0^{\bullet} + 30_2$$
 (Eq. I.25)

III.6.1.5. Peroxonation (H_2O_2/O_3)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène suivant l'(Eq. I.26) [Esplugas et al., 2002]:

$$O_3 + H_2 O_2 \to OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} + O_2$$
 (Eq. I.26)

Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation des radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂ [**Dirany**, **2010**]. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir, la faible solubilité de O₃, les réactions parasites consommant les OH[•], le type de polluant, le pH et la température [**Hernandez et al., 2002**]. En revanche, le système O₃/H₂O₂ présente l'avantage par rapport au système UV/O₃ de fonctionner dans une eau de forte turbidité ou sombre, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent [**Hernandez et al, 2002**].

III.6.1.6. Photo-peroxénation O₃/H₂O₂/UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles et offre de ce fait de plus larges applications [Dirany, 2010]. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène et l'irradiation par UV en radicaux HO• [Chebli, 2012]:

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
 (Eq. I.27)

$$O_3 + H_2 O_2 \rightarrow OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} + O_2$$
 $k \approx 10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Litter, 2005] (Eq. I.28)

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet}$$
 (Eq. I.29)

Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques [**Dirany, 2010**]. Sur les processus examinés par [**Lester et al., 2011**] : UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, O₃ et H₂O₂/O₃, le processus O₃ avait le taux de dégradation le plus élevé pour la dégradation de trimethoprim (TMP), par contre H₂O₂ / O₃ montre un taux de dégradation le plus élevé pour le ciprofloxacin (CIP) et le cyclophosphamide (CPD).

III.6.1.7. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

L'oxydation par le procédé Fenton des composés organiques miscibles ou solubles dans l'eau est l'une des réactions les plus connues parmi les réactions d'oxydations catalysées par un métal [Tekin et al., 2006]. En raison de rendement élevé de réaction, offre une source rentable de radicaux hydroxyles et il est facile à utiliser et à entretenir [Papic et al., 2009], le réactif de Fenton peut être utilisé pour le traitement de la micropollution causée par les produits pharmaceutiques résiduels dans les eaux de surface, ainsi que des effluents industriels [Ay et Kargi, 2010]. D'autre part, les réactifs utilisés (le fer et le peroxyde d'hydrogène) sont très abondants et non toxiques et facile à manipuler et sans danger pour l'environnement [Papic et al., 2009]. Le mélange de Fe₂SO₄ ou d'autre complexe ferreux (le réactif de Fenton) et H₂O₂ à faible pH, favorisant la décomposition de H₂O₂ via une série des réactions catalytiques par l'ion Fe²⁺ qui produisent des radicaux hydroxyles, généralement connus par leur capacité d'oxydation très élevé et peuvent oxyder les composés organiques récalcitrantes dans un temps plus au moins court [Tekin et al., 2006].

La réaction globale est :

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \to Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}$$
 (Eq. I.30)

Les radicaux hydroxyles générés sont capables d'attaquer rapidement les substrats organiques (RH) et ainsi provoquer la décomposition chimique de ces composés par addition sur la liaison insaturée C=C [Lucas et Peres, 2006].

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$
 (Eq. I.31)

$$R^{\bullet} + Fe^{3+} \to R^{+} + Fe^{2+}$$
 (Eq. I.32)

$$R^+ + H_2O \to ROH + H^+$$
 (Eq. I.33)

De nombreuses réactions concurrentes, peuvent être impliquées. Les radicaux hydroxyles peuvent être aussi consommés avec le Fe²⁺ ou le peroxyde d'hydrogène selon les réactions Eq.I.34 et Eq.I.35 **[Lucas et Peres, 2006]**:

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \to HO^{-} + Fe^{3+}$$
 (Eq. I.34)

$$HO^{\bullet} + H_2 O_2 \to H_2 O + HO_2^{\bullet}$$
 (Eq. I.35)

III.6.1.8. Procédés Photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

L'utilisation des procédés d'oxydation avancée solaires (POA), tels que le photo-Fenton pour le traitement des composés non biodégradables et/ou toxiques peuvent être une alternative aux procédés traditionnels [Trovo et al., 2011]. Des travaux antérieurs ont montré l'efficacité de ce processus sur la dégradation des différentes classes thérapeutiques de médicaments tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les analgésiques [Trovo et al., 2011]. Comme exemple de l'élimination des composés pharmaceutiques, [Gonzàlez et al., 2007] ont montré une dégradation complète de sulfaméthoxazole avec le système UV/H₂O₂/Fe²⁺ pour une concentration en H₂O₂ égal à 300 mg/L et Fe²⁺ égal à10 mg/L.

Les radicaux hydroxyles sont produits par la décomposition du peroxyde d'hydrogène lors de la réaction avec les ions ferreux en présence de la lumière UV, ce qui contribue à une voie supplémentaire pour la génération de radicaux libres, ce qui augmente la concentration des radicaux hydroxyles [Gonzàlez et al., 2007]. L'ion Fe³⁺ absorbe la lumière dans la plage allant jusqu'à 400 nm, ce qui permet l'utilisation de la lumière solaire tout en favorisant la photo-réduction, comme illustré dans l' (Eq.I.36) [Rozasa et al., 2010 ; Sires et al., 2007] :

$$Fe^{3+}OH^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$
 (Eq. I.36)

Dans le cas ou il n'y a pas d'interaction entre l'ion Fe³⁺ et le polluant, les complexes Fe³⁺(OH)₂ sont les sources des radicaux OH• sous l'effet d'irradiation comme présente l'équation (Eq. III.36) [Litter, 2005 ; Navarro et al., 2010].

Si le polluant est un acide carboxylique, l'ion Fe³⁺ forme des complexes stables qui présentent des bandes de transfert de charge ligand-métal dans le spectre UV-Vis. Ces complexes sont actifs en général, sous irradiation ils génèrent de Fe²⁺ [Litter, 2005; Navarro et al., 2010]:

$$Fe^{+3}(RCO_2)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet}$$
 (Eq. I.37).

Dans le procédé photo-Fenton, en plus des réactions du procédé Fenton, la formation du radical hydroxyle se produit également par les réactions suivantes [Litter, 2005]:

$$H_2O_2 + UV \to HO^{\bullet} + HO^{\bullet}$$
 (Eq. I.38).

$$Fe^{3+} + H_2O + UV \rightarrow HO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+}$$
 (Eq. I.39).

III.6.2. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène

III.6.2.1. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande [Litter, 2005]. La photocatalyse hétérogène a été intensément étudiée depuis la découverte du processus de décomposition de l'eau photoactivée utilisant du dioxyde de titane (TiO₂) comme électrode par Fujishima et Honda en 1972 [Kaan et al., 2012]. Diverses études ont été menées pour rechercher un photocatalyseur semi-conducteur idéal, mais le dioxyde de titane (TiO₂) reste comme une référence parmi d'autres semi-conducteurs CdS, SnO₂, WO₃, SiO₂, ZrO₂, ZnO, Nb₂O₃, Fe₂O₃, SrTiO₃... etc [Kaan et al., 2012].

III.6.2.1.a. Principe de photocatalyse hétérogène

Les principes de base de la photocatalyse hétérogène peuvent être résumés comme suit : La photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur tel que le TiO₂ est initiée par l'absorption d'un photon d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur (environ 3.2 eV pour anatase), ce qui produit des paires électron-trou (e⁻/h⁺), selon l'équation (I.40) [Litter, 1999]:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{cb}^-(TiO_2) + h_{\nu b}^+(TiO_2)$$
 (Eq. I.40)

Où **cb** est la bande de conduction et **vb** est la bande de valence.

L'électron et le trou peuvent se recombiner, libérant l'énergie de la lumière absorbée sous forme de chaleur, sans effet chimique, comme peuvent être piégés ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur), le trou de la bande de valence est fortement oxydant et un électron de la bande de conduction est fortement réducteur [Ibhadon et Fitzpatrick, 2013].

Un mécanisme simplifié de la photo-activation d'un catalyseur à base de semiconducteur est présenté sur la Figure (I.6).

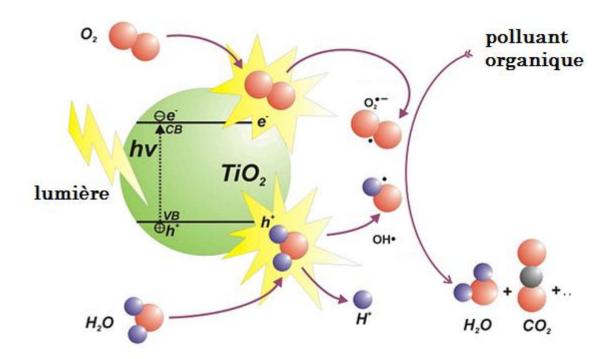


Figure I.6 : Schéma de semi-conducteur excité par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence [Ibhadon et Fitzpatrick, 2013].

Sur la surface du semi-conducteur, l'électron excité et le trou peuvent participer à des réactions d'oxydo-réductions avec l'eau, l'ion hydroxyde (OH⁻), des composés organiques ou d'oxygène menant à la minéralisation des polluants [**Ibhadon et Fitzpatrick**, **2013**].

En fait, la recherche montre que les charges peuvent réagir directement avec les polluants adsorbés, mais les réactions avec l'eau sont prédominantes puisque les molécules d'eau sont plus abondantes que les molécules des polluants. Par conséquent, l'oxydation de l'eau ou l'ion OH par le trou produit le radical hydroxyle (OH), un oxydant puissant [Ibhadon et Fitzpatrick, 2013].

III.6.2.1.b. Mécanisme réactionnel photocatalytique

Le processus de photocatalyse hétérogène est très complexe. La voie d'oxydation n'est pas encore très claire. Jean-Marie Herrmann a proposé cinq étapes de processus classique de la photocatalyse hétérogène [Jean-Marie Herrmann, 1999]:

- ✓ Transfert de réactifs à la surface.
- ✓ Adsorption de l'un des réactifs.
- ✓ Réaction dans la phase adsorbée.
- ✓ Désorption du produit (s).
- ✓ La diffusion du produit (s) à partir de la surface.

Il ya deux voies par lesquelles les radicaux OH^{\bullet} peuvent être formés. La réaction de la bande de valence "trous" h_{vb}^{+} soit avec H_2O adsorbé ou avec les groupes OH^{-} sur la surface de la particule de TiO_2 (Éq. I.41 et Eq. I.42) [Kaan et al., 2012]:

$$TiO_2(h_{vb}^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^{\bullet} + H^+$$
 (Eq. I.41)

$$TiO_2(h_{vb}^+) + HO_{ads}^- \to TiO_2 + HO_{ads}^{\bullet}$$
 (Eq. I.42)

III.6.2.2. Photo-Fenton hétérogène

Le principal inconvénient du procédé classique de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) est le fait que le Fer soluble, ajouté en tant que catalyseur ne peut être retenu dans le processus, car il entraîne une pollution de l'eau supplémentaire. Une boue de fer indésirable est générée, ce qui nécessite un traitement et une élimination appropriée [Dulova et al., 2011]. Pour éviter la précipitation du Fer dissous, des systèmes hétérogènes ont été préparés qui utilisent des catalyseurs pouvant recyclés à base de Fer, comme par exemple minerais de Fer [Garrido-Ramírez et al., 2010; Moura et al., 2009] ou un catalyseur préparé en immobilisant le Fer sur la surface de support poreux comme : le dioxyde de titane [Banic et al., 2011], des silicates et des zeolites [Navalon et al., 2010], des argiles à pilier mixtes [Hassan et Hameed, 2011; Catrinescu et al., 2012], de la goethite [Lu, 2000; Lioua et Lu, 2008; Guimaraes et al., 2008].

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques. La décomposition de H₂O₂ dans la réaction de Fenton hétérogène suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène [Hassan et Hameed, 2011].

Les principaux avantages de l'application de minerais de fer dans le procédé Fenton sont [Dulova et al., 2011] :

- de longues périodes de vie du catalyseur sans avoir besoin de régénération ou de remplacement;
- le catalyseur peut être retiré de l'eau traitée par sédimentation ou filtration;
- le pH des milieux traités peut être dans la plage 5-9;
- la réaction est pratiquement insensible à la concentration de carbonate inorganique.

IV. Catalyseurs solides utilisés en photo-Fenton hétérogène

IV.1. La goethite

La goethite ou hydroxyde de fer, est une espèce minérale, assez répandue et le principal constituant de la limonite. Elle se présente le plus souvent en masse compacte, réniforme ou stalactiformes à la structure radiée ou terreuse. En masse compacte, elle prend une couleur noire métallique dans une gangue de limonite jaune ocre. La goethite est connue depuis la préhistoire. Elle a été utilisée comme pigment dans les peintures de la grotte de Lascaux. Elle a été décrite par le minéralogiste Johann Georg Lenz (1748-1832) en 1806 et dédiée à l'écrivain allemand Johann Wolfgang von Goethe, qui s'intéressait à la minéralogie [Yve Gautier, 2014]. La structure de la goethite y compris la synthèse survenant naturelle et artificielle est illustrée dans la figure (I.7) [Huang, 2012].

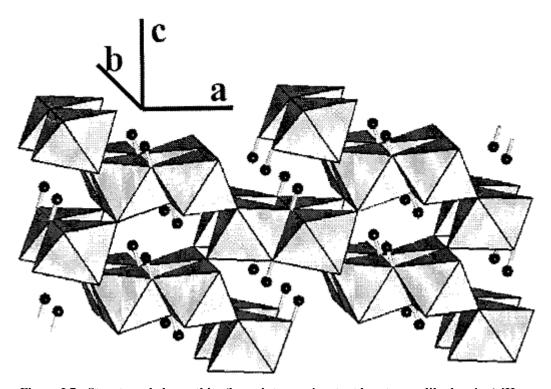


Figure I.7 : Structure de la goethite (les points représentent les atomes d'hydrogène) [Huang,

Récemment, l'utilisation de la goethite (-FeOOH) en présence du peroxyde d'hydrogène a été trouvée efficace pour oxyder des composés organiques due à l'effet catalyse par les ions ferreux générés sur la surface de la goethite [Lu, 2000].

[**Lioua** *et* **Lu, 2008**] ont étudié la dégradation de l'acide picrique et le picrate d'ammonium par le procédé FeOOH/H₂O₂/UV.

[Lu, 2000] a étudié la dégradation de $3.4 \times 10^{-4} \,\mathrm{M}$ des chlorophenoles en présence d'une dose optimale en goethite de $0.4 \,\mathrm{mg/l}$, et $2.2 \times 10^{-3} \,\mathrm{M}$ de $\mathrm{H_2O_2}$.

[**Dulova et al., 2011**] ont étudié la dégradation catalytique de l'acide picrique par des processus basés sur Fenton hétérogènes par les systèmes H₂O₂/α-FeOOH et H₂O₂/Fe₃O₄.

[**Wu et** *al.*, **2012**] ont étudié la décoloration de l'orange G en solution aqueuse par une réaction de Fenton hétérogène catalysée par la goethite.

[Li et Zhang., 2010] ont essayé L'oxydation catalytique de méthyle orange par un catalyseur FeOOH amorphe développé à partir des cendres volatiles (fly ash) à teneur élevée en fer.

[Yaping et Jiangyong, 2010] ont préparé des photocatalyseurs par l'enrobage d'une résine échangeuse d'ions par des particules de la goethite afin d'améliorer l'efficacité de la dégradation de 17b-Estradiol et l'Estrogene dans les eaux usées.

[Nie et al., 2009] ont préparé des catalyseurs goethite-oxydes de cuivre pour augmenter le rendement de la minéralisation des contaminants pharmaceutiques.

IV.2. Mécanisme d'oxydation à la surface de la goethite

Dans le procédé goethite/H₂O₂, les ions ferreux sont générés par la dissolution de la goethite comme montré ci-dessous [**Dulova et al., 2011 ; Lioua et Lu, 2008**] :

$$\alpha - FeOOH + \frac{1}{2}H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O$$
 (Eq. I.43)

Les ions ferreux sont dissous dans la solution et ensuite mélangés avec du peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles (OH[•]), communément décrit comme réaction de Fenton [Dulova et al., 2011 ; Lioua et Lu., 2008]

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \to OH^{\bullet} + OH^{-} + Fe^{3+}$$
 (Eq. I.44)

$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \to OH^{-} + Fe^{3+}$$
 (Eq. I.45)

Par conséquent, la goethite a été choisie en raison de sa nature catalytique éprouvée et excellent. En outre, la goethite est l'une des formes les plus répandues de fer oxy-hydroxydes dans les sols terrestres, des sédiments et des dépôts de minerai. La goethite est très stable avec une très faible solubilité (p $Ka_{sp} = 14,7$) [Wu et al., 2012].

[Lin et Gurol., 1998] supposent qu'aucune dissolution de goethite se produit et que toutes les réactions ont eu lieu à la surface de solide. Par conséquent, la formation des radicaux hydroxyles s'effectue par catalyse hétérogène.

IV.3. Les argiles

IV.3.1. Généralité

Le mot argile est cependant plus récent, il vient du grec Argilos dérivé d'argos qui veut dire blanc. Les spécialistes des diverses techniques utilisant les matériaux argileux ont tenté de les caractériser par leur comportement au feu (pour les céramistes), par leurs propriétés adsorbantes et en particulier décolorantes (pour les drapiers) et enfin par la dimension de leurs particules consécutives. D'après Lapparent, 1937, l'argile s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose [Errais, 2011].

D'un point de vue géologique, l'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille est inférieure à 2 µm. Comme matériaux, les argiles sont utilisées dans différents domaines industriels : à savoir dans la fabrication des matériaux de construction, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique [Charradi, 2010].

IV.3.2. Classification des argiles

On peut distinguer deux grandes classes d'argiles [Gregoire, 2012] :

• Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaèdriques et tétraedriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence des cations dans l'espace interfoliaire.

• Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution des cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

IV.3.3. Les hydroxydes doubles lamellaires

Hydroxydes doubles couches (LDH), également connus comme l'argile anionique ou hydrotalcite sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalents [Peng et al., 2009]. Cependant, contrairement aux silicates lamellaires, les couches d'hydroxyde affichent une charge de surface positive, qui est compensée par les anions situés dans les domaines entre les couches adjacentes [Peng et al., 2009]. Les composés de type hydrotalcite (HT) sont largement utilisés, probablement en raison du fait que la plupart des caractérisations a été effectuée sur hydrotalcite (Mg, Al, hydroxycarbonate) et qu'il peut être facilement et économiquement synthétisé [Del Hoyo, 2007].

IV.3.4. Structure de base d'un hydroxyde double lamellaire

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite Mg(OH)₂, appartenant au type structural CdI₂. Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg²⁺ est entouré par 6 ions OH⁻, formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arrête. Les ions hydroxyles sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches d'octaèdres sont empilées selon la direction z pour former une structure tridimensionnelle (Figure IV.2), Les octaèdres hydroxydes sont légèrement aplatis le long de la direction d'empilement (z) de telle sorte que la symétrie s'apparente davantage à D_{3d} plutôt que O_h. Cette légère distorsion ne change en rien la symétrie hexagonale de la maille et le groupe d'espace de la brucite est alors P-3m1 [Gregoire, 2012].

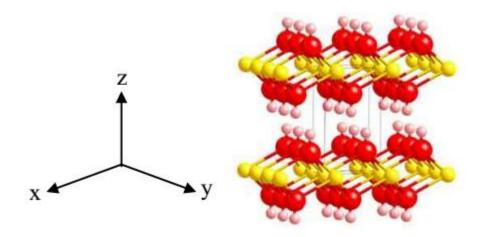


Figure I.8: Structure de la brucite Mg(OH)₂

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg²⁺ de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex: Al³⁺ dans le cas des hydrotalcites et Fe³⁺ pour les pyroaurites) générants ainsi une charge positive. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurants ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (Figure I.9) [Dussault, 2005].

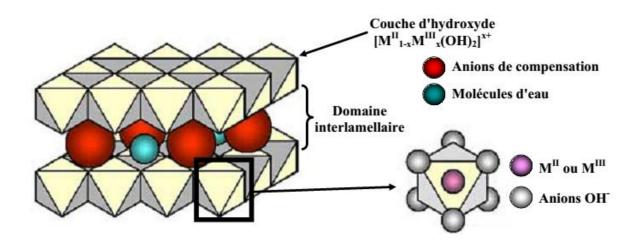


Figure I.9 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite [Dussault, 2005].

L'application des LDHs comme catalyseurs est connue récemment dans la chimie fine, à cause de leurs meilleurs activités catalytiques, une bonne sélectivité et durée de vie. Elle

intervient dans des réactions de polymérisation, reformage des hydrocarbures ...etc [Gregoire, 2012].

Néanmoins, il existe très peux études où des argiles synthétiques contenant le fer ont été testées en tant que catalyseur solide pour promouvoir la réaction de Fenton hétérogène.

[Catrinescu et *al.*, 2012] ont synthétisé une argile à piliers avec le Fer et Al pour l'oxydation photo-Fenton du 4-chlorophenol.

[Arora, 2010] a synthétisé hydroxyle-Fe-piliers-bentonite, une argile qui contient le Fer afin de_l'utiliser pour la dégradation du Rose de Bengal par le système photo-Fenton hétérogène.

[Carriazo et *al.*, 2005] ont étudié l'oxydation de phénol par le processus Fenton généré par un catalyseur préparé par l'incorporation du Fer sur la surface des argiles à piliers.

V. Technologie de micro-ondes

V.1. Introduction

La technologie de micro-ondes (MW) a été largement utilisée dans de nombreuses applications domestiques, industrielles et médicales telles que la stérilisation des aliments, des synthèses organiques/inorganiques, polymérisation, déshydratation, des analyses et de l'extraction et la destruction biologique [Mudhoo et Sharma, 2011]. Au cours des dernières années, l'irradiation MW a attiré l'attention des chimistes en raison de sa capacité de chauffage au niveau moléculaire qui conduit à des réactions thermiques homogènes et rapides [Liu et al., 2004]. L'irradiation par micro-ondes a été utilisée dans de nombreux laboratoires de recherche et des tests de routine pour une décomposition de large variété d'échantillons telles que les produits pharmaceutiques [Silva et al., 2013].

V.2. mécanisme de chauffage par MW

MW se trouvent entre les fréquences des ondes radio et les fréquences infrarouges du spectre électromagnétique. L'énergie MW absorbée est convertie en chaleur dans le matériau, ce qui entraîne une augmentation de la température [Mudhoo et Sharma, 2011]. L'effet de MW est caractérisé par l'amélioration de la vitesse de réaction et le chauffage sélectif dû à la vibration des molécules internes [Bo et al., 2006].

Le mécanisme de chauffage par micro-ondes repose sur le fait que les molécules polaires telles que l'eau, possèdent une partie chargée positivement et l'autre partie

négativement. Ces molécules forment donc des dipôles électriques [**Iboukhoulef**, **2014**]. Sous l'action d'un champ micro-ondes, la majorité des molécules ne tourne pas avec le changement alternatif du champ mais frissonne comme montre la figure (I.10) [**Ferhat**, **2010**].

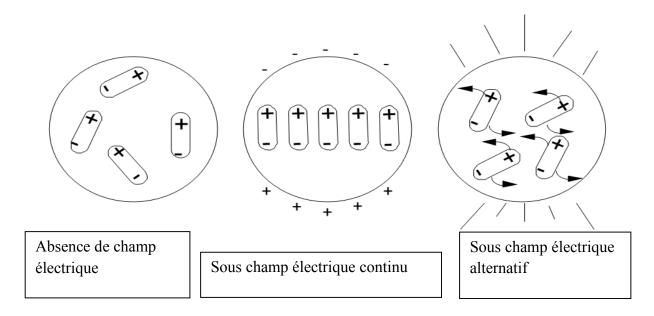


Figure I.10: Distribution des dipôles sous l'effet d'un champ électrique [Ferhat, 2010].

V.3. Application de la technologie des micro-ondes dans la dégradation des effluents pharmaceutiques dans les eaux usées

La technique MW a également trouvé des applications en génie de l'environnement. Le traitement MW assisté a été appliqué au cours des deux dernières décennies dans les domaines domestiques, industriels et médicaux. Les applications de l'énergie de micro-ondes pour améliorer les réactions chimiques sont bien connues. Plus précisément, il a été constaté que l'irradiation de micro-ondes pourrait améliorer significativement l'efficacité photocatalytique [Liu et al., 2004].

Cependant, des publications récentes ont été rapportées dans la littérature en utilisant la technologie de micro-onde pour la dégradation des produits pharmaceutiques :

Les résultats obtenus par [**Zhihui et** *al.*, **2005**] ont montré que l'irradiation par microondes améliore grandement l'efficacité des POAs (UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂) pour la dégradation de 4-chlorophénol. [Gromboni et al., 2007] ont trouvé que le couplage de système photo-Fenton avec l'irradiation par MW dégrade efficacement les résidus de pesticide *chlorfenviphos* and *cypermethrin* (>98%) en 4 min.

[Qi et al., 2014] ont montré que la vitesse de dégradation du SMX par un système $MW/S_2O_8^{2-}$, est largement supérieure en comparaison avec un chauffage conventionnel. Ainsi que les essais de toxicité aiguë par *Photobacterium phosphoreum*, *Vibrio fischeri* et *Vibrio qinghaiensis* d'une solution de SMX indiquent une augmentation importante d'inhibition de la luminescence lors des premiers 4 min (de 22.6 % à l'état initial (sans chauffage), à plus de 99.9 %), suivi par une diminution (moins de 10%, après 60 min) indiquant l'élimination de la toxicité de la solution vis-à-vis de ces bactéries, après le traitement par le système $MW/S_2O_8^{2-}$.

[Homem et *al.*, 2013] ont montré que l'utilisation du système MW/Fe²⁺ a conduit à des meilleurs résultats que l'application de la réaction de Fenton traditionnel.

Conclusion

On a essayé dans cette étude bibliographique de surligner les différentes contaminations pharmaceutiques dans les eaux usées et leurs transferts vers les eaux de surface et par conséquent, les eaux souterraines. Nous avons essayé de mettre en évidence les effets de ces polluants sur l'environnement et l'homme. Ces effets négatifs nécessitent de développer des techniques appropriées pour les éliminer.

Le sulfaméthoxazole est un antibiotique largement utilisé pour les humains et le vétérinaire. Il a été détecté dans les eaux superficielles ou souterraines dans plusieurs sites dans le monde. Malgré les doses très faibles détectées, il peut provoquer des risques aigus pour l'environnement et l'être humain, il est donc nécessaire de développer des techniques plus puissantes et plus économiques pour limiter leur présence dans le milieu aquatique.

Les POAs apparaissent comme les procédés les plus adaptables dans le traitement des eaux contaminées par des composés pharmaceutiques, une technique de traitement plus appropriée à l'élimination des effluents médicamenteux est celle a le pouvoir de dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation des sous-produits pouvant être plus dangereux que les polluants parents et plus particulièrement, empêcher la formation des composés cancérigènes.

La goethite et l'argile incorporée de Fer sont deux catalyseurs testés dans ce travail pour l'oxydation de SMX par le procédé photo-Fenton hétérogène et Fenton hétérogène assisté par micro-ondes.

Références bibliographiques du chapitre I

Alighardashi A (2007). Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines. *Thèse doctorat*. École Nationale Supérieure des Industries Chimiques. École Doctorale RP2E. Institut National Polytechnique de Lorraine, université de Nancy.

Ambuludi S. L (2012). Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. *Thèse doctorat*. École Doctorale SIE. Université Paris-est.

Andreozzi R., Marotta R., Praéxus N. A (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodergradation in aquatic environment. *Chemosphere*. 50: 1319-1330.

Andreozzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N (2005). Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*. 122: 243-250.

Ankri J., Julie P (1999). Médicament et santé publique. Revue adsp. n° 27 juin 1999.

Arora R., Chanderia K., Punjabiand P. B., Sharma V. K (2010). Synthesis, characterization of hydroxyl-Fe-pillared-bentonite and its use in heterogeneous photo-fenton degradation of rose bengal. *Jornal of Chemecal and Pharmaceutical Researsh*. 2(2): 627-636.

Avisar D., Yaal L., Daniel R (2009). Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. *Science of the Total Environment*. 407: 4278-4282.

Ay F., Kargi F (2010). Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 179: 622-627.

Baquero F., Jose-Luis M., Rafael C (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*. 19 : 260-265.

Banic N., Biljana A., Jugoslav K., Daniela S., Davor L., Zara C., Valéria G (2011). Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental.* 107 : 363-371.

Baumgarten B., Jeannette J., Thorsten R., Martin J (2011). Long term laboratory column experiments to simulate bank filtration: Factors controlling removal of sulfamethoxazole. *Water research*. 45: 211-220.

Beltran F. J., Almudena A., Juan F., Garcia-Araya., Ana O (2008). Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water research*. 42:3799-3808.

Ben Youssef S (2013). Médicaments anti-infectieux en médecine vétérinaire. « Généralité sur les antibiotiques ». Ecole Nationale de Médecine Vétérinaire de Sidi Thabet (Tunisie).

Besse J-P., Jeanne G (2007). Médicaments à usage humain : risque d'exposition et effets sur les milieux récepteurs. *Agence de l'Eau R.M.C.*, Lyon, 241 p.

Besse J-P (2010). Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. *These de doctorat*. Université de Metz – UFR SCI.F.A.

Bo L., Xie Q., Shuo C., Huimin Z., Yazhi Z (2006). Degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by microwave assisted oxidation process through a granular activated carbon fixed bed. *Water research*. 40: 3061-3068.

Bouvier M., François D., Rémi G (2010). Médicament et environnement : la régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental. *Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable*. Rapport n° : 007058-01.

Budzinski H., Anne T (2006). Présence des résidus de médicaments dans les différents compartiments du milieu aquatique. *Environnement, Risques et Santé*. Vol. 5, n° 4, juillet-août 2006.

Carriazo J., Gue'lou E., Barrault J., Tatiboue"t J M., Molina R., Moreno S (2005). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. *Water Research*. 39: 3891-3899.

Catrinescu C., Daniela A., Petru A., Carmen T (2012). Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al–Fe PILC. *Applied Clay Science*. 58: 96-101.

Charradi K (2010). Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires. *Thèse en Co-tutelle de doctorat*. L'Université 7 Novembre de Carthage et de l'Université de Grenoble.

Chebli D (2012). Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. *Thèse doctorat en sciences*. La faculté de technologie. Université Ferhat Abbas.

Colette-Bregand., James A., Munchy C., Boquenne G (2009). Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques. Etat des lieux et perspectives. Dépatement Biogéochimie et Ecotoxicologie. Direction Centre Nante.

Dangoumau J (2006). Pharmacologie générale. Université Victor Segalen- Bordeaux 2 département de pharmacologie. *Edition* 2006.

Dehghani S., Ahmad J. J., Mahdi F., Mitra G (2013). Sulfonamide antibiotic reduction in aquatic environment by application of fenton oxidation process. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 10 (29):1-5.

Del Hoyo C **(2007)**. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied Clay Science*. 36: 103-121.

Desclaux A., Joseph-Josy L (2003). Présentation : cultures et médicaments. Ancien objet ou nouveau courant en anthropologie médicale. *Revue Anthropologie et Sociétés*. 27 (2) : 5-21.

Dirany A (2010). Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. *Thèse de doctorat*. École Doctorale SIE.Université Paris-est.

Dirany A., Ignasi S., Oturan N., Oturan M. A (2010). Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*. 81:594–602.

Dulova N., Marina T., Aleksandr D (2011). Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes. *Environmental Technology*. 32 (4): 439-446.

Dussault L (2005). Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. *Thèse doctorat*. Ecole doctorale des sciences exactes et de leurs applications. L'université de Pau et des Pays de L'Adour.

Elmolla E. S., Chaudhuri M (2009). Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*. 172: 1476-1481.

Elmolla E. S., Chaudhuri M (2010a). Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 256: 43-47.

Elmolla E. S., Chaudhuri M (2010b). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*. 252: 46-52.

Epold I., Dulova N., Trapido M (2012). Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis. *Journal of Environmental Engineering & Ecological Science*. 2050-1323-1-3.

Errais E (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorant anionique. *Thèse de doctorat*. Université de Strasbourg.

Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 36: 1034–1042.

Eurin J., Donatienne O., Karen T., Marc C (2004). Contamination des eaux superficielles par les substances pharmaceutiques : Diffusion d'antibiotiques par la médecine humaine et les activités d'élevage. Laboratoire Hydrologie et Environnement EPHE/UMR Sisyphe 4, place Jussieu 75252 Paris cedex 5.

Ferhat A (2010). Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application. *Thèse doctorat*. L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & L'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès.

Fernández A. M. L., Rendueles M., Díaz M (2014). Competitive Retention of Sulfamethoxazole (SMX) and Sulfamethazine (SMZ) from Synthetic Solutions in a Strong Anionic Ion Exchange Resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 32: 763-781.

Focazioa M. J., Kolpin D. W., Barnes K. K., Furlong E. T., Meyer M. T., Zaugg S. D., Barber L. B., Thurman M. E (2008). A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States II) Untreated drinking water sources. *Science of the total environnement*. 402: 201-216.

Garcia-Galan J. M., Diaz-Cruz S. M., Barcelo D (2008). Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics. *Trends in Analytical Chemistry*. 27 (11):1008-1022.

Gaudillière Jean-Paul (2007). L'industrialisation du médicament : une histoire de pratiques entre sciences, techniques, droit et médecine. *Gesnerus*. 64 : 93-108.

Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. A review. *Applied Clay Science*. 47: 182-192.

Genopole®: « Biotechnologie et médicaments du futur » www.genopole.fr.

Ginebreda A., Isabel M., Miren L. de Alda., Rikke B., Julio López-Doval., Damià B (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Liobregat River (NE Spain). *Environment International*. 36: 153-162.

Glaze W.H., Kwang J.W., Chapin D.H (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*. 9:335-352.

Goi A (2005). Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation. *PhD Thesis*. Tallinn University of Technology.

Gonzalez O., Carme S., Santiago E (2007). Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*. 146: 459-464.

González T., Joaquín R. D., Patricia P., Jesús S-M., Eduardo M. Cuerda-Correa (2011). Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination*. 280: 197-202.

Gregoire B (2012). Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. *Thèse de doctorat*. L'Université de Lorraine.

Gromboni C. F., Marcos Y. K., Antonio G. F., Joaquim A. N., Ana R. A. Nogueira (2007). Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 185: 32-37.

Guimaraes Iara R., Oliveira Luiz C.A., Queiroz Paulo F., Ramalho Teodorico C., Pereirab Marcio., Fabris Jose D., Jose D. Ardisson (2008). Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A: General*. 347: 89–93.

Haddou M (2010). Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. *Thèse de doctorat*. Université de Toulouse.

Haguenoer Jean-Marie (2010). Les résidus de médicaments présentent ils un risque pour la santé publique. *Santé publique*. 22 (3) : 325-342.

Hammami S (2008). Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. *Thèse de doctorat*. Institut Francilien des Sciences Appliquées. Université Paris-Est.

Hassan H., Hameed B.H (2011). Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*. 171: 912-918.

Heberer T (2002a). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*. 131: 5-17.

Heberer T (2002b). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*. 266: 175-189.

Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R (2002). Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*. 92: 33-50.

Hijosa-Valseroa M., Guido F., Michael P. Schlüsener., Ricardo Sidrach-Cardona., Javier Martín-Villacorta., Thomas T., Eloy B (2011). Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. *Chemosphere*. 83:713-719.

Homem V., Lúcia S (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matricese. A review. *Journal of Environmental Management*. 92 : 2304-2347.

Homem V., Arminda A., Lúcia S (2013). Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*. 220 : 35-44.

Huang C-H., Renew J. E., Pinkston K., Sedlak D. L (2001). Occurrence and Fate of Antibiotic Compounds in Municipal Wastewater and Animal Waste. Conference Proceeding. *The Water Environment Federation 74*Th Annual Conference (WEFTEC). October 13-17, 2001, Atlanta, USA.

Huang W (2012). Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes : impact of iron complexing agent ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS). *Thèse en cotutelle de doctorat*. Université Blaise Pascal avec l'université de Wuhan.

Iboukhoulef H (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). *Thèse de doctorat*. Université Moloud Maamri. Tizi Ouzou.

Ibhadon A. O., Fitzpatrick P (2013). Review Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*. 3: 189-218.

Jean-Marie H (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53: 115-129.

Kaan Cheng C., Azrina Abd A., Shaliza I., Manickam M., Pichiah S (2012). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment - A Review, Studies on Water Management Issues, Dr. Muthukrishnavellaisamy Kumarasamy (Ed.), ISBN: 978-953-307-961-5, InTech, Available from:

http://www.intechopen.com/books/studies-on-water-managementissues/heterogeneous-photocatalytic-oxidation-an-effective-tool-for-wastewater-treatment-a-review.

Keil F (2008). Stratégies à la Gestion des Résidus de Médicaments dans l'Eau Potable. *Institut de Recherche Sociale-Ecologique*. (ISOE) GmbH, Projet de recherche start.

Kolpin D.W., Skopec M., Meyer M.T., Furlong E.T., Zaugg S.D (2004). Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*. 328: 119-130.

Kools S. A. E., Moltmann J. F., Knacker T (2008). Estimating the use of veterinary medicines in the european union. *Regulatory Toxicology & Pharmacology*. 50: 59-65.

Kümmerer K (2004). Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risks. *Springer*, XXXI, 527 p, Hardcover.

Landry Y (2012). Initiation à la connaissance du médicament-UE6. *Livre Dunod*, Paris, 2012. ISBN 978-2-10-058213-6.

Lester Y., Avisar D., Gozlan I., Mamane H (2011). Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ advanced oxidation process. *Water Science & Technology*.

Lin G., Gurol M.D (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32 : 1417-1423.

Lioua M-J., Lu M-C (2008). Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*. 151 : 540-546.

Litter M (1999). Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems, *Review. Applied Catalysis B: Environmental.* 23: 89-114.

Litter M (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Handbook Environmental Chemistry*. Part M. 2 : 325-366.

Liu X., Xie Q., Longli B., Shuo C., Yazhi Z (2004). Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Carbon*. 42: 415-422.

Li Y., Zhang F-S (2010). Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash. *Chemical Engineering Journal*. 158: 148-153.

Loi 85-05 du 16/02/1985 relative à la protection de la santé. *Journal officiel de la république algérienne*. Articles 170-174.

Lucas M. S., Peres J. A (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 71: 236-244.

Lu M-C (2000). Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*. 40: 125-130.

Moura F. C.C., Araujo M. H., Costa R. C. C., Fabris J. D., Ardisson J. D., Macedo Waldemar A.A., Lago R. M (2005). Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*. 60: 1118-1123.

Mudhoo A., Sharma S. K (2011). Microwave Irradiation Technology In Waste Sludge And Wastewater Treatment Research. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 41: 999-1066.

Muňoz S. V. M (2003). Coupled Advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. *Thèse de doctorat N*° 2785. Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne.

Nakata H., Kannan K., Jones P. D., Giesy J. P (2005). Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence detection. *Chemosphere*. 58: 759-766.

Navalon S., Mercedes A., Hermenegildo G (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99: 1-26.

Navarro R. R., Hiroyasu I.., Kenji T (2010). Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. *Chemosphere*. 80: 404-409.

Nie Y., Chun H., Jiuhui Q., Xu Z (2009). Photoassisted degradation of endocrine disruptors over CuOx–FeOOH with H₂O₂ at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87 : 30-36.

Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J (2004). Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique*. 277-278, 57-64.

Papic S., Dinko V., Natalija K., Danijel S (2009). Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*. 164: 1137-1145.

Peng H., Wuiwui C. T., Lu S., Shu H., Chaobin H., Tianxi L (2009). Preparation and mechanical properties of exfoliated Co-Al layered double hydroxide (LDH)/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. *Composites Science and Technology*. 69: 991-996.

Pereira J. H.O.S., Vitor J. P. V., Maria T. B., Oscar G., Santiago E., Rui A. R. B (2011). Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*. 85: 2732-2740.

Polubesova T., Dikla Z., Ludmila G., Shlomo N (2006). Water remediation by micelle-clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics. *Water Research*. 40: 2369-2374.

Qiao H-T., Yun L., Yuan-Hua D., Sirui L., Ping W., Tao J (2014). Adsorption of sulfamonomethoxine antibiotics to cucurbit[6]uril polymer: kinetics and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*. 1-9.

Qi C., Liu X., Lin C., Zhang X., Ma J., Tan H., Ye W (2014). Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*. 249: 6-14.

Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J. A., Petre A., Garcia-Calvo E., Gomez M. J., Aguera A., Fernandez-Alba A. R (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *water research*. 44: 578-588

Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie (2008). « Médicament et environnement ».

Rozasa O., David C., Mondaca M. A., Montserrat P-M., Héctor D. M (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 177: 1025-1030.

Sievers M (2011). Advanced oxidation processes, in Treatise on Water Science. P, Wilderer (Ed). *Elsevier (ISBN: 978-0-444-53199-5)*. Chapter 4.13, Pages 377-408.

de Silva F. E. B., Cristina K. L., Becker N., Barbosa F de Souza., Picolotto R. S., Barin J. S., Flores Érico M. M (2013). Innovative use of microwave radiation in forced degradation of azol pharmaceutical. *Rev. Bras. Farm.* 94 (3): 265-272.

Sires I., Conchita A., Pere L. C., Francesc C., Jose Antonio G., Rodriguez R. M., Enric B (2007). Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*. 66: 1660-1669.

Szabó R. K (2010). Decomposition of some pharmaceuticals by Advanced Oxidation Processes. *Thèse de doctorat*. Doctoral School of Environmental Sciences (University of Szege). Ecole Doctorale Science pour l'Environnement Gay Lussac (Université de Poitiers).

Teixeira S., Delerue-Matos C., Santos L (2012). Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environ Sci Pollut Res.* 19: 3096-3106.

Tekin H., Okan B., Selale S. A., Tolga H. B., Haluk C., F. Dilek Sanin., Filiz B. D., Ulku Y (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 136: 258-265.

Thomasa M. A., Parag P. J., Rebecca D. K (2012). Gene-class analysis of expression patterns induced by psychoactive pharmaceutical exposure in fathead minnow (Pimephales promelas) indicates induction of neuronal systems. *Comparative Biochemistry and Physiology*. Part C. 155: 109-120.

Trovo A. G., Raquel F. P. N., Ana A., Amadeo R. Fernandez-Alba., Carla S., Sixto M (2009). Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Research*. 43: 3922-3931.

Velichkova F. A (2014). Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. *Thèse de doctorat*. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). L'université de Toulouse.

Von Gunten U (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*. 37: 1443-1467.

Wu H., Xiaowen D., Dayi D., Yufeng G., Liguo Z., Guangping H (2012). Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental Technology*. 33 (14): 1545-1552.

Yaping Z., Jiangyong H (2008). Photo-Fenton degradation of 17b-estradiol in presence of α-FeOOHR and H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*. 78 : 250-258.

Yaping Z., Jiangyong H (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst-FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 212: 94-100.

Yu L., Fink G., Wintgens T., Melina T., Ternes T.A (2009). Sorption behavior of potential organic wastewater indicators with soils. *Water Research*. 43: 951-960.

Yve G, « GOETHITE », Encyclopédia universalis[en ligne], consulté le 6 janvier 2015. URL : http://www.universalis.fr/encyclopedie/goethite/

Zhang T., Li B (2011). Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatement plants. *Environmental Science and Technology*. 41: 951-998.

Zhang X., Bopan, K. Y., Di Zh., Juan H (2010). Adsorption of sulfamethoxazole on different types of carbon nanotubes in comparison to other natural adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health*. Part A, 45: 1625-1634.

Zhihui A., Yang P., Lu X (2005). Degradation of 4-Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 60: 824-827.

Zhou H., Smith D. W (2001). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J.Civ. Eng.* 28: 49-66.

CHAPITRE II Materiel & Méthodes

I. Produits chimiques et matériels utilisés

I.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée préalablement filtrée sur des membranes de 0.45 µm (système de filtration sous vide Nagent).

Tableau II.1: Fournisseurs et qualité des réactifs utilisés.

Produit	Fournisseur	pureté
Sulfaméthoxazole	SIGMA-ALDRICH	100 %
H ₂ SO ₄	PANREAC	96 %
NaOH	PANREAC	98 %
H_2O_2	SCHARLAU	30 %
H ₃ PO ₄	SCHARLAU	85 %
Acetonitrile	PANREAC	83 70
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	PANREAC	99.9 %
AlCl ₃ 6H ₂ O	PANREAC	99-100 %
FeCl ₃ · 6H ₂ O	PANREAC	99-100 %
Fe(NO ₃) ₃	PANREAC	97-100 %
3/3		Min 98 %

I.1.1. Propriétés physico-chimiques du sulfaméthoxazole

Le sulfaméthoxazole est un composé amphotère qui possède deux groupes fonctionnels ionisables jugés pertinents pour la gamme de pH de l'environnement : l'amine anilinique et les groupements amide; par conséquent, sa solution de spéciation dépendra de la valeur de pKa et le pH du milieu [Teixeira et al., 2012], c-t-d il peut exister sous forme de cations, d'anions et / ou des molécules neutres en fonction des valeurs de pH en raison de ses deux pKa [Pan et al., 2014 ; Hou et al., 2013 ; Zhang et al., 2011].

La figure (II.1) représente le coefficient de distribution de la molécule SMX en fonction du pH [Qi et al., 2014].

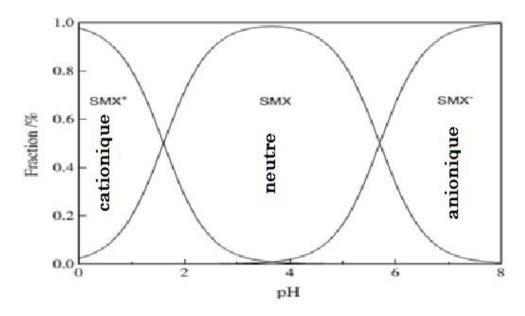


Figure II.1: Distribution des molécules de SMX en fonction du pH [Qi et al., 2014].

La longueur d'onde correspondante à l'absorption maximale est de 253 nm à pH neutre et basique, alors qu'elle est de 268 nm à pH acide comme illustre le spectre dans la figure (II.2).

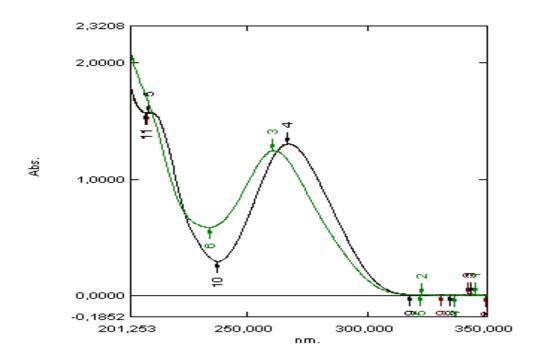


Figure II.2 : La longueur d'onde max (λ_{max}) à pH acide (le spectre noire), pH neutre et basique (le spectre vert).

Le tableau (II.2) résume les propriétés physico-chimiques de l'antibiotique sulfaméthoxazole [Qi et al., 2014]:

Tableau II.2 : les propriétés physico-chimiques de sulfaméthoxazole

Nom	Sulfaméthoxazole	
Famille	Sulfonamide	
Formule brute	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	
Masse molaire gr/mole	253.3	
Solubilité dans l'eau gr/L	0.5 [Klavarioti et <i>al.</i> , 2009]	
pK _a	1.8; 5.57 [Lin et al., 1997]	
λmax (nm)	270 (pH acide), 256 (pH basique ou neutre)	
MP (°C)	167 [Loftsson et Hreinsdóttir, 2006]	
$log K_{OW}$	0.89 [Klavarioti et al., 2009]	
Structure	H ₂ N	

I.1.2. Préparation des solutions

I.1.2.1. Préparation de la solution du SMX

La solution mère de l'antibiotique étudié a été préparée par la dissolution d'une quantité mesurée de 20 mg dans un litre d'eau distillée et restée pendant une nuit à l'agitation à labri de la lumière pour assurer la dissolution complète du produit.

I.1.2.2. Préparation des catalyseurs

I.1.2.2.1. Préparation de l'argile Mg-Al-Fe

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Les trois voies de synthèse les plus utilisées sont représentées schématiquement sur la Figure (II.3) [Gregoire, 2012].

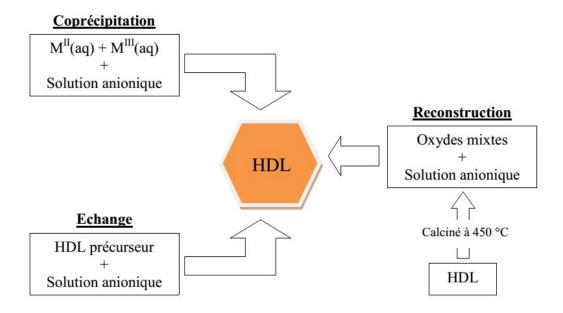


Figure II.3 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [Gregoire, 2012]

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires utilisée dans ce travail est la méthode de co-précipitation, selon la méthode décrite par [**Reichel, 1986**] et [**Bruna et al., 2009**]. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être bivalent (M²⁺) et le second un élément trivalent (M³⁺), il faut d'abord choisir le rapport molaire (X) entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final.

Pour la synthèse de Mg-Al-Fe, le rapport des sels étaient 0.66 mole (MgCl₂ · 6H₂O), 0.33 mol (AlCl₃ · 6H₂O) et 0.33 mol (FeCl₃ · 6H₂O). Les synthèses ont été effectuées par addition goutte à goutte, en atmosphère inerte (barbotage par N₂) pour éviter la dissolution du CO₂. Durant la synthèse, le pH a été maintenu constant à 10. Les suspensions ainsi obtenues ont été lavées avec de l'eau distillée, centrifugées et séchées à 60 °C. Ensuite le précipité obtenu a

subi une opération de lavage, dont la couleur des échantillons de LDH contenant du fer devient pâle.

I.1.2.2.2. Préparation de Mg-Al-Fe calciné

Le (Mg-Al-Fe) calciné a été obtenu par le traitement thermique de LDH, qui a été réalisé à 500°C pendant 3h [Gua et al., 2013].

I.1.2.2.3. Préparation de la goethite

La goethite est préparée comme suit : dans un récipient en plastique, on mit 100 ml d'une solution de nitrate ferrique (Fe(NO₃)₃) de concentration molaire 1M, puis on ajoute un volume de 180 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration 5M, le mélange est agité vigoureusement pendant 5 min à une température ambiante, puis en ajoutant de l'eau distillée. La solution est séchée pendant 60 h, à une température de 70°C. Ensuite, le produit a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séché pendant 24 h à 48 °C [Wu et al., 2012; Yaping et al., 2011].

Tableau II.3 : les propriétés physiques et chimiques de la goethite [Huang, 2012] :

Propriétés	Goethite
Catégories	Oxyde minéral
La formule chimique	α-FeO(OH)
Classification Strunz	04.FD.10
Couleur	Jaunâtre à rougeâtre à brun foncé
Système cristallin	Orthorhombique
Fracture	Accidenté à échardes
Dureté d'échelle Mohs	5-5.5
Lustre	Adamantin à terne
Traînée	Brown, jaune brunâtre à jaune orangé
Densité	3.3 - 4.3
Indice de réfraction	Opaque à la sous-translucide
Fusibilité	Fusible à 5 - 5.5

I.2. Matériels et dispositifs expérimentaux

▶ pH-mètre : les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (inolab) muni d'un électrode de verre. l'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standard (pH = 4, 7 et 10).

Pour l'ajustement de pH, des solutions acide et basique sont utilisées:

- une solution de l'acide sulfurique H₂SO₄ (0.1N).
- une solution de la soude NaOH (0.1 N).
- ➤ micro-onde domestique, model MW0611/WH, fréquence de 2450 MHz, avec une puissance input 1400 w. Il possède une puissance minimale 170 w et une puissance maximale de 850 w.



Figure II.4: micro-onde MW0611/WH

➤ lampe UV émit un spectre à 365 nm, de marque PHILIPS de référence (PL24W/10/4P).

I.3. Procédure expérimentale

I.3.1. Photo-Fenton hétérogène

La dégradation de la molécule sulfaméthoxazole a été réalisée dans un réacteur photocatalytique constitué d'un agitateur, lampe UV et une éprouvette de 250 ml contient une solution du SMX de concentration connue. Une quantité de catalyseur (goethite, LDHnc, LDHc), et de l'eau oxygénée ont été ajoutées respectivement, la réaction est réalisée sous une température ambiante.



Figure II.5 : dispositif expérimental de photo-fenton hétérogène

I.3.2. Fenton hétérogène assisté par MW

Dans un réacteur contenant 100 ml de solution du SMX préalablement préparée et après l'ajustement du pH, on mit une masse de l'un des catalyseurs (LDHnc, LDHc ou goethite) puis une quantité de H₂O₂, le tous est installé sous micro-onde, en choisissant la puissance désirée.

Le chauffage et le refroidissement sont réalisés alternativement, une minute pour chacun, de façon que la température n'augmente pas trop, pour éviter l'évaporation et la concentration de la solution.

II. Méthodes

II.1. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides

II.1.1. Point isoélectrique (PIE)

Le point isoélectrique ou point de charge nulle pH_{PIE} est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle [Barka, 2008].

Pour déterminer le point isoélectrique des catalyseurs solides utilisés dans ce travail, la méthode dite de la dérivé de pH décrite par [Lopez-Ramon et al., 1999] a été utilisée. Une quantité de 50 mg de (FeOOH, LDHnc et LDHc) a été ajoutée à 50 ml de l'eau distillée, les valeurs de pH initiales ont été ajustées par l'addition des solutions de NaOH (0.1M) ou acide chlorhydrique (0.1M). Les mélanges restés sous agitation magnétique pendant 48 h, et les

valeurs finales de pH sont alors notées. Les figures (II.6) présentent l'évolution de pH_i - pH_f en fonction de pH_f .

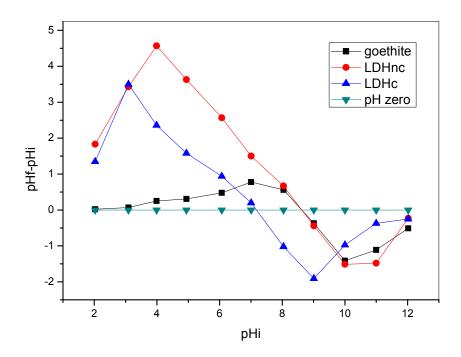


Figure II.6 : point isoélectrique des catalyseurs

Le point d'intersection entre les courbes obtenues et celle de la courbe pHi = 0 correspond au pH_{PIE} du matériau. Il est 8.6 pour la goethite, 8.36 pour LDHnc et 7.91 pour LDHc. Pour pH > pH_{PIE} , la surface du catalyseur est chargée négativement, alors elle est chargée positivement pour des valeurs inferieures de pH.

II.1.2. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X, ou DRX, ou radiocristallographie, est une technique permettant d'analyser les matières cristallisées. Un échantillon de poudre cristalline est posé dans une coupelle, puis traversé par les rayons X. La diffractométrie de rayons X est utilisée dans la recherche en métallurgie, en géologie, en pharmacie. Elle permet de mettre en évidence et d'étudier les cristaux contenus par les nouvelles molécules, et de vérifier si les molécules ont la forme désirée [Velichkova, 2014].

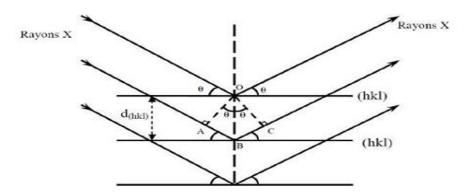


Figure II.7 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [Velichkova, 2014].

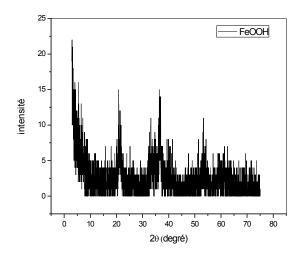
Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II.7). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2.d(hkl).sin\theta = n.\lambda$$

Où d(hkl) est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance séparant les plans d'indice (hkl), θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n est l'ordre de la réfraction et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X [Velichkova, 2014].

L'analyse DRX des échantillons (FeOOH, LDHnc et LDHc) a été faite à température ambiante par l'utilisation d'un diffractomètre Bruker D8-500. La gamme de diffraction angulaire 20 était entre 0 et 80°.

Les diffractogrammes X des catalyseurs FeOOH, LDHnc et LDHc sont présentés dans les figures (II.8, II.9).



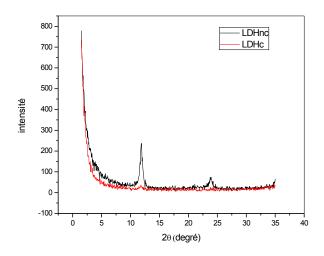


Figure II.8: DRX de FeOOH

Figure II.9: DRX de LDHnc et LDHc

Le diffractogramme DRX dans la figure II.5 montre des pics de réflexion caractéristiques de la goethite FeOOH, qui apparaissent à 21.36° , 33.1° , 36.78° et 53.20° , ces résultats sont similaires aux ceux-ci obtenus par [**Irascu et al., 2009**]. D'après [**Haung, 2012**] ces pics sont caractéristiques aux oxihydroxyde de Fe³⁺. [**Wu et al., 2012**] assument que les principales réflexions situées à $2\theta = 21.23^{\circ}$, 33.28° et 36.67° montrent que la goethite obtenue est de haute purification.

Le diffractogramme DRX de LDHnc présente deux pics de réflexions caractéristiques à 2θ = 11.85° et 21.1°, se sont les réflexions symétriques de LDH initiale qui montrent une structure en couche [Guo et al., 2013]. Après calcination, on constate une disparition de ces pics. D'après [Sable et al., 2014], la calcination de l'hydrotalcite à 450 °C, cause l'élimination des NOx, CO₂ et H₂O et que le DRX de Mg-Al-Fe montre la phase cristalline de l'hydrotalcite pure. Après la calcination, des phases cristallines de periclase MgO et de hercynite Fe²⁺Al₂O₄ apparaissent. [Guo et al., 2013 ; You et al., 2002] ont montrés aussi que le diagramme de DRX de LDH calcinée à 500 °C, avait de faibles pics de la phase MgO qui apparaissent à 2θ = 43° et 63°, malheureusement qui ne sont pas enregistrés sur notre diffractogramme, bien que les paramètres de maille sont plus petites que pour celle de MgO pur, ils ont rapporté que la raison est l'inclusion possible de Fe³⁺ dans le réseau de MgO.

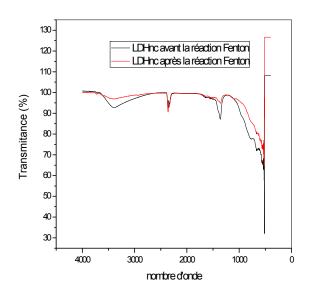
II.1.3. Spectroscopie Infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 µm à 1000

μm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm⁻¹), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm⁻¹) et le lointain infrarouge (25 à 1000μm soit 400-10 cm⁻¹)

Les catalyseurs solides utilisés pour la réaction photo-Fenton hétérogène ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge FTIR cary 600 series. Les spectres IR ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de 500 - 4000 cm⁻¹ à température ambiante.

Les spectres IR de LDHnc, LDHc et FeOOH avant et après réaction photo-Fenton hétérogène sont rassemblés sur les figures (II.7, II.8 et II.9) respectivement.



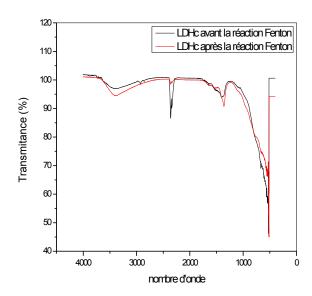


Figure II.10 : Spectre IR de LDHnc avant et après photo-Fenton hétérogène

Figure II.11 : Spectre IR de LDHc avant et après photo-Fenton hétérogène

Les figures II.10 et II.11 présentent plusieurs bandes caractéristiques de LDH calcinée et non calcinée, leurs interprétations se font comme suit :

- Une large bande aux environs de 3400 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux [Fernandez et *al.*, 1998].
- Une petite bande de vibration observée au voisinage de 2910 cm⁻¹ apparaît pour le LDHc correspond à l'élongation des molécules d'eau liée aux anions carbonates dans la couche intermédiaire [Cavani et al., 1991; Moyo, 2009].

- Une bande significative de vibration observée au voisinage de 2360 cm⁻¹, leur intensité augmente après la calcination.
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1380 cm⁻¹ qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires CO₃²⁻ [Fernandez et *al.*, 1998; Velu et *al.*, 1999].
- Les bandes inferieures de 1000 cm⁻¹ sont dues au mode de vibration de M-O, la différence de l'intensité des pics due à la présence de différentes quantités des ions Mg²⁺, Al²⁺ et Fe²⁺ [Fernandez et *al.*, 1998]. Les modes de vibration de Mg-OH et Al-OH sont observés à 763 et 549 cm⁻¹ respectivement [Movo, 2009].

Après la réaction Fenton hétérogène par l'utilisation des catalyseurs LDHc et LDHnc, aucun pic supplémentaire a été enregistré en comparaison avec les LDH initiales, sauf les différences qui ont été remarquées dans l'intensité de tous les pics interprétés précédemment.

Le spectre IR de FeOOH avant et après la réaction photo-Fenton a été illustré sur la figure (II.12).

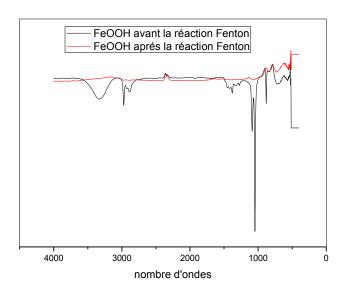


Figure II.12 : Spectre IR de FeOOH avant et après photo-Fenton hétérogène

Un signal typique a été observé sous forme d'une large bande au voisinage de 3300 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation des hydroxydes provenant des oxydes métalliques et des molécules d'eau.

Deux pics adjacents d'intensité forte sont observés à 1044 et 1080 cm⁻¹ correspondants à la vibration des molécules O-H (Fe-OH) dans et hors du plan respectivement [Guimaraes et al., 2009]. [Oliveira et al., 2008] donnent les mêmes interprétations pour deux bandes apparaissent à 735 et 890 cm⁻¹ pour une goethite pure.

Une bande de vibration caractéristique de Fe-O a été observée au voisinage de 560 cm⁻¹ [Guimaraes et al., 2009]. Ce pic apparaît à 635 cm⁻¹ dans le spectre interprété par [Oliveira et al., 2008] et à 459 cm⁻¹ d'après [Ameta et al., 2012].

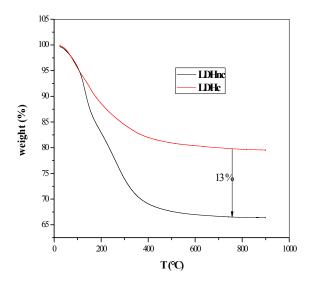
Après la réaction photo-Fenton, en utilisant ce catalyseur, on constate une disparition de tous les pics caractéristiques de FeOOH brute.

II.1.4. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (TG) ou l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) est une méthode reconnue pour la caractérisation thermique des matériaux. La technique de la thermogravimétrie repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme), soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe [Achchaq et al., 2008].

L'analyse thermogravimétrique (TGA) dans ce travail a été réalisée à l'aide d'un instrument thermobalance de TA, Q50 afin d'étudier l'évolution thermique de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées sous un courant d'air synthétique et en utilisant environ 50 mg de l'échantillon et une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹.

L'analyse thermogravimétrique des solides utilisés dans le présent travail est illustrée dans les figures (II.13 et II.14).



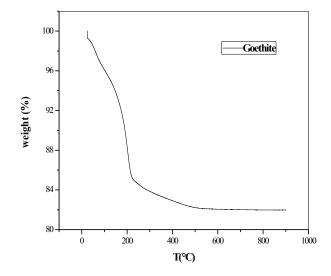


Figure II.13 : Thermogrammes des LDHc et LDHnc

Figure II.14: Thermogrammes de FeOOH

L'argile non calcinée LDHnc présente une perte de masse beaucoup plus importante que l'argile calcinée LDHc (20 % et 33 % respectivement), une grande différence qui atteint jusqu'à 13%, ça est due probablement à la contenance d'eau dans l'argile calcinée qui est moins que dans l'argile non calcinée. [Irascu et al., 2009] montrent que le Fe incorporé dans le Fe-Lap-TA (laponite calciné) est présent sous forme de goethite au cours du traitement thermique, tandis que le Fe incorporé dans le Fe-Lap (laponite non calciné) est en fait sous forme de Fe polycations, qui contiennent une grande quantité d'eau, ce qui conduit à une perte de masse plus importante que le Fe-Lap-TA.

Le thermogramme de la goethite (figure II.14) montre deux étapes de pertes de masses, la première est très rapide qui enregistre une perte de 15% de la masse de goethite jusqu'à une température de 224 °C, ce qui indique que la déshydratation de la plupart des molécules d'eau physi-sorbées ont été éliminées dans cette partie. Ensuite, on constate une légère perte de masse, moins de 3% jusqu'à une température de 550 °C, probablement les résidus des molécules d'eau dans la structure intraparticulaire ont été éliminés dans cette étape. Enfin une stabilité de poids de goethite a été enregistrée pendant toute la durée de traitement thermique.

II.2. Les techniques analytiques

Pour suivre l'évolution de la concentration de l'antibiotique étudié et leur longueur d'onde maximale, ainsi que la teneur en fer dissous dans les mélanges réactionnels, différentes techniques analytiques ont été utilisées :

II.2.1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO_{λ} est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ_{λ} et de l la longueur du trajet optique.

$$DO_{\lambda} = -log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} l C$$

Où $\frac{I}{I_0}$ est la transmittance de la solution.

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU.

II.2.2. Chromatographie liquide à Haute Performance(CLHP)

II.2.2.1. Définition

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) ou (HPLC) en anglais, est une technique analytique ou séparative relativement simple et rapide. Elle permet l'analyse des composants majeurs ou des traces, même sur des produits labiles ou non volatiles de haut poids moléculaires, elle est donc bien adaptée aux substances de poids moléculaire trop élevé ou de polarité trop forte. Cette technique complète parfaitement la chromatographie gazeuse [Rohrbasser, 2006].

II.2.2.2. Principe de fonctionnement

Dans cette technique, un solvant ou un mélange de solvants (phase mobile ou éluant) parcourt une colonne contenant des particules poreuses (colonne remplie). Cette phase solide

est appelée phase stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange ou solutés sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention, il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé dans le temps appelé chromatogramme. En présence du fluide porteur seul, le signal est constant, constituant la ligne de base; au passage de chaque soluté séparé, le signal enregistré par le détecteur approprié prend la forme d'un pic. Dans des conditions chromatographiques données, le temps de rétention (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permettent de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté après une procédure de calibration [Velichkova, 2014].

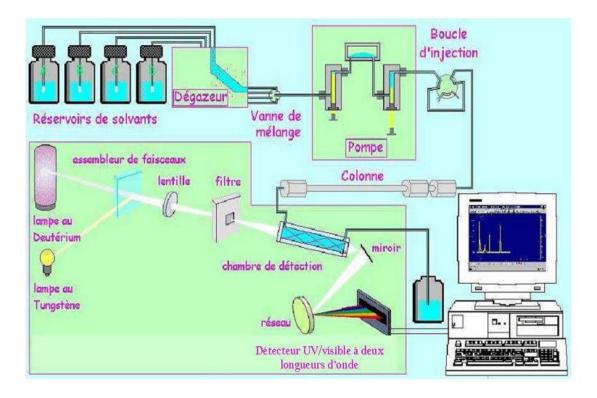


Figure II.15 : Schéma de principe de la chromatographie liquide avec détection UV/visible [Velichkova, 2014]

II.2.2.3. Composition d'une chromatographie liquide à Haute Performance(CLHP)

Dans ce travail, le composé pharmaceutique a été dosé par chromatographie liquide a haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaine d'analyse YL9100 composée de :



Figure II.16: Chromatographie Liquide à Haute Performance YL9100

Dégazeur YL9101 : pour dégazer le mélange des composants de la phase mobile.

Pompes d'injection YL9100 quaternaire haute pression : Elle est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler :

- en mode isocratique, c'est-à-dire avec un éluant de composition constante tout au long de l'analyse.
- en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange de la phase mobile.

Boucle d'injection manuelle de 20µL.

Colonne en phase inverse, Perkin elmer, C18, Sphéri-5 ODS 5 µm, 4.6*250 mm : Cette colonne, thermostatée à température désirée dans un four, est constituée de microparticules sphériques (5 µm) de silice greffée avec des chaînes alkyles à 18 carbones.

Four YL9130 (température de 4 a 90°C)

Détecteur UV- visible YL9120 : qui permet d'enregistrer l'absorbance à deux longueurs d'onde simultanément. La lampe deutérium est utilisée pour des longueurs d'ondes variant de 190-350 nm. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :

- le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil : la figure (II.2) montre le spectre d'absorbance du sulfaméthoxazole avec un maximum autour de 254 nm à pH neutre ou basique et 268 à pH acide;
- la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur, c'est bien le cas pour l'éluant choisi, un mélange d'eau et d'acétonitrile.

Le système est relié à une unité d'acquisition et de traitement de données à l'aide du logiciel d'analyse *YL Clarity*.

Analyse du SMX:

Les échantillons du sulfaméthoxazole sont prélevés au cours de l'irradiation par lampe UV ou MW et analysés par CLHP. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de courbe d'étalonnage construire à partir des standards des concentrations bien déterminées de 0 a 25 mg/L, le facteur de corrélation est R² = 0.9998.

Tableau II.4: Méthode de séparation HPLC pour le suivi du sulfaméthoxazole.

Phase mobile (Aqueux/Organique)	Eau ultra pure / Acétonitrile acidifiée par H ₃ PO ₄ (pH=3).
Méthode d'élution utilisée	Isocratique
Composition volumique (Aqueux/Organique)	60/40
Débit d'éluant	1 mL.min ⁻¹
Température de la colonne	30°C
Longueur d'onde utilisée pour la détection du	268 nm
Sulfaméthoxazole (pH acide).	
Durée de la méthode	8 min
Temps de rétention du sulfaméthoxazole	4.6 min

L'échantillon est injecté deux fois, et si l'erreur est supérieure à 5%, on fait la 3^{ème} injection.

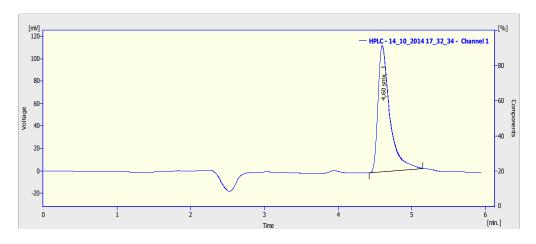


Figure II.17 : Le pic du SMX analysé par HPLC YL9100

II.2.3. Dosage de fer dissous

Le fer dissous dans les solutions de SMX provient de la dissolution d'une certaine quantité de fer contenant dans les catalyseurs solides en milieu acide lors des réactions fenton hétérogène. Leur dosage se fait par spectroscopie d'absorption atomique SAA de marque Perkin Elmer analyst 100 (figure II.18). Les échantillons prélevés ont filtrés par des microfiltres Nylon de 0.45 µm (Millipore Millex-HN) afin de séparer les particules solides. La courbe d'étalonnage a été effectuée par des solutions standards de fer. La lecture des échantillons a été directement réalisée 3 fois sur l'appareil.



Figure II.18: Spectroscopie d'Absorption Atomique SAA de marque Perkin Elmer analyst 100

Références bibliographiques du chapitre II

Achchaq F., Djellab K., Marmoret L., Beji H (2008). Analyse thermogravimétrique appliquée aux matériaux isolants fibreux. Laboratoire des Technologies Innovantes. Plateforme microscopique de l'Université de Picardie Jules Verne. 33, rue Saint Leu – 80039 Amiens Cedex.

Ameta N., Sharma J., Sharma S., Kumar S., Punjabi P. B (2012). Copper modified iron oxide as heterogeneous photo-Fenton reagent for the degradation of coomasie brillant blue R-250. Indian Journal of Chemistry. 51A: 943-948

Barka N (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation. *Thèse de doctorat*. Faculté des Sciences. Université Ibn Zohr Agadir.

Bruna F., Celis R., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., Ulibarri M.A (2009). Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): Systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe. *Journal of Hazardous Materials*.168: 1476-1481.

Cavani F., Trifirb F., Vaccari A (1991). hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11: 173-301

Fernandez J. M., Ulibarri M. A., Labajosb F. M., Vicente R (1998). The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg–Al–Fe hydrotalcites. *Journal of materials chemestry*. 8: 2507–2514.

Gregoire B (2012). Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. *Thèse de doctorat*. L'université de Lorraine.

Guimaraes I. R., Giroto A., Oliveira L. C. A., Guerreiro M. C., Lima D. Q., Fabris J. D (2009). Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite: Oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*. 91: 581-586.

Guo Y., Zhu Z., Qiu Y., Zhao J (2013). Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical Engineering Journal*. 219: 69-77.

Hou L., Zhang H., Wang L., Chen L., Xiong Y., Xue X (2013). Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst. *Separation and Purification Technology*. 117: 46-52.

Huang W (2012). Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes : impact of iron complexing agent ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS). *Thèse en cotutelle de doctorat*. Université Blaise Pascal avec l'université de Wuhan.

Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M. A., Gil A (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*. 43: 1313-1322.

Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. 35: 402-417.

Lin C. E., Chang C. C., Lin W. C (1997). Migration behaviour and separation of sulfonamids in cappollary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*. 768: 105-112.

Moyo L **(2009)**. A critical assessment of the methods for intercalating anionic surfactants in layred double hydroxides. *Master of Science*. Pretoria Université.

Oliveira L. C. A., Ramalho T. C., Souza E. F., Gonçalves M., Oliveira D. Q. L., Pereira M. C., Fabris J. D (2008). Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. *Applied Catalysis B: Environmental*: 83:169-176

Qi C., Liu X., Lin C., Zhang X., Ma J., Tan H., Ye W (2014). Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*. 249: 6-14.

Loftsson T., Hreinsdóttir D (2006). Determination of aqueous solubility by heating and equilibration: A technical note. *An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*. 7: 29-32.

Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*. 37: 1215-1221.

Pan Z. B., Kun Y., Di Zhang., Juan H (2014). Adsorption of sulfamethoxazole on different types of carbon nanotubes in comparison to other natural adsorbents. Hazardous Substances and Environmental Engineering. 45 (12): 1625-1634.

Reichle W. T (1986). Synthésis of anionic clay minerals (mixed métal hydroxydes, hydrotalcite). *Solid States Ionics*. 22: 135-141.

Rohrbasser C (2006). Les chromatographies liquides. *Cours d'analyse instrumentale*. Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Freibourg. Allemagne.

Sable S. S., Medina F., Contreras S (2014). Clofibric acid degradation by catalytic ozonation using hydrotalcite-derived catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* 150 (151): 30-36.

Teixeira S., Cristina D-M., Lúcia S (2012). Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environ Sci Pollut Res.* 19: 3096-3106.

Velichkova F. A (2014). Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. *Thèse de doctorat*. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). L'université de Toulouse.

Velu S., Shah N., Jyothi T.M., Sivasanker S (1999). Efect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg–Al layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials*. 33: 61-75

Wu H., Xiaowen D., Dayi D., Yufeng G., Liguo Z., Guangping H (2012). Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental Technology*. 33 (14): 1545-1552.

Yanping Z., Jinju G., Xiaorong W., Xueyuan G., Gao S (2011). Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances. *Journal of Colloid and Interface Science*. 361: 247-251.

You Y., Zhao H., Vance G. F (2002). Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined—layered double hydroxide. *Applied Clay Science*. 21: 217-226

Zhang D., Pan B., Wu M., Wang B., Zhang H., Peng H., Wu D., Ning P (2011). Adsorption of sulfamethoxazole on functionalized carbon nanotubes as affected by cations and anions. *Environmental Pollution*. 159: 2616-2621.

CHAPITRE III résultats & discussions

I. Etude de la cinétique de dégradation de Sulfaméthaxozole (SMX) par le procédé photo-Fenton hétérogène

Cette partie consiste à étudier la cinétique de dégradation du SMX par le procédé Photo-Fenton hétérogène sur des différents types de catalyseurs à base de Fer, tels que la goethite, une argile synthétique de type LDH (Mg-Al-Fe) calcinée et non calcinée. Notons que les paramètres optimaux des réactions de dégradation ont été déterminés dans les conditions expérimentales identiques.

L'étude de l'oxydation du SMX a été réalisée tout d'abord avec photolyse directe (UV seul), oxydation chimique en présence de H₂O₂ et avec le système UV/H₂O₂, afin de quantifier leurs effets sur la dégradation du polluant parent par rapport aux réactions de photo-Fenton.

I.1. Dégradation du SMX par photolyse directe

La photolyse consiste à exposer la solution aqueuse du SMX aux rayons UV à différentes valeurs de pH : 3, 6.34 (pH naturel), 4 et 10 en utilisant une lampe UV de type PHILIPS (PL24W/10/4P) qui émit à 365 nm.

Les résultats obtenus représentés dans la figure (III.1) montrent que la dégradation du SMX par photolyse directe a un effet négligeable au début de procédé, soit inferieur à 1% de la concentration initiale. Une légère augmentation de la concentration du polluant vers la fin de la réaction est due essentiellement à l'évaporation de la solution irradiée. [Goi et al., 2005] montrent que les molécules organiques sont généralement décomposées sous l'effet d'irradiation UV par la rupture des liaisons et production des radicaux libres, mais les vitesses de décompositions sont très lentes. [Velichekova, 2014], en utilisant un réacteur photochimique de 0,5 L muni d'une porte-lampe en pyrex à double enveloppe dans laquelle est introduite la lampe à vapeur de mercure moyenne pression (lampe à immersion Hannovia de 450W, PC451.050) a rapporté qu'à pH = 2.6, et une température de 30 °C, la photolyse de 100 mg/L de paracétamol a conduit à un taux de conversion de 35% en 5 heures. Avec le même réacteur, [Zhou et Moore, 1994] ont montré qu'à pH = 3.4, la dégradation du SMX de concentration initiale de 25 mg/L, peut atteindre 65% après 6 heures de traitement, alors qu'à pH = 7.4, le taux de dégradation ne dépasse pas de 4%. Nous signalons qu'a pH égale à 3 dans le présent travail, la photolyse seule est la meilleur comparée aux autres pH malgré nous avons une évaporation pendant l'irradiation.

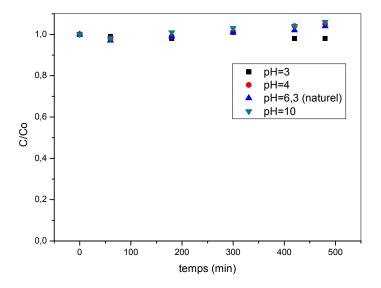


Figure III.1 : Dégradation du SMX par le système UV seul. [SMX]₀= 20 mg/L, V = 250 ml.

I.2. Dégradation du SMX par H₂O₂

Pour l'étude de l'action de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du SMX, il est important de calculer la concentration de H_2O_2 nécessaire pour une minéralisation complète de SMX selon la réaction suivante :

$$C_{10}H_{11}N_3O_3S + 33H_2O_2 \rightarrow 10CO_2 + 36H_2O + H_2SO_4 + 3HNO_3$$
 (Eq. III.1)

La quantité stœchiométrique de H_2O_2 nécessaire pour réaliser la minéralisation complète d'une solution contenant 20 mg/L de SMX correspond à 2.61 mM. Le traitement d'oxydation a été effectué à l'obscurité et à pH=3, en présence de H_2O_2 ayant des concentrations allant de 0 à 17.4 mM,

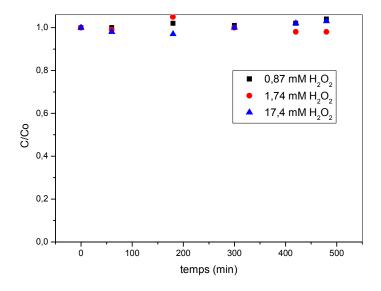


Figure III.2 : L'effet de différentes concentrations de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du SMX par H_2O_2 seul. [SMX] $_0$ = 20 mg/L, pH = 3, V = 250 ml

La figure (III.2) montre que la concentration du SMX diminue légèrement au début de la réaction (la première heure), puis une augmentation a été constatée ailleurs (durant le reste de l'irradiation), ceci est due à l'évaporation de la solution du SMX. L'oxydation du SMX par H_2O_2 est non significative quelques soit la dose de l'oxydant (concentrations utilisées durant les expérimentations du présent travail). Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus par Velochekova qui montre que le H_2O_2 seul, soit une concentration initial de 153 mM et à pH = 2.6, ne dégrade quasiment pas le paracétamol durant la réaction photolytique (moins de 1% de conversion en 300 min) [Velochekova, 2014].

I.3. Dégradation du SMX par UV/H₂O₂

L'oxydation du SMX par le procédé UV/H_2O_2 a été effectué à pH acide = 3, en présence de 1.74 mM de H_2O_2 , par exposition d'une solution aqueuse de 20 mg/L à une lampe UV de référence (PL24W/10/4P) qui émit à 365 nm.

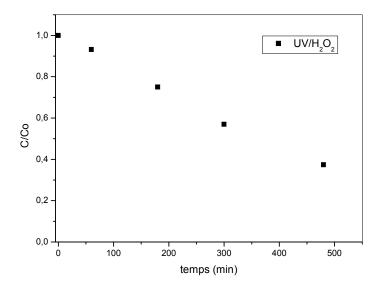


Figure III.3 : La cinétique de dégradation du SMX par le système UV/H_2O_2 . $[SMX]_0=20$ mg/L, pH = 3, $[H_2O_2]=1.74$ mM.

L'évolution de la concentration en fonction du temps présentée dans la figure (III.3) montre que l'effet de l'UV en présence de H_2O_2 , donne un taux de dégradation de SMX jusqu'à 63% après 8 heures de traitement. Le rayonnement UV provoque donc le clivage homolytique de la molécule de H_2O_2 selon la réaction [**Huchon, 2006**]:

$$H_2O_2 + h\gamma \rightarrow 2OH^{\bullet}$$
 (Eq. III.2)

Ces radicaux OH^{\bullet} peuvent réagir directement sur la molécule du SMX. [Mamadou Valery et al., 2010] ont étudié plusieurs facteurs influençant le processus UV_{254}/H_2O_2 pour la dégradation du SMX, tels que, le pH, la concentration initiale du SMX, ainsi que l'effet de plusieurs ions tels que le Cl⁻, SO_4 ⁻, NO_3 ⁻, HCO_3 ⁻ et l'acide humique HA, les résultats obtenus montrent une dégradation de 10 mg/L dans 30 min à un milieu de pH favorable [2-5.5], la présence des ions et d'acide humique étudiés affecte déferrement la réaction photolytique. Ces hauteurs ont montré aussi, dans une autre publication, que l'efficacité de la dégradation du SMX par les système UV, UV/H_2O_2 , et VUV/H_2O_2 suivie l'ordre : $VUV/H_2O_2 > UV/H_2O_2 > UV/H_2O_2 > UV/H_2O_3$

I.4. Etude de la cinétique de dégradation par le procédé UV/H₂O₂/FeOOH

A pour but d'étudier l'efficacité de ce procédé sur la minéralisation de SMX, une série d'expériences a été réalisée par l'exposition d'une solution aqueuse de 20 mg/L de

concentration de polluant, à une lampe UV émit à 365 nm, après l'ajout d'un catalyseur et d'un oxydant H₂O₂, la durée d'expérience peut atteindre plusieurs heures.

La cinétique de dégradation a été suivie par l'analyse (par HPLC) des échantillons prélevés à des temps réguliers.

Les paramètres qui peuvent être influencés le procédé sont : le pH, la concentration de l'oxydant et la masse du catalyseur ont été étudié.

Avant d'examiner le traitement photo-Fenton hétérogène, il est nécessaire de tester l'adsorption des molécules du SMX sur la goethite, par la mise en contact de 50 ml d'une solution de 20 mg/L de concentration de SMX, avec une quantité de 50 mg de goethite à différentes valeurs de pH: acide (3 et 4), naturel (6.34), et alcalin (10).

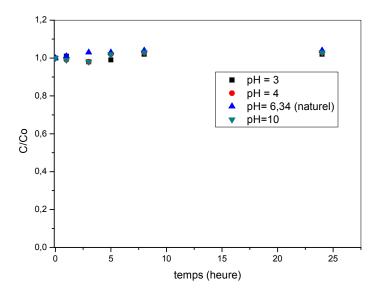


Figure.III.4 : Adsorption du SMX sur la goethite FeOOH à différentes valeurs de pH. $[SMX]_o = 20$ mg/L, [FeOOH] = 0.5 g/L, V = 50 ml.

La figure (III.4) montre que les molécules de SMX ne s'adsorbent presque pas sur le matériau utilisé (la goethite) (soit inferieur de 2%), mais avant de procéder aux traitements de dégradation du SMX, il est préférable de laisser le mélange réactionnel évoluer en présence de la goethite pendant une heure, à l'abri de la lumière et en absence de l'oxydant pour assurer les réactions d'équilibres (adsorption et désorption s'il y'a lieu).

I.4.1 Effet du pH initial

L'effet du pH sur la dégradation du SMX par le procédé FeOOH/ H_2O_2 /UV a été étudié pour des pH allant de 3 à 10. Les résultats obtenus représentés sur la figure (III.5) montrent que la réaction photo-Fenton hétérogène en présence de goethite, est très affectée par le pH de la solution. Il est efficace uniquement dans le milieu acide à pH = 3, avec un taux d'oxydation de 84% en comparaison avec 41, 34 et 24% pour les pH = 4, 6.34 (naturel) et 10.

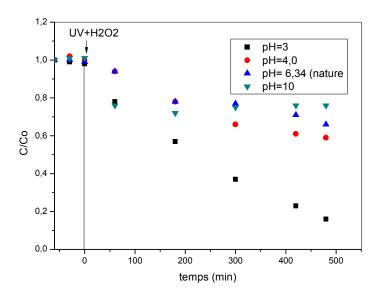


Figure III.5 : L'effet de pH initial sur la dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/FeOOH$. [SMX] $_0$ = 20 mg/L, $[H_2O_2]$ = 1.74 mM, [FeOOH] = 0.5 g/L, V=250 ml.

A pH alcalin, 6.34 et 10, la dégradation du SMX est très faible, soit respectivement 34 et 24% seulement de la concentration initiale. Ce résultat est en accord avec la conclusion de **[Yaping et jiangyong, 2008],** lorsqu'ils ont étudié la dégradation des composés pharmaceutiques. Il est connu préalablement que l'efficacité de la dégradation catalytique est affectée par les propriétés de charge de surface de la goethite, la polarité de la molécule de polluant, les phénomènes d'adsorption du polluant sur la surface de la goethite et la concentration en radicaux hydroxyle OH• [Ortiz de la Plata et al., 2010 ; Wu et al., 2012].

La surface de la goethite chargée positivement à des valeurs de pH inférieures à pH_{PIE} [Yapping et Jiangyong, 2008] (8.5 pour notre cas), en raison de la protonation de la surface, des groupes \equiv Fe-OH forment des groupes chargés positivement \equiv Fe-OH₂⁺, dont le pourcentage augmente avec la diminution de pH [Yaping et al., 2010; Wu et al., 2012]. D'autre part, le SMX peut être cationique, neutre ou anionique selon la valeur du pH de la solution. SMX possède un groupe amine (-SO₂NH-) avec pKa₁ de 2.0 et un groupe

sulfonamide (-NH₂) avec pKa₂ de 6. Pour des valeurs de pH acide 3 et 4, la forme neutre est la forme la plus prédominante (figure III.6) et pour les pH neutre et alcalin (6.34 et 10) c'est la forme anionique qui domine [Qiao et al., 2014; Wu et al., 2012; Qi et al., 2014, Texiera et al., 2012], ce qui peut être explique la faible interaction électrostatique entre les molécules du SMX et la goethite, par conséquent une faible dégradation, soit 84% après 480 min d'irradiation pour pH=3.

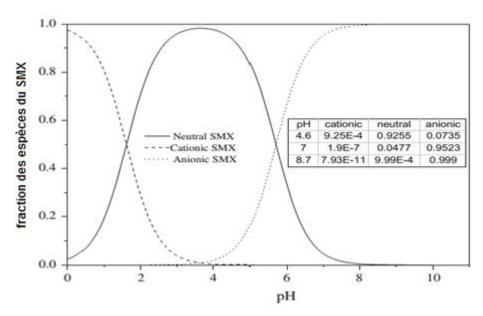


Figure III.6: Fraction des espèces SMX en fonction du pH [Qi et al., 2014].

[Wu et al., 2012] suggèrent que le phénomène de photodégradation est favorisé par les ions Fe qui sont plus censés d'être libérer de la surface de la goethite à un pH initial de 3 et cela peut bénéficier le taux de génération des radicaux OH[•], selon les réactions (Eq III.3, Eq III.4) [Lu, 2000]:

$$\alpha - FeOOH(s) + 2H^{+} + \frac{1}{2}H_{2}O_{2} \rightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_{2} + 2H_{2}O$$
 (Eq.III.3)

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \to Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$$
 (Eq.III.4)

[Lin et Gurol, 1998] montrent que l'oxydation par la goethite se fait sans aucune dissolution de fer dans la solution et que les réactions ont eu lieu à la surface du solide (phase hétérogène). Ce résultat a été confirmé plus tard par [Belattar et al., 2012], qu'à des pH = 3, 6.25 et 9, aucune dissolution de la goethite n'a eu lieu.

Le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 5 et 9, les recherches peuvent également faire la lumière sur l'amélioration de photo-fenton hétérogène par la goethite dans le milieu naturel [Nie et al., 2009].

I.4.2. Effet de concentration initiale de l'oxydant H₂O₂

Le peroxyde d'hydrogène joue un rôle essentiel dans le procédé photo-Fenton hétérogène. L'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du SMX par le système FeOOH/ H₂O₂ /UV a été étudiée en faisant varier la concentration initiale en H₂O₂ de 0 à 17.4 mM, la charge de la goethite a été fixée à 0.5 g/L et le pH à 3. D'après la réaction (Eq III.5) proposée par [Qi et al., 2014; Dias et al., 2014], la concentration de H₂O₂ nécessaire pour minéraliser complètement 20 mg/L de SMX est de 2.61 mM, cependant, il est important de limiter la concentration de H₂O₂ de façon à ne pas dépasser cette valeur.

$$C_{10}H_{11}N_3O_3S + 33H_2O_2 \rightarrow 10CO_2 + 36H_2O + H_2SO_4 + HNO_3$$
 (Eq.III.5)

En absence de H_2O_2 , aucune dégradation du SMX n'a eu lieu pendant toute la durée d'exposition de la solution à traiter, soit 480 min. Des taux de dégradations de 81%, 84%, 79%, et 80% ont été obtenus respectivement pour des concentrations en H_2O_2 de 0, 0.87, 1.74, 2.61 et 17.4 mM, (figure III.7).

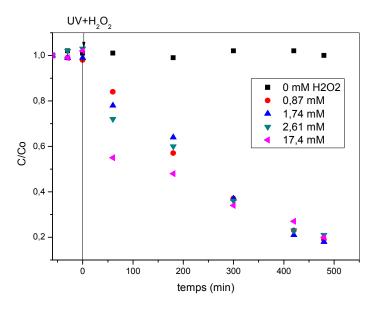


Figure III.7 : Effet de l'oxydant H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/FeOOH$. [SMX] $_0$ = 20 mg/L, pH=3, [FeOOH]= 0.5 g/L, V = 250 ml.

La figure (III.7) montre aussi que la dégradation du SMX ne s'améliore pas par l'augmentation de la concentration du H₂O₂, mais pour la première heure de la réaction, il a été constaté que la vitesse de dégradation augmente suite à l'augmentation de concentration du H₂O₂, probablement la formation des

radicaux libres OH^{\bullet} est maximale au début du procédé photo-Fenton hétérogène. Au-delà de la première heure, l'efficacité de l'oxydation diminue et l'augmentation de l'oxydant n'à aucun effet sur la vitesse de dégradation du SMX à cause de la réaction compétitive entre les OH^{\bullet} et H_2O_2 (Eq.III.6). Les radicaux HO_2^{\bullet} produits par la réaction (Eq.III.6) ont un potentiel d'oxydation nettement inférieur à celui de OH^{\bullet} (tableau I.6, chapitre I). Par conséquent, un grand excès de H_2O_2 conduit à une dégradation moins efficace.

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad k = 1.7 - 4.5 \ X \ 10^7 M^{-1} s^{-1} \quad \text{[Garrido-Ramírez et al., 2010]} \tag{Eq.III.6}$$

La comparaison des constantes de vitesses de dégradation du SMX à différentes concentrations en H_2O_2 , nous laisse supposer que la réaction de l'hydroxyde OH^{\bullet} avec l'oxydant est prédominante par rapport à OH^{\bullet} et SMX. Dans le même sens, [Wu et al., 2012] ont montré qu'une augmentation de la concentration en H_2O_2 de 30 à 60 mM, le taux de dégradation de colorant orange G (OG) en présence de goethite diminue légèrement à cause des réactions compétitives entre le H_2O_2 et les radicaux libres OH^{\bullet} .

I.4.3 Effet de la concentration de la goethite

Afin d'évaluer l'influence de la masse de la goethite sur l'oxydation du SMX par le système UV/H₂O₂/FeOOH, des concentrations en ce catalyseur de 0.1, 0.25, 0.5, 1 et 1.5 g/L ont été utilisées, le pH du milieu a été ajusté à 3 et la concentration en H₂O₂ a été fixée à 1.74 mM. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.8).

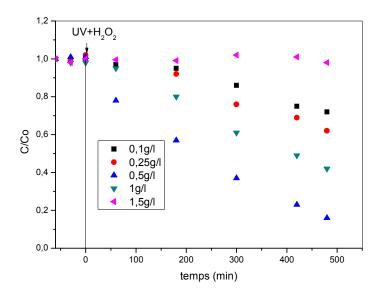


Figure III.8 : Effet de concentration de la goethite sur la cinétique d'oxydation du SMX par le système $UV/H_2O_2/FeOOH$. [SMX] $_0$ = 20 mg/L, pH=3, [H_2O_2] = 1.74 mM, V= 250 L

L'oxydation du SMX montre un maximum pour une masse en goethite égale à 0.5 g/L qui correspond à une réduction de la concentration initiale de 84% au bout de 480 min de traitement. Pour une masse de goethite égale à 1 g/L, un taux de dégradations de 58 % a été obtenu, soit une réduction de 26% par rapport à la masse de 0.5 g/L de goethite utilisée. Une inhibition totale de la réaction de dégradation à été obtenue pour une masse de catalyseur (goethite) égale à 1.5 g/L.

Les réactions de photo-Fenton hétérogène catalysées par la goethite dépendent des caractéristiques physico-chimiques, la surface spécifique, les charges de surface, la texture ... etc. Une augmentation de la quantité du catalyseur accroit le nombre des sites actifs, ce qui explique l'augmentation de taux d'oxydation. Cependant, une charge plus élevée du catalyseur diminue l'efficacité de la dégradation du polluant SMX, cette diminution est due probablement à l'augmentation de la turbidité du mélange réactionnel ce qui empêche les photons à diffuser à travers les particules de la goethite et par conséquent une diminution de la décomposition de H₂O₂, ce qui provoque une inhibition de la réaction de Fenton. D'autre part, en présence d'un excès de catalyseur, la réaction de ce dernier est prédominante avec l'oxydant en absence des molécules de SMX, c'est le cas assimilé dans le procédé Fenton homogène. [Ortiz de la Plata et al., 2010] montrent que l'action catalytique de la goethite dans la réaction de Fenton-hétérogène rencontre une réaction concurrente hautement indésirable conduit à la disparition rapide de H₂O₂. Ainsi, [Lu, 2000] a trouvé que l'oxydation de 2-Chlorophénol est inhibée complètement en présence d'une concentration de 0.8 g/L de goethite, il suppose que cette inhibition peut provenir de la réduction des sites actifs de la surface de goethite ou les ions Fe²⁺ générés.

I.5. Etude de la cinétique de dégradation par le procédé UV/H₂O₂/LDHnc

L'oxydation de l'antibiotique SMX par photo-Fenton hétérogène a été réalisée avec une argile de type LDH (Mg-Al-Fe). Les paramètres clés qui peuvent influencer les réactions photocatalytiques pour le système $UV/H_2O_2/LDHnc$ sont : le pH de la solution à traiter, la concentration en H_2O_2 et la concentration du catalyseur.

L'étude d'adsorption du SMX sur l'argile non calcinée a été effectuée en mettant en contact les solutions aqueuses du SMX avec le catalyseur à différentes valeurs de pH, les résultats obtenus après 24 h d'agitation avec l'argile, (figure III.9), montrent qu'aucune adsorption a été observée.

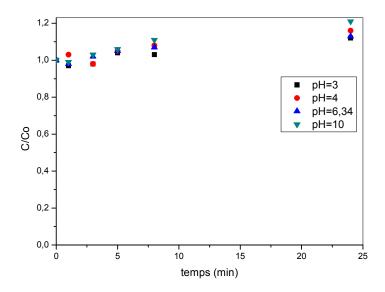


Figure III.9 : Adsorption du SMX sur LDH non calcinée à différentes valeurs de pH initial. $[SMX]_o = 20 \ mg/L, \, m_{LDHnc} = 50 \ mg, \, V = 50 \ ml$

Avant de lancer la réaction photocatalytique (photo-Fenton), la solution aqueuse de SMX a laissé en présence de LDHnc en agitation pendant une heure à labri de la lumière et sans addition de H_2O_2 .

Afin d'évaluer les conditions optimales du procédé UV/H₂O₂/LDHnc (photo-Fenton hétérogène), les paramètres suivants ont étés testés, le pH, la concentration de l'oxydant (H₂O₂) et de catalyseur (LDHnc). Ainsi, une solution aqueuse de 20 mg/L du SMX a été oxydée par ce procédé dans un réacteur agité de capacité 250 ml.

I.5.1. Effet de pH initial

Le pH joue un rôle très important dans la réaction photocatalytique [Feng et *al.*, **2006**]. Le pH du milieu est un paramètre de fonctionnement essentiel, car elle affecte directement non seulement le rendement photocatalytique, mais également le degré de lixiviation du Fe dans le support catalytique (donc la stabilité à long terme du catalyseur) [Herney-Ramirez et *al.*, **2010**]. Des valeurs de pH initiales de 3, 4, 6.64 et 10.11, ont été testées pour la dégradation de 20 mg/L de SMX en présence de 1.74 mM de H_2O_2 , 0.25 g/L de LDHnc, le rayonnement UV a été assuré avec une lampe Phillips PL-L24W/10/4P (λ_{max} = 365 nm), les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.10).

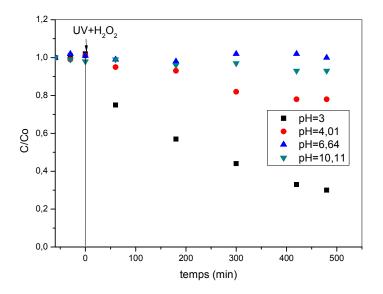


Figure III.10 : Effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du SMX par le système UV/ $H_2O_2/LDHnc$. $[H_2O_2] = 1,74$ mM, [LDHnc] = 0,25 g/L, [SMX] = 20 mg/L, V = 250 ml.

A pH = 3, la dégradation du SMX a atteint 70% pour un temps réactionnel de 480 min, pour les autres pH, des taux de dégradations obtenus sont respectivement 22 et 7% pour les pH 4.01 et 10.11, figure (III.10). les résultats obtenues sont en accord avec la littérature qui montrent que le pH optimal est généralement égale à 3 qui est une valeur typique pour le processus photo-Fenton homogène [Feng et al., 2006]. Il est bien connu que l'un des inconvénients majeurs de photo-Fenton homogène est la gamme étroite de pH. Contrairement au système photo-Fenton hétérogène, l'oxydation des composés organiques est peut être réalisée dans une large gamme de pH [Kasiri et al., 2008; Feng et al., 2006]. Dans le présent travail, la dégradation du polluant est presque négligeable à pH naturel (6,34) et à pH basique (10) et atteint 20 % pour pH=4. Ceci peut être expliqué:

(i) dans des conditions alcalines, le CO_2 produit est converti en CO_3^{2-} et HCO_3^{-} lors de la dégradation du SMX qui sont capables de réagir avec un radical hydroxyle selon les réactions Eq.III.7 et Eq.III.8 [Zhao et al., 2010]:

$$CO_3^{2-} + OH^{\bullet} \rightarrow CO_3^{\bullet-} + OH^{-}$$
 $k = 3.9 \times 10^8 \,\mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$ (Eq.III.7)

$$HCO_3^- + OH^{\bullet} \to CO_3^{\bullet -} + OH^ k = 8.5 \times 10^6 \,\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$
 (Eq.III.8)

Les radicaux inorganiques ($CO_3^{\bullet-}$) montrent une réactivité beaucoup plus faible que OH^{\bullet} et ils ne contribuent pas à la dégradation ou à la minéralisation du SMX.

(ii) d'autre part, les conditions alcalines favorisent la dissociation du peroxyde d'hydrogène pour former OH_2^- comme indique l'équation (Eq.III.9) [Zhao et al., 2010].

$$H_2O_2 \to HO_2^- + H^+$$
 (Eq.III.9)

 HO_2^- réagit avec le H_2O_2 non dissocié selon l'équation (Eq.III.10), ce qui conduit à l'oxygène et à l'eau au lieu de OH^{\bullet} , par conséquent la concentration de ce dernier est inférieure à celle attendue [**Zhao et** *al.*, **2010**].

$$HO_2^- + H_2O_2 \to H_2O + O_2 + OH^-$$
 (Eq.III.10)

En outre, la désactivation de OH^{\bullet} est plus importante lorsque le pH de la solution est élevé [**Zhao et al., 2010**]. La réaction de OH^{\bullet} avec HO_2^- est environ 100 fois plus rapide que sa réaction avec H_2O_2 [Kasiri et al., 2008].

$$OH^{\bullet} + HO_2^- \to H_2O + O_2^{-\bullet}$$
, $k = 7.5 \times 10^9 \text{ L/mol.S}$ (Eq.III.11)

[Kasiri et al., 2008; Abo Farha, 2010] mentionnent que la réactivité de $O_2^{-\bullet}$ et HO_2^{\bullet} est très faible avec les polluants organiques comparée à celle de H_2O_2 . Une autre cause possible a été mentionnée par [Banic et al., 2011], que le potentiel d'oxydation de OH^{\bullet} diminue lorsque le pH augmente.

A pH=3, [Hassan et Hameed, 2011b], ont rapporté que 99% d'efficacité de décoloration d'Acid Red 1 (AR1) a été atteinte dans 180 min, en utilisant un catalyseur hétérogène (une argile contenant le Fe).

I.5.2. Effet de concentration de H₂O₂

La concentration en peroxyde d'hydrogène est un paramètre important pour la dégradation des composés pharmaceutiques dans le système photo-Fenton hétérogène. La dégradation du SMX par le procédé UV/H₂O₂/LDHnc a été étudiée avec différentes concentrations de H₂O₂. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III.11).

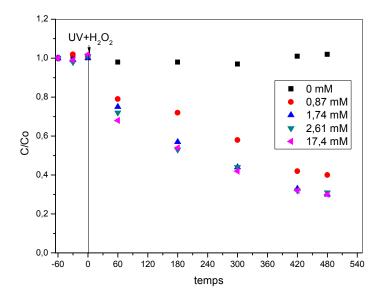


Figure III.11 : Effet de concentration de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/LDHnc.\ pH=3,\ [SMX]_0=20\ mg/L,\ LDHnc=0,25\ g/L,\ V=250\ ml.$

La quantité de H₂O₂ stœchiométrique nécessaire pour une minéralisation complète du SMX est de 2.61 mM, cependant, les concentrations choisies pour l'étude de l'effet de H₂O₂ sur le système UV/H₂O₂/LDHnc sont les suivantes: 0.87, 1.74, 2.61 et 17.4 mM. Le pH et la quantité de catalyseur ont été fixés à 3 et 0.25 g/L respectivement.

En absence de H_2O_2 , aucune dégradation a été constatée durant toute la durée d'irradiation. L'augmentation du taux de dégradation du SMX est proportionnelle à la concentration de H_2O_2 pour arriver à un palier pour une concentration en H_2O_2 à partir de 1.74 mM. Au-dessus de cette valeur (1.74 mM et plus), aucune amélioration significative a été observée.

L'effet bénéfique de la présence du peroxyde est peut être attribué à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles engendrés par la peroxydation photolytique (UV) de H_2O_2 , Eq.III.13.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet}$$
 (Eq.III.13)

Donc, les radicaux hydroxyles générés par Eq.III.13 sont responsables de la dégradation du SMX. La présence d'un excès de H_2O_2 peut conduire à la formation des radicaux moins réactifs HO_2^{\bullet} , selon la réaction parallèle suivante Eq.III.14 [Hassan et Hameed, 2011a] :

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \to H_2O + HO_2^{\bullet}$$
 (Eq.III.14)

Cette dernière réaction contribue à la réduction de la probabilité d'attaque des molécules de SMX par les radicaux hydroxyles, ce qui provoque une diminution de taux de dégradation. On peut conclure qu'une concentration de H₂O₂ initiale supérieure à 1.74 mM n'améliore pas la

vitesse de dégradation. **[Kasiri et al., 2008]** signalent qu'une augmentation de concentration de H₂O₂ de 64.2 à 85.6 mM n'améliore pas la dégradation de 400 mg/L d'Acide Bleu 74, en présence de 0.5 g/L de catalyseur zéolite (Fe-ZSM5).

I.5.3. Effet de concentration de LDHnc

L'effet de concentration du catalyseur LDHnc sur la dégradation du SMX a été étudié, en faisant varier la quantité de catalyseur de 0.05 à 1~g/L à pH=3, la concentration de H_2O_2 a été fixée à 1.74~mM et la solution a été exposée à une irradiation UV. La figure (III.12) montre l'effet de la concentration du catalyseur sur la dégradation de SMX.

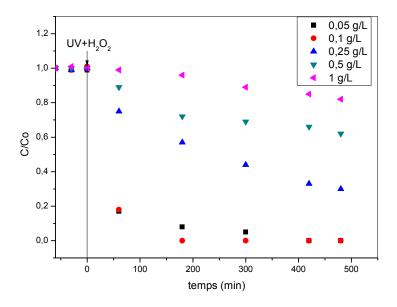


Figure III.12 : Effet de concentration de catalyseur LDHnc sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/LDHnc$. pH= 3, $[H_2O_2] = 1.74\,$ mM, $[SMX]_0 = 20\,$ mg/L, V= 250 ml.

Une augmentation de la concentration de catalyseur améliore normalement la vitesse de dégradation du SMX, cependant la dégradation du SMX par le procédé photo-Fenton hétérogène (LDHnc) a montré que la vitesse de dégradation du polluant passe par un maximum (plus au moins une forte production d'OH•) pour une concentration en LDHnc égale à 0.1 g/L. Ainsi, pour des concentrations en catalyseur supérieures à 0.1 g/L, la vitesse de dégradation diminue fortement (Figure III.12). Des taux de disparations obtenus sont 98 %, 100 %, 43 %, 28 % et 4 %, respectivement pour les masses 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 et 1 g/L, pour un temps de réaction photocatalytique égale à 180 mn. Au-delà de la concentration optimale en LDHnc, la diminution de la vitesse de réaction est expliquée par le faite que la turbidité de la solution traitée augmente suite à l'augmentation de la masse du catalyseur, la

pénétration des photons réduit fortement au sein du liquide, par conséquent le nombre total des photons qui peuvent réagir avec H₂O₂ diminue (Eq.III.13). **[Kasiri et al., 2008]** ont montré que lorsque la concentration du catalyseur dans la solution contenant l'Acide Bleu 74 dépasse 0.5 g/L, cette dernière devient plus trouble, ce qui conduit à une diminution de l'efficacité du catalyseur par la diminution de la quantité de la lumière UV dans le liquide, par conséquent le nombre des radicaux hydroxyles responsables de la dégradation réduit.

I.6. Etude de la cinétique de dégradation par le procédé UV/H2O2/LDHc

Une argile artificielle à base de Fer (LDHc) a été utilisée comme catalyseur dans la réaction de photo-Fenton pour la dégradation du SMX, cette argile est en fait LDHnc qui a été calcinée à 550 °C. Ainsi, l'effet de certains paramètres tels que le pH, la masse du catalyseur (LDHc), ainsi que la concentration de H₂O₂ ont été étudié afin de déterminer les conditions optimales de dégradation du polluant pharmaceutique.

Cette argile a montré une faible adsorption, soit 5 % de la concentration initiale (20 mg.L⁻¹) à pH= 3 pour un temps de contact de 180 mn. Pour des temps de contact plus long (supérieur à 180 mn), l'argile s'apparait non capable à adsorber le SMX, ceci est expliqué par une partielle évaporation de la solution pendant l'irradiation (augmentation de la concentration à partir de 180 mn jusqu'à avoir une concentration supérieure à la concentration initiale) (Figure III.13). Cette étude a été réalisée avec des solutions aqueuses de SMX à 20 mg/L en présence du LDHc à différentes valeurs de pH; 3, 6.14 (naturel) et 10 (Figure III.13).

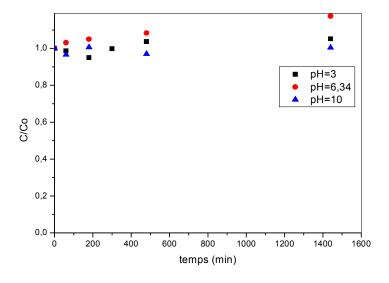


Figure III.13 : Adsorption du SMX sur LDHc à différent pH. $[SMX]_o = 20 \text{ mg/L}, m_{LDHc} = 50 \text{ mg}, V = 50 \text{ ml}$

Malgré la faible adsorption enregistrée sur le matériau LDHc, le mélange réactionnel (solution du SMX et le catalyseur LDHc) a été mis en contact pendant une heure à l'abri de la lumière et en absence de H₂O₂ pour assurer l'équilibre avant de lancer la réaction photo-Fenton.

Les conditions opératoires qui peuvent affecter le système UV/H₂O₂/LDHc tels que : le pH initial, la concentration de l'oxydant (H₂O₂) et la masse de catalyseur (LDHc) ont été étudiées.

I.6.1. Effet de pH initial

Le pH de la solution et la constante de dissociation pKa ont une influence importante sur l'état d'ionisation, car la plupart des antibiotiques ont des fonctions acides et/ou basiques. Ainsi, ces deux paramètres peuvent influencer le taux de dégradation du composé cible. Les valeurs de pKa du SMX sont : pK_{a1}=1.6 et pK_{a2}= 5.7 [Mamadou Valéry, 2011], ce qui signifie que le SMX a une forme cationique à pH<1.6, anionique à pH>5.7, et neutre entre ces deux valeurs (figure III.6). Cet état d'ionisation du SMX en fonction de pH a une grande influence sur leur réactivité [Mamadou Valéry, 2010].

L'influence du pH initial sur la dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/LDHc$ a été étudiée à différentes valeurs de pH : 3, 4, 6.46 (pH naturel) et 10 pour une concentration initiale en SMX égale à 20 mg/L, en présence de 1.74 mM de H_2O_2 et 0.25 g/L de LDHc.

La figure (III.14) donne la cinétique de dégradation du SMX en fonction du temps à différentes valeurs de pH.

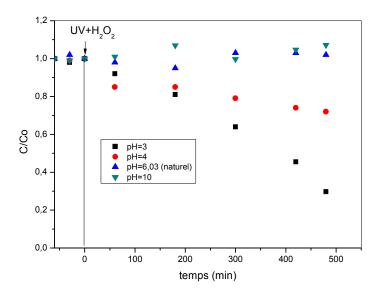


Figure III.14 : Effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/LDHc$. $[SMX]_o=20\ mg/L,\ [H_2O_2]=1.74\ mM,\ [LDHc]=0.25\ g/L,\ V=250\ ml.$

Les résultats obtenus montrent une efficacité nettement améliorée à pH acide, soit 70% pour un pH=3 et 28 % pour un pH=4, par contre à pH naturel 6.4, le taux de dégradation du SMX ne dépasse pas 5% après 180 min, puis on constate une légère augmentation jusqu'à une valeur qui est supérieure à la concentration de départ et ça due aux pertes favorisées par évaporation de la solution. À pH alcalin 10, on observe qu'aucune dégradation enregistrée durant 480 min de traitement. Une légère augmentation de la concentration a été constatée vers la fin de la réaction suite à l'évaporation partielle enregistrée. D'après [Chen et al., 2010], à pH supérieur de 4, il y'a moins de OH disponible parce qu'au delà de cette valeur, la décomposition de H₂O₂ ne produit rapidement que d'O₂. [Tamimi et al., 2008] mentionnent que la diminution de l'efficacité de dégradation à pH>4 peut être due à la dissociation de H₂O₂ qui ne conduit pas à la production des OH. Il est également connu, qu'il y avait une diminution du potentiel d'oxydation du radical OH[•] avec l'augmentation du pH [Tamimi et al., 2008; Banic et al., 2011]. Le pH = 3 est le pH optimum pour toutes les réactions photo-Fenton homogène [Ganzalez et al., 2007; Ghaly et al., 2009; Badawya et al., 2006], mais la plupart des chercheurs comme [Kaur et al., 2015; Chen et al., 2010; Feng et al., 2006; Hassan et Hameed, 2011a], trouvent aussi que le pH optimum = 3, pour le système hétérogène avec des catalyseurs contenant du fer dans leurs structures.

I.6.2. Effet de concentration de H₂O₂

Les procédés Fenton et photo Fenton représentent une opération utile et compétitive avec d'autres méthodes d'éliminations des polluants pharmaceutiques (ozonation par exemple), à cause du faible coût des réactifs utilisés essentiellement l'oxydant H₂O₂ [Huchon, 2006], ainsi que la facilité de manipulation et d'exploitation [Klavarioti et al., 2009]. La concentration de H₂O₂ dans le système photo-fenton homogène et hétérogène est un facteur important pour l'amélioration de la minéralisation des micropolluants dans les milieux aqueux. Pour déterminer la concentration optimale de l'oxydant nécessaire à dégrader une quantité de 20 mg/L de SMX à pH=3, une série d'expériences a été réalisée avec les concentrations en H₂O₂ suivantes: 0, 0.87, 1.74, 2.61 et 17.4 mM. Le choix des concentrations en H₂O₂ est basé sur la quantité stœchiométrique de la réaction qui donne une minéralisation complète du SMX (Eq III.5).

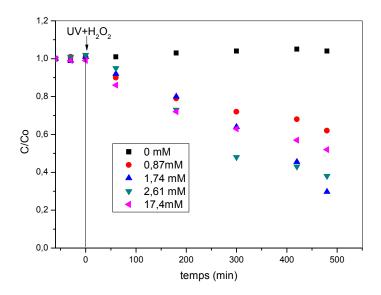


Figure III.15 : Effet de concentration de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/LDHc$. $[SMX]_o=20\ mg/L$, pH=3, $[LDHc]=0.25\ g/L$, $V=250\ ml$.

La figure (III.15) représente la variation de taux de dégradation en fonction du temps à différentes valeurs de H_2O_2 . Les résultats obtenus montrent une augmentation de taux de dégradation avec l'augmentation de concentration de H_2O_2 de 0.87 à 1.74 mM. Ceci peut être expliqué par la présence des radicaux OH^{\bullet} qui sont produits par la décomposition catalytique de H_2O_2 . Au-delà de 1.74 mM, l'addition de H_2O_2 donne un effet négatif à cause des réactions secondaires entre l'excès de H_2O_2 et les radicaux libres OH^{\bullet} , qui conduisent à la formation des radicaux moins réactifs, le HO_2^{\bullet} (Eq.III.15), [Hassan *et* Hameed, 2011a] :

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \to H_2O + HO_2^{\bullet}$$
 (Eq. III.15)

D'autres réactions peuvent intervenir pour consommer les OH[•]:

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \to H_2O + O_2$$
 (Eq. III.15)

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$$
 (Eq. III.16)

Pour le présent travail, la quantité stœchiométrique est égale à 2,61 mM, ainsi, la dose optimale en H_2O_2 est égale à 1.74 mM. Pour obtenir une meilleure dégradation, il est important de limiter au maximum la quantité de H_2O_2 pour éviter les réactions parallèles qui consomment les OH^{\bullet} . [Pera-Titus et *al.*, 2004] ont montré qu'en présence d'un excès de H_2O_2 , l'inverse de constante cinétique de dégradation de chlorophénol $(1/k_{cp})$ dépend linéairement à l'inverse de concentration de H_2O_2 .

I.6.3. Effet de concentration de LDHc

Dans le système Fenton hétérogène, la réaction entre les ions ferreux ou ferriques et les molécules H_2O_2 aurait lieu à la surface de solide, ces réactions dépendent de la surface spécifique du catalyseur. Ainsi, l'augmentation des sites catalytiques par l'augmentation de la quantité de LDHc, conduit à la production maximale des radicaux libres OH^{\bullet} et par conséquent, une augmentation significative de la vitesse de dégradation. Cependant, des quantités d'LDHc allant de 0.05 à 0.5 g/L ont été adoptées, la concentration de SMX, de l'oxydant et le pH de la solution sont respectivement 20 mg/L, 1.74 mM et 3. La solution aqueuse traitée a été agitée à une vitesse constante durant toute la période réactionnelle.

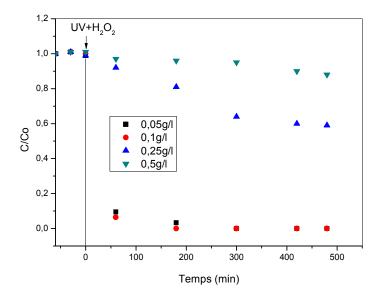


Figure III.16: Effet de la concentration de LDHc sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $UV/H_2O_2/LDHc.\ pH=3,\ [SMX]_o=20\ mg/L,\ [H_2O_2]=1.74\ mM,\ V=250\ ml$

Le taux de dégradation du SMX après 180 min de traitement est de 92 % et 100 % respectivement pour des concentrations en LDHc égale à 0.05 et 0.1 g.L⁻¹, figure (III.16). Cependant, il convient de constater que le taux de dégradation a diminué à 40 % et 12 % pour les concentrations en LDHc de 0.25 et 0.5 g/L respectivement. Cette chute est probablement expliquée suite à une augmentation de la turbidité (augmentation de la masse de LDHc) de la solution aqueuse traitée qui empêche la diffusion et l'absorption de la lumière, par conséquent une réduction de la quantité des OH[•] produite [Kasiri et al., 2008; Chen et al., 2010]. D'autre part, l'augmentation de la quantité du LDHc peut conduire à l'augmentation des ions ferreux dissous, ces derniers peuvent réagir avec les hydroxyles OH[•] selon la réaction, Eq.III.17 [Kaur et al., 2015]:

$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \to OH^{-} + Fe^{3+}$$
 (Eq.III.17)

[Iurascu et al., 2009], ont étudié la dégradation photocatalytique du phénol par des matériaux à base de laponite avec des concentrations de catalyseur comprises entre 0,5 et 2 g/L, ils ont trouvé une dose optimale de 1 g/L. [Herney-Ramirez et al., 2010] ont rapporté que la turbidité de la solution contenant le réactif orange brillant X-GN favorisée par un excès d'argile pontée utilisé comme catalyseur peut minimiser la pénétration des photons et par conséquent, une diminution de taux de dégradation de polluant. D'autres auteurs attribuent l'existence d'une valeur de dose optimale de catalyseur au phénomène de limitation de la

diffusion, ce qui provoque une diminution du nombre de sites actifs accessibles en surface [Herney-Ramirez et al., 2010].

I.7. comparaisons entre les systèmes UV/H_2O_2 , $UV/H_2O_2/FeOOH$, $UV/H_2O_2/LDHc$ et $UV/H_2O_2/LDHnc$

A pour but d'évaluer le processus le plus adapté à l'oxydation du SMX, une comparaison des résultats obtenus dans cette partie a été faite dans les mêmes conditions de pH, de concentration de peroxyde d'hydrogène et avec les concentrations optimales des catalyseurs de chaque procédé.

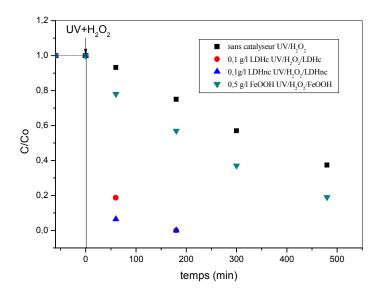


Figure III.17 : Dégradation du SMX par les systèmes : UV/H_2O_2 , $UV/H_2O_2/LDHc$, $UV/H_2O_2/LDHc$ et $UV/H_2O_2/FeOOH$. $[SMX]_o = 20 \text{ mg/L}$, pH = 3, $[H_2O_2] = 1.74 \text{ mM}$, V = 250 ml.

La masse du catalyseur a montré qu'elle a un effet positif sur l'amélioration du taux de dégradation du polluant cible SMX, le taux de dégradation a passé après 480 min de traitement de 63% pour le système UV/H₂O₂ à 100% en présence de l'argile calcinée et non calcinée passant par 84% pour la goethite FeOOH, figure (III.17). Nous rappelons que la concentration de l'argile synthétique est cinq fois moins à la concentration de la goethite. La différence d'efficacité d'oxydation est due peut être aux propriétés morphologiques des surfaces et à la fraction du fer dans les matériaux utilisés.

I.8. Stabilité des catalyseurs au pH

I.8.1. Concentration de l'ion Fe²⁺ dissous

La détermination de concentration des ions de fer dissous dans des solutions aqueuses à pH = 3, a été réalisée pour chaque matériau (LDHc, LDHnc et FeOOH) afin d'évaluer sa contribution par rapport aux matériaux solides utilisés dans l'oxydation du SMX. Les échantillons prélevés lors du traitement ont été filtrés sur des membranes de 0.45μm, puis analysés à l'aide de spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

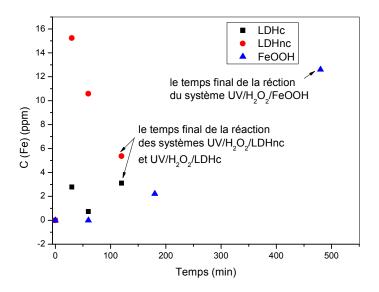


Figure III.18 : Dissolution des ions de Fer en fonction du temps du traitement par les systèmes $UV/H_2O_2/FeOOH$, $UV/H_2O_2/LDHnc$, $UV/H_2O_2/LDHc$. $[SMX]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH=3, $[H_2O_2]=1.74 \text{ mM}$. V=250 ml.

Les résultats présentés sur la figure (III.18) montrent que la concentration du fer augmente en fonction du temps de traitement pour la goethite, ce qui signifie que cette dernière libère des ions de fer. La libération du fer dans la solution est égale à zéro pendant la première heure et augmente ailleurs pour arriver à 12,6 mg/L après 480 min de réaction. [Yaping et al., 2008] rapportent que l'augmentation de fer lessivé avec un pH < 4, était due à la dissolution de FeOOH. D'autre part, il a été constaté une brusque augmentation de fer dissous pour LDHnc dans les premiers 30 min de la réaction pour atteindre une valeur maximale de 15.24 mg/L, puis au cours de l'avancement de la réaction, la concentration du fer dissous décroit linéairement pour atteindre 5 mg/L à 120 min de traitement. Cette diminution est due probablement à l'oxydation des ions Fe²⁺ en Fe³⁺ qui précipitent sous forme de Fe(OH)₃. Une

concentration en fer dissous ne dépassant pas 3.1 mg/L pour LDHc a été constatée, ce qui explique sa stabilité. Nous signalons que plus la dissolution de fer augmente plus le système homogène devient plus important dans le processus global de dégradation du SMX. Ainsi et afin d'évaluer la contribution de la réaction de Fenton homogène par rapport au système hétérogène, des expériences de photo Fenton homogène ont été effectuées avec l'utilisation des concentrations identiques de fer dissous dans les systèmes hétérogènes : UV/H₂O₂/FeOOH, UV/H₂O₂/LDHnc, UV/H₂O₂/LDHc.

I.8.2 Recyclage des catalyseurs

D'autres expériences ont été effectuées afin d'examiner la stabilité des catalyseurs par leurs réutilisations deux fois successives dans le procédé photo-Fenton hétérogène. Les catalyseurs utilisés pour la première fois ont été séparés par centrifugation, puis lavés plusieurs fois par l'eau distillée, ensuite, ils ont été séchés pendant toute une nuit à 70 °C. Un seul recyclage a été réalisé dans cette étude à cause des pertes importantes qui ne peuvent pas être évitées. La comparaison entre la cinétique de dégradation des catalyseurs neufs avec ceux réutilisés est présentée sur la figure (III.19).

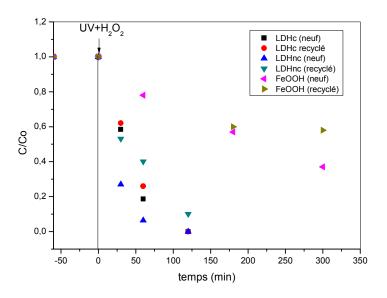


Figure III.19 : Recyclage des catalyseurs LDHc, LDHnc, FeOOH. $[SMX]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH=3, $[H_2O_2]=1.74 \text{ mM}$, [LDHc]=0.1 g/L, [LDHnc]=0.1 g/L, [FeOOH]=0.5 g/L

La figure (III.19) montre que FeOOH recyclé donne le même taux de dégradation surtout dans les premières heures de traitement comparé avec la goethite neuve, mais après 5 heures de traitement, le taux de dégradation chute de 63% (goethite neuve) à 42% pour la goethite

recyclée. Cette diminution peut être provoquée par la quantité de fer importante lixiviée à la fin de réaction hétérogène et par conséquent la diminution de l'activité catalytique du FeOOH. Il est constaté ainsi une légère réduction de rendement pour LDHc (une réduction de 7% de taux de dégradation au bout de 60 min de traitement), par contre, le LDHnc présente une diminution importante dans le taux de dégradation, soit 34% après 60 min de réaction photo-Fenton, ces résultats confirment bien les résultats précédentes de dissolution de fer, ce qui nous permet de dire que la réaction de Fenton homogène contribue dans la dégradation du SMX en présence des catalyseurs. Il parait que la réaction de Fenton homogène croit selon l'ordre suivant : LDHnc>FeOOH>LDHc. Ces résultats permettent de supposer qu'il y'a probablement des modifications dans les compositions des matériaux par la dissolution du fer dans les solutions aqueuses.

I.8.3. Dégradation du SMX par le système photo-Fenton homogène

A fin d'obtenir des informations sur l'effet de système homogène sur la dégradation du SMX par les procédés UV/H₂O₂/FeOOH, UV/H₂O₂/LDHnc et UV/H₂O₂/LDHc, une démarche expérimentale a été suivie. Une solution de 20 mg/L a été préparée avec l'ajustement de leur pH à 3, une concentration de 1.74 mM de H₂O₂ a été ajoutée avec l'utilisation des concentrations de 15.24 et 3.1 mg/L de Fe²⁺ et 12.6 mg/L de Fe³⁺, correspondant aux ions de fer dissous après photocatalyse hétérogène pour les matériaux LDHnc, LDHc et FeOOH respectivement. La solution est mise sous agitation et a été exposée à l'irradiation par UV. Les figures (III.20, III.21, III.22) représentent la comparaison entre le procédé homogène et hétérogène.

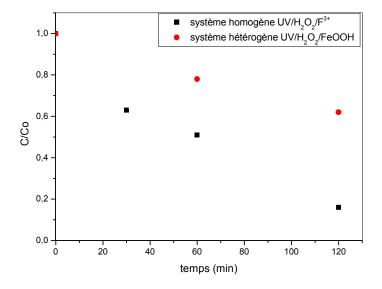
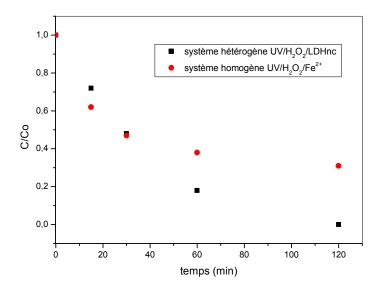
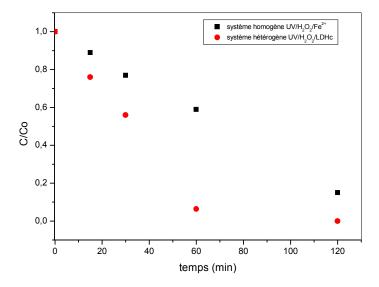


Figure III.20. Dégradation du SMX par le système homogène $UV/H_2O_2/Fe^{3+}$ et hétérogène $UV/H_2O_2/FeOOH$. [SMX] $_0$ = 20 mg/L, pH=3, [H_2O_2] = 1.74 mM, [Fe^{3+}]= 12.6 mg/L, [FeOOH] = 0.5 g/L.



 $Figure~III.21.~D\'{e}gradation~du~SMX~par~le~syst\`{e}me~homog\`{e}ne~UV/H_2O_2/Fe^{2^+}~et~h\'{e}t\'{e}rog\`{e}ne~UV/H_2O_2/LDHnc.~[SMX]_o=20~mg/L,~pH=3,~[H_2O_2]=1.74~mM,~[LDHnc]=0.1~g/L,~[Fe^{2^+}]=15.24~mg/L$



 $Figure~III.22.~D\'{e}gradation~du~SMX~par~le~syst\`{e}me~homog\`{e}ne~UV/H_2O_2/Fe^{2+}~et~h\'{e}t\'{e}rog\`{e}ne~UV/H_2O_2/LDHnc.~[SMX]= 20~mg/L,~pH= 3,~[H_2O_2]= 20~mg/L,~[Fe^{2+}]= 3.1~mg/L,~[LDHc]= 0.1~g/L.$

La figure III.20 montre la dégradation du SMX par le système homogène UV/H₂O₂/Fe³⁺ (Fe³⁺ provenant de FeCl₃) et le système hétérogène UV/H₂O₂/FeOOH, il a été constaté qu'après 120 min de traitement, le taux de dégradation du SMX atteint 84% par le procédé homogène UV/H₂O₂/Fe³⁺ et 38% par le système hétérogène UV/H₂O₂/FeOOH. La concentration de Fe³⁺ utilisée dans la réaction photo-Fenton homogène est 12.6 mg/L, c'est la concentration mesurée à la fin de la réaction photo-Fenton hétérogène (après 480 min de traitement). En outre, il convient de souligner que la concentration d'espèces de fer dissous provenant de catalyseur hétérogène (FeOOH) est beaucoup plus faible au début de la réaction (figure III.18), ce qui nous permet de mentionner que la dégradation du SMX a été attribuée à la catalyse hétérogène aux premières heures de la réaction, puis une contribution de système homogène est devenu importante vers la fin. Des résultats similaires ont été trouvés par [Khan et Watts, 1996; Chou et Huang, 1999] qui ont constaté une activité de système hétérogène (catalysée par la goethite) prédominante dans le premier temps de la réaction de Fenton hétérogène, puis une grande partie de l'oxydation attribuée par une réaction homogène par une légère quantité de Fer libérée à pH=3. [Li et al., 2010] ont trouvé que la dégradation de méthyle orange par le système photo-Fenton homogène avec l'utilisation de concentration de 0.26 mg/L de Fe³⁺ libérée peut atteindre 60.8% après 60 min, alors que le système hétérogène avec 2.5 g/L de goethite conduit à l'élimination de 97.4%, jusqu'à ce que le temps d'irradiation a étendu à 180 min, la suppression du système photo-Fenton homogène peut également atteindre 97.8% ce qui indique que le temps d'irradiation du Fenton hétérogène

était presque 120 min inférieur à celui de la Fenton homogène. **[Yaping et Jiangiang, 2008]** ont montré que la performance catalytique de Fe³⁺ (1 mg/L) est inférieure à celle de photo-Fenton hétérogène en utilisant 5 g/L de α -FeOOHR (couplage résine goethite) comme catalyseur pour la dégradation de 17b-estradiol.

Contrairement à la figure III.20, les figures III.21 et III.22 illustrent une performance catalytique de système hétérogène avec l'utilisation de 0.1 g/L de LDHc et LDHnc supérieure à celle de système homogène avec les concentrations : 15.24 et 3.1 mg/L de Fe²⁺. Le taux d'élimination de SMX par le système UV/H₂O₂/LDHnc est de 82%, alors il n'est que 62% par le système homogène UV/H₂O₂/Fe²⁺ après 60 min d'irradiation. Bien que le taux d'oxydation du SMX par le procédé photo-Fenton hétérogène avec le catalyseur LDHc peut atteindre 93.6% et ne dépasse pas 41% par le procédé homogène après 60 min de traitement. On peut conclure que le Fenton homogène a été contribué dans le système UV/H₂O₂/LDHnc plus que dans le système UV/H₂O₂/LDHc.

[Martinez et al., 2005], ont trouvé une contribution parallèle de système homogène par rapport au Fenton hétérogène, en utilisant un catalyseur contenant le Fer (Fe-SBA-15) pour la dégradation des composés phénoliques à pH égal à 5.5.

II. Etude de la cinétique de dégradation de sulfaméthaxozole (SMX) par le procédé Fenton hétérogène assisté par micro-ondes

L'effet de chauffage par micro-onde sur la cinétique de dégradation du composé pharmaceutique (SMX) a été étudié, ici l'irradiation par l'UV a été remplacée par les ondes magnétiques qui peuvent provoquer une vibration des molécules qui conduit à un chauffage de la solution. Les paramètres étudiés sont : le pH initial, la concentration de H₂O₂, la concentration du catalyseur (goethite, LDHnc, et LDHc) et la puissance (Pw) de chauffe.

II.1. Dégradation du SMX par le système MW/H₂O₂/FeOOH

Le système dit Fenton hétérogène assisté par micro-ondes (MW) consiste à chauffer une solution contenant 20 mg/L de SMX dans un micro-onde domestique en présence d'un oxydant H₂O₂ et d'un catalyseur solide, la goethite (FeOOH). Plusieurs paramètres pouvant affectés le mécanisme de la dégradation catalytique du SMX par le procédé fenton hétérogène assisté par micro-onde ont été étudiés pour ce type de catalyseur.

II.1.1. Effet de pH initial

L'étude de dégradation de SMX par le système $MW/H_2O_2/FeOOH$ a été réalisée à différentes valeurs de pH : 3, 6.14 (pH naturel) et 10. Les autres paramètres tels que : la concentration de H_2O_2 , la quantité de catalyseur FeOOH et la puissance de chauffage ont été fixés à : 1.74 mM, 0.5 g/L et 850 W respectivement.

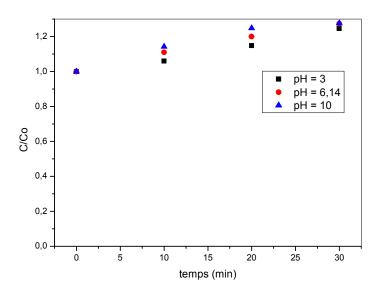


Figure III.23 : Cinétique de dégradation du SMX à différentes valeurs de pH par le système $MW/H_2O_2/FeOOH$. [SMX] $_0$ = 20 mg/L, [FeOOH]= 0.5 g/L, [H $_2O_2$]= 1.74 mM, Pw = 850 W, V= 100 ml.

Les résultats obtenus illustrés sur la figure (III.23) montrent qu'aucune diminution enregistrée de SMX pendant toute la durée d'irradiation par MW, ce qui signifie que la molécule de SMX est indégradable par le système MW/H₂O₂/FeOOH. Le chauffage par MW augmente la vitesse de certaines réactions chimiques de 10 à 1000 [da Silva., 2013], dans ce cas l'effet de celui-ci n'a pas observé pour les trois valeurs de pH. Nous rappelons que l'augmentation de la concentration au cours de la réaction est due en fait aux évaporations des solutions pendant l'irradiation par MW.

II.2. Dégradation du SMX par le système MW/H₂O₂/LDHnc

Les expériences de dégradation de SMX de concentration initiale de 20 mg/L par le système MW/H₂O₂/LDHnc ont été réalisées par irradiation d'une solution aqueuse de SMX par un micro-onde domestique (de référence mentionnée dans le chapitre II), avec l'ajout d'un catalyseur et une quantité de l'oxydant H₂O₂. Plusieurs facteurs influençant la cinétique de dégradation ont été étudiés afin d'améliorer l'efficacité de ce système.

II.2.1. Effet de pH initial

Dans tous les procédés d'oxydations avancés, le pH de milieu réactionnel est un facteur important sur l'oxydation des composés organiques [Zhao et al., 2010] et devient plus crucial dans la réaction de Fenton [Herney-Ramirez et al., 2010]. Pour l'évaluation de pH optimum pour le système MW/H₂O₂/LDHnc, des expériences ont été réalisées avec des valeurs de pH initiales suivantes : 3.16, 4.48, 6.34 (naturel) et 10.06, les autres conditions tels que : la concentration de H₂O₂, la quantité de catalyseur et la puissance de chauffe ont été fixées à 1.74 mM, 0.1 g/L et 850 W respectivement.

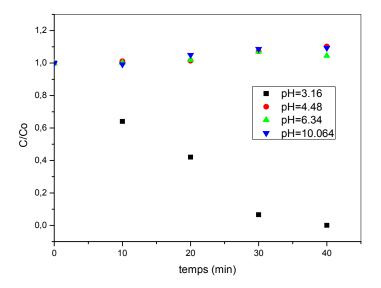


Figure. III.24 : L'effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $MW/H_2O_2/LDHnc$. $[SMX]_0=20$ mg/L, $[H_2O_2]=1.74$ mM, [LDHnc]=0.1 g/L, Pw=850 W.

Les résultats obtenus mentionnés sur la figure (III.24) montrent une dégradation significative de SMX à pH = 3, dont la disparition complète de ce composé a été constatée après 40 min d'irradiation, par contre, à pH égal à 4.48, 6.34 et 10.06, le taux de dégradation du SMX est resté inchangeable pendant toute la durée de traitement, une légère augmentation a été constatée qui est due probablement aux évaporations importantes des solutions. L'augmentation du pH conduit à l'élévation du pouvoir inhibiteur des radicaux OH[•], ce qui peut diminuer la vitesse d'oxydation des composés organiques selon la réaction [Chenini, 2014]:

[Homem et *al.*, 2013] ont étudié la dégradation du SMX à pH = 3.5 par le système homogène Fenton assisté par MW, ils ont montré la disparition totale d'amoxicilline après 5 min, avec les conditions opératoires suivantes : [AMOX] $_0$ = 0.45 mg/L, Pw = 162 W, [H $_2$ O $_2$] $_0$ = 0.069 mg/L, [Fe $^{2+}$] = 0.095 mg/L. [Liu et *al.*, 2014] ont trouvé une efficacité de 99% d'élimination de tétracycline avec une puissance de MW de 400 W et 0.2 g de birnessite sous un pH = 1.

II.2.2. Effet de concentration de H₂O₂

L'étude de l'effet de H₂O₂ sur l'efficacité d'oxydation du SMX par le système MW/H₂O₂/LDHnc a été effectuée avec des concentrations de H₂O₂ variant de 0 à 69.6 mM. Le pH de milieu réactionnel est ajusté à 3 et la concentration de LDHnc est fixée à 0.1 g/L. l'irradiation de la solution à traiter par MW a été réalisée avec une puissance de 850 W. les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (III.25).

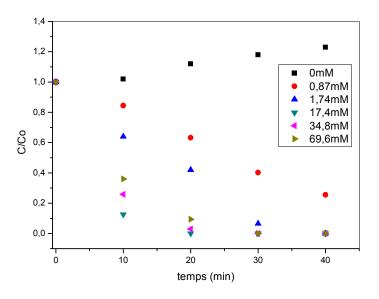


Figure III.25 : Effet de concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $MW/H_2O_2/LDHnc$. $[SMX]_0=20$ mg/L, pH= 3, Pw = 850 W, V = 100 ml.

Le taux de dégradation du SMX augmente avec le temps d'irradiation et avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 jusqu'à une valeur de 17.4 mM, pour des concentrations supérieures, l'augmentation de l'oxydant a un effet négatif sur la dégradation du SMX, figure (III.25). En absence de H_2O_2 , il a été constaté qu'il y a aucune diminution significative de taux de dégradation du SMX, tandis qu'une élimination de 100 % après 20 min de chauffage a été constaté avec une dose de 17.4 mM de H_2O_2 . Pour des concentrations plus grandes, la disparition totale du SMX n'était qu'après 30 min. Cette inhibition a été rapportée par

plusieurs chercheurs à cause des réactions parallèles qui peut être apparues en présence d'un excès de H₂O₂ [Iboukhlef, 2014 ; Homem et *al.*, 2013 ; Yang et *al.*, 2009]:

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$
 (Eq III.19)

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O$$
 (Eq III.20)

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$$
 (Eq III.21)

II.2.3. Effet de concentration du LDHnc

L'étude de l'effet de concentration de LDHnc sur la cinétique de dégradation du SMX par le système MW/H₂O₂/LDHnc consiste à irradier une solution de 20 mg/L du SMX à pH=3, par un micro-onde de 850 W de puissance et une concentration de H₂O₂ de 1.74 mM, les quantités de LDHnc adoptées sont : 0.05, 0.1, 0.25 et 0.5 g/L.

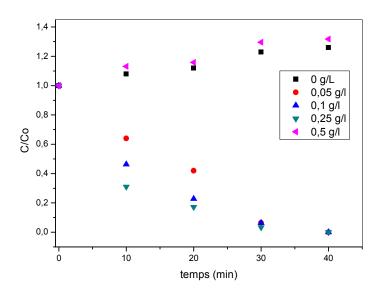


Figure III.26 : Effet de concentration de LDHnc sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $MW/H_2O_2/LDHnc$. $[SMX]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH=3, $[H_2O_2] = 1.74 \text{ mM}$, Pw=850 W, V=100 ml.

La figure (III.26) montre que lorsque la quantité du catalyseur augmente de 0 à 0.25 g/L, le taux de dégradation augmente. Il a été constaté qu'après 20 min de traitement par MW, les taux d'éliminations de SMX sont : 58%, 77% et 83% pour les concentrations 0.05, 0.1 et 0.25 g/L respectivement. Cependant, en absence de catalyseur et en présence de 0.5 g/L de LDHnc, il ressort que le taux de dégradation du SMX reste nul durant toute la durée de la réaction. L'augmentation de la concentration vers la fin de la réaction est due en fait à l'évaporation de

la solution pendant le chauffage. L'augmentation de la quantité du catalyseur, augmente la quantité de fer liée (site réactionnel) pour réaliser une réaction hétérogène, notons que cette augmentation n'est pas toujours sans danger, puisque à des pH acides, la quantité de fer dissous (libéré) augmente ce qui favorise la réaction de Fenton homogène par la production supplémentaire des radicaux libres OH[•]. [Homem et al., 2013] mentionnent que sous l'effet d'un champ électrique, les ions métalliques se déplacent à travers le milieu réactionnel et augmentent les collisions entre les molécules et provoquent l'augmentation de production des OH• et la polarisation rapide de la molécule de polluant. Cependant, en absence de catalyseur, la réaction Fenton qui peut générer les radicaux libres ne se produit pas. D'autre part, l'augmentation de la concentration de catalyseur de 0.25 à 0.5 g/L conduit à un effet négatif sur l'oxydation du SMX, ce résultat est similaire à ce qu'il a été trouvé avec le système UV/H₂O₂/LDHnc. On suggère qu'en présence d'un excès de catalyseur, il y'a une inhibition de production des OH[•] en similaire avec Fenton homogène selon la réaction (Eq.III.17), les Fe³⁺ générés peuvent précipiter sous forme de complexe Fe(OH)₃. Wang et al ont montré un rapport optimal de $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 81.6$ pour l'oxydation de p-Nitrophenol par la réaction Fenton assistée par micro-onde [Wang et al., 2014].

II.2.4. Effet de puissance de chauffage par MW

La puissance de MW a été considérée comme le facteur le plus important dans le procédé fenton hétérogène assisté par MW, puisque la température que pourrait atteindre la solution se lie directement au niveau de puissance. Les puissances (Pw) étudiés sont : 170, 510 et 850 W et les autres paramètres restent constants, à savoir, le pH = 3, la concentration de H_2O_2 égale à 1.74 mM et la quantité de LDHnc est de 0.1 g/L. les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III.27).

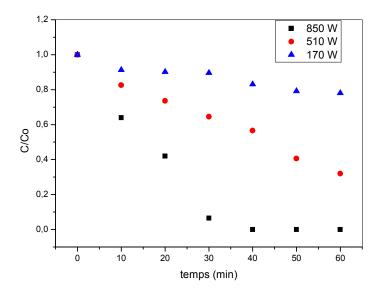


Figure III.27 : Effet de puissance de MW sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $MW/H_2O_2/LDHnc$. $[SMX]_0=20 \ mg/L$, pH=3, $[H_2O_2]=1.74 \ mM$, $[LDHnc]=0.1 \ g/L$, $V=100 \ ml$.

La figure (III.27) montre une augmentation d'efficacité d'oxydation du SMX par l'augmentation de puissance Pw. La disparition complète du SMX a été observée après 40 min de traitement avec une puissance de 850 W, alors qu'il n'était que 68 et 22% pour les puissances de 510 et 170 W respectivement, même après une heure d'irradiation. Sous l'effet de chauffage par micro-onde, le H_2O_2 se décompose en maximum et conduit à la production maximale des radicaux libres selon l'équation [**Iboukhlef**, 2014] :

$$H_2O_2 + MW \rightarrow 2OH^{\bullet}$$
 (Eq III.22)

En présence de catalyseur, les radicaux libres attaquent progressivement les molécules de SMX par la réaction de Fenton. [Sanz et al., 2003] suggèrent qu'un effet non thermique responsable d'amélioration de taux d'oxydation sous irradiation de micro-onde et que la génération des radicaux libres se fait par l'excitation de la molécule (H₂O₂) à des niveaux d'énergie de vibration et de rotation élevés. Cependant, [Iboukhlef, 2014; Homem et al., 2013] montrent que lorsque la puissance de MW est trop élevée, le peroxyde d'hydrogène peut absorber une énergie suffisante pour subir une décomposition au lieu de former des radicaux hydroxyles selon la réaction (Eq III.23):

$$2H_2O_2 \to 2H_2O + O_2$$
 (Eq. III.23)

II.3. Dégradation du SMX par le système MW/H₂O₂/LDHc

Dans la présente étude, la dégradation du SMX par le procédé Fenton hétérogène assisté par MW avec l'utilisation du catalyseur LDHc a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales comme précédemment tels que : le pH initiale, la concentration de peroxyde d'hydrogène, la dose de LDHc et la puissance de chauffe.

II.3.1. Effet de pH initial

Les essais expérimentaux ont été effectués avec des pH initiaux allant de 3-10. Les autres paramètres tels que : la concentration de H₂O₂, la concentration de LDHc et la puissance de chauffe, ont été fixés initialement à 1.74 mM, 0.1 g/L et 850 W respectivement.

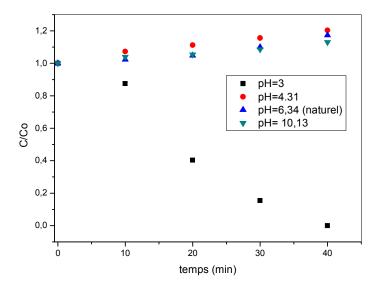


Figure III.28 : Effet de pH initial sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $MW/H_2O_2/LDHc. \ [SMX]_o=20 \ mg/L, \ [H_2O_2]=1.74 \ mM, \ [LDHc]=0.1 \ g/L, \ Pw=850 \ W, \ V=100 \ ml.$

Il a été constaté d'après la figure III.28 qu'uniquement à pH=3 il y'a eu une diminution de la concentration du SMX. La disparition complète de la molécule de SMX a été constatée en 40 min de traitement. A un pH > 4, aucune dégradation a été enregistrée pendant toute la durée d'irradiation. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec le catalyseur LDHnc, ce qui nous laisse penser que la calcination de l'argile LDH n'améliore pas l'efficacité de dégradation à pH neutre et alcalin.

II.3.2. Effet de concentration de H₂O₂

La cinétique de dégradation du SMX a été étudiée avec différentes concentrations de l'oxydant H_2O_2 de 0-69.6 mg/L. La réaction a été réalisée avec une puissance d'irradiation MW de 850 W, un pH = 3 et une quantité de LDHc de 0.1 g/L.

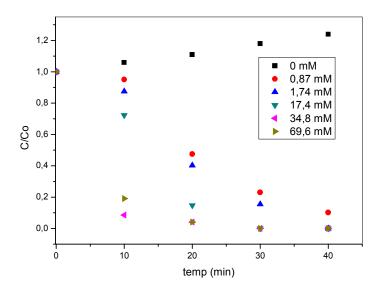


Figure III.29 : Effet de concentration de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $MW/H_2O_2/LDHc$. $[SMX]_0 = 20 \text{ mg/L}$, pH=3, [LDHc]=0.1 g/L, Pw=850 W, V=100 ml.

D'après la figure (III.29), il a été constaté que le taux d'oxydation du SMX augmente de 0 % (en absence de H₂O₂) à 100 % avec une concentration de 17.4 mM après 30 min de traitement. En 10 min d'irradiation par MW, l'augmentation de concentration d'oxydant a un effet positif sur l'amélioration de taux de dégradation du SMX qui varie de 5% - 91% pour une concentration initiale de H₂O₂ égale à 0.87 mM et 34.8 mM respectivement. La réaction de minéralisation complète du SMX peut écrire comme suit [Dias, 2014]:

$$C_{10}H_{11}N_3O_3S + 33H_2O_2 \rightarrow 10CO_2 + 36H_2O + H_2SO_4 + HNO_3$$
 (Eq III.24)

Dans lequel, la concentration théorique de H₂O₂ pour la minéralisation complète du SMX de 20 mg/L est égale à 2.61 mM. La valeur optimale de concentration de H₂O₂ trouvée est 34.8 mM, celle-ci est largement supérieure à la valeur théorique. Cependant, à une concentration plus élevée 69.6 mM, aucune amélioration du taux de dégradation a été_observée, ceux-ci peut être due aux réactions indésirables qui conduisent à la production des radicaux OH₂• au lieu des radicaux OH• [Remya et Lin, 2011] :

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow OH_2^{\bullet} + H_2O \tag{Eq.III.25}$$

$$20H_2^{\bullet} \to H_2O_2 + O_2$$
 (Eq.III.26)

$$OH^{\bullet} + OH_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \tag{Eq.III.27}$$

[Han et *al.*, 2004] ont trouvé qu'une décomposition parfaite de phénol par le processus MW/UV/H₂O₂, pourrait être obtenue par l'addition de H₂O₂ plus de la quantité stœchiométrique.

[Liu et al., 2013] mentionnent que sous l'effet d'irradiation par MW, l'oxydant H_2O_2 est chauffé et décomposé en H_2O , O_2 et donc moins de probabilité de réagir avec le catalyseur pour former les OH^{\bullet} .

II.3.3. Effet de concentration de catalyseur LDHc

Afin d'optimiser la réaction Fenton hétérogène assistée par MW, l'étude de l'effet de la masse de catalyseur sur la cinétique de dégradation du SMX a été réalisée. Les concentrations initiales en LDHc de 0 à 0.5 g/L ont été testées, les autres paramètres tels que : le pH, la concentration de H_2O_2 et la puissance de MW ont été fixés initialement à 3, 1.74 mM et 850 W respectivement.

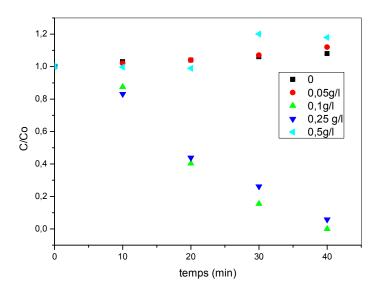
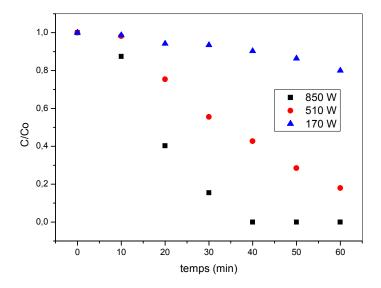


Figure III.30 : Effet de concentration de LDHc sur la cinétique de dégradation du SMX par le système $MW/H_2O_2/LDHc$. $[SMX]_0=20~mg/L$, $[H_2O_2]=1.74~mM$, LDHc= 0.1 g/L, Pw=850~W, V=100~ml.

La figure (III.30) montre que la dose optimale de LDHc est de 0.1 g/L avec lequel, une disparition complète (100%) du SMX a été constatée à 40 min de traitement, alors 94% d'élimination seulement a été obtenue avec une masse en catalyseur plus grande, 0.25 g/L. Avec des masses en LDHc de 0, 0.05 et 0.5 g/L, aucune élimination a été observée pendant toute la durée de traitement. Une augmentation de la quantité de catalyseur (LDHc) conduit à une augmentation de surface catalytique et à la libération (dissolution) des ions Fe²⁺ dans la solution aux pH acides, où ces derniers (Fe²⁺) contribuent aussi à la dégradation du polluant par des réactions photo-Fenton homogènes. D'après [Homem et al., 2013], l'augmentation des ions ferreux et l'application d'un champ électrique influencent le mécanisme d'irradiation par MW en favorisant la collision entre les molécules et les ions métalliques. En absence de catalyseur, MW/H₂O₂ n'a aucun effet sur la dégradation du SMX. [Yang et al., 2009] rapportent que la combinaison de l'irradiation par MW avec un oxydant H₂O₂ avait un effet de stimulation de la production des radicaux libres (Eq III.22) et peut provoquer une polarisation rapide de la molécule de polluant, on suggère que dans notre cas, l'évaporation importante des solutions cache l'effet des MW sur la production des OH[•] par la réaction Eq.III.22. Cependant, en présence d'un excès de LDHc, une inhibition totale d'oxydation de SMX a été constatée. Probablement, en présence d'un excès de catalyseur, les micro ondes ont été absorbés par les particules solides (catalyseur) et empêchés la décomposition catalytique de H₂O₂ pour produire les radicaux libres.

II.3.4. Effet de puissance de MW

La puissance de MW est un facteur crucial car elle est la source unique d'énergie dans le processus $MW/H_2O_2/LDHc$. trois niveaux de pouvoir de MW ont été étudiés : 170, 510 et 850 W. Le pH a été ajusté à 3, les concentrations de H_2O_2 et LDHc ont été fixées à 1.74 mM et 0.1 g/L respectivement.



 $Figure~III.31: Effet~de~puissance~de~MW~sur~la~cinétique~de~dégradation~du~SMX~par~le~système\\ MW/H_2O_2/LDHc.~pH=3,~[SMX]_o=20~mg/L,~[LDHc]=0.1~g/L,~[H_2O_2]=1.74~mM,~V=100~ml$

Le taux de dégradation du SMX augmente avec la puissance de chauffe par MW, pour une puissance (Pw) de 170 W, la réaction ne donne que 20 % de taux de dégradation après 60 min de traitement, mais cette dégradation a atteint les 100% après seulement 40 min pour une puissance de 850W, figure (III.31). En outre, l'irradiation par MW modifie les paramètres thermodynamiques du système de réaction [Lidsrom et al., 2001]. Si les micro ondes induisent une augmentation des vibrations moléculaires, il est prévu que le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhenius aura affectée positivement, ce qui conduire à une augmentation de la vitesse de la réaction chimique [Lidsrom et al., 2001]. [Iboukhlef, 2014] a été trouvé que le taux de dégradation par le procédé Fenton-like (Cu/H₂O₂) assisté par MW des composés phénoliques augmente avec l'augmentation de puissance de chauffe, sauf avec la puissance 850 W, il a expliqué que la réduction d'efficacité de la dégradation à cette puissance due à une évaporation du peroxyde d'hydrogène lors du traitement.

III. Détermination des constantes cinétiques apparentes

La réaction de SMX avec les radicaux libres OH[•] peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre [Dirany et al., 2010] :

$$r = -\frac{d[SMX]}{dt} = k_{Abs. SMX}[OH^{\bullet}][SMX]$$
 (Eq.III.28)

Dont, $k_{Abs,SMX}$ est la constante absolue de la vitesse d'oxydation du SMX.

Les radicaux libres OH[•] étant des oxydants très réactifs et de très courte durée de vie, alors ils ne peuvent pas s'accumuler dans le milieu. Ils peuvent être estimés l'état de quasi-stationnaire pour la concentration des OH[•] [Ambuludi., 2012]:

$$r = -\frac{d[SMX]}{dt} = k_{app}[SMX]$$
 (Eq III.29)

La transformation linéaire de cette équation peut s'écrire comme suit :

$$Ln \frac{[SMX]_t}{[SMX]_0} = k_{app}t$$
 (Eq.III.30)

Dont $[SMX]_0$, $[SMX]_t$ sont les concentration initiales et à temps t respectivement, k_{app} la constante cinétique apparente de la vitesse de réaction d'oxydation du SMX.

Les graphes $Ln \frac{[SMX]_t}{[SMX]_o} = f(t)$, permettent de déterminer les constantes de vitesses k_{app} de la réaction d'oxydation du SMX par les systèmes UV/H_2O_2 , $UV/H_2O_2/FeOOH$, $UV/H_2O_2/LDHnc$, $UV/H_2O_2/LDHnc$, $MW/H_2O_2/LDHnc$, $MW/H_2O_2/LDHnc$, $MW/H_2O_2/LDHnc$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : les constantes cinétiques apparentes k_{app} de l'oxydation du SMX

Procédé	pН	[H ₂ O ₂] (mM)	[catalyseu] (mg/L)	Puissance (Pw)	k _{app} (min ⁻¹) x 10 ⁻³	\mathbb{R}^2
		()	((w)		
• UV/H ₂ O ₂	3	1.74			2.07	0.99017
• UV/H ₂ O ₂ /FeOOH	3	1.74	0.5		3.66	0.98648
	4	1.74	0.5		1.14	0.97254
	6.34	1.74	0.5		0.798	0.92355
	10	1.74	0.5		-	-
	3	0.87	0.5		3.52	0.99761
	3	1.74	0.5		3.66	0.98648
	3	2.61	0.5		3.26	0.98171
	3	17.4	0.5		2.86	0.92107
	3	1.74	0.1		0.705	0.93138
	3	1.74	0.25		1.01	0.97447
	3	1.74	0.5		3.66	0.98648
	3	1.74	1		1.84	0.98436

- III/II O /I DII	3	1.74	0.25		2.41	0.98341
• UV/H ₂ O ₂ /LDHnc	4					
		1.74	0.25		0.554	0.94245
	6.64	1.74	0.25		-	_
	10.1	1.74	0.25		1.06	0.0700
	3	0.87	0.25		1.86	0.9708
	3 3 3 3 3	1.74	0.25		2.41	0.98341
	3	2.61	0.25		2.34	0.9600
	3	17.4	0.25		2.38	0.96271
	3	34.8	0.25		2.28	0.99809
	3	1.74	0.05		8.96	0.92969
	3	1.74	0.1		28.5	0.9891
	3	1.74	0.25		2.41	0.98341
	3 3	1.74	0.5		0.907	0.87356
	3	1.74	1		0.426	0.96897
**************************************		1.74	0.27		2.21	0.00651
• UV/H ₂ O ₂ /LDHc	3	1.74	0.25		2.31	0.89651
	4	1.74	0.25		0.58	0.86023
	6.03	1.74	0.25		-	-
	10.0	1.74	0.25		-	-
	3	0.87	0.25		0.916	0.96724
	3 3 3	1.74	0.25		2.31	0.89844
	3	2.61	0.25		2.14	0.97036
	3	17.4	0.25		1.27	0.97479
	3	1.74	0.05		17.5	0.88925
	3 3	1.74	0.1		45.83	0.9998
	3	1.74	0.25		1.17	0.95426
	3	1.74	0.5		0.237	0.89632
MW/II O /I DII	3	1.74	0.1	850	43.35	0.00045
• MW/H ₂ O ₂ /LDHnc		1./4	0.1		43.33	0.99945
	4.31	-	-	850	-	_
	6.34	-	-	850	-	-
	10.1	-	-	850	-	-
	3	0.87	0.1	850	34.67	0.9572
	3 3 3	1.74	0.1	850	43.35	0.99945
	3	17.4	0.1	850	207.1	-
	3	34.8	0.1	850	175.3	0.96622
	3 3 3	69.6	0.1	850	118.2	0.98786
	3	1.74	0.1	850	43.35	0.99945
	3	1.74	0.25	850	89.58	0.95109
	3	1.74	0.5	850	-	-
	3	1.74	0.1	850	43.35	0.99945
	3 3 3	1.74	0.1	510	18.21	0.96031
		1.74	0.1	170	3.95	0.93247
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	3	1.5.	0.1	0.50	06.55	0.00207
• MW/H ₂ O ₂ /LDHc	3	1.74	0.1	850	86.55	0.99305
	4.48	1.74	0.1	850	-	_
	6.34	1.74	0.1	850	-	-
	10.0	1.74	0.1	850	-	-
	6	0.87	0.1	850	59.81	0.92568

3	1.74	0.1	850	86.55	0.99305
3	17.4	0.1	850	95.5	0.74593
3	34.8	0.1	850	159.7	0.82521
3	69.6	0.1	850	19.33	0.99912
3	1.74	0.1	850	86.55	0.99305
3	1.74	0.25	850	68.55	0.86561
3	1.74	0.5	850	-	-
3	1.74	0.1	850	86.55	0.99305
3	1.74	0.1	510	43.35	0.95029
3	1.74	0.1	170	3.49	0.92815

A partir du tableau (III.1), on peut déduire que les constantes cinétiques apparentes dépendent des conditions opératoires (pH, concentration du catalyseur, concentration de H_2O_2 et la puissance de chauffe). Les conditions opératoires optimales correspondent aux k_{app} les plus élevées. Les constantes apparentes des procédés utilisés MW sont largement supérieures que les systèmes photolytiques.

Le pH=3 est le pH optimum commun dans tous les procédés qui donne les constantes cinétiques les plus importantes.

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que l'antibiotique sulfaméthoxazole peut être dégradé efficacement par le procédé photo-Fenton hétérogène ou par Fenton hétérogène assisté par micro-ondes. Trois catalyseurs contenant le fer ont été testés pour les deux procédés tels que l'argile anionique LDH calcinée et non calcinée, ainsi que la goethite. L'étude de l'effet de pH montre que le pH = 3 apparaît comme le pH le plus adaptable pour tous les systèmes étudiés.

La goethite ne donne aucune dégradation significative avec le système Fenton/MW.

L'effet de la concentration de l'oxydant (H₂O₂), la quantité du catalyseur et la puissance de chauffe pour le cas de Fenton assisté par micro-onde a été étudié, afin d'obtenir les conditions opératoires optimales qu'on peut rassembler dans le tableau suivant :

Procédé de traitement	Conditions opératoires optimales				Taux de
	рН	[H ₂ O ₂] [catalyseur] Puissance		Puissance	dégradation (%)
		mM	g.L ⁻¹	W	
• UV/H ₂ O ₂ /FeOOH	3	1.74	0.5	-	84 (après 480 min)
• UV/H ₂ O ₂ /LDHnc	3	1.74	0.1	-	100 (après 180 min)
• UV/H ₂ O ₂ /LDHc	3	1.74	0.1	_	100 (après 180 min)
• MW/H ₂ O ₂ /LDHnc	3	17.4	0.1	850	100 (après 40 min)
• MW/H ₂ O ₂ /LDHc	3	34.8	0.1	850	100 (après 40 min)

La concentration 1.74 mM est la concentration optimale commune pour tous les procédés photo-Fenton hétérogène et qui est inférieure à la concentration stœchiométrique (2.61 mM), cette concentration devient supérieure pour les procédés Fenton assisté par micro-onde (17.4 et 34.8 mM) et pour les catalyseurs LDHnc et LDHc respectivement.

L'étude de stabilité du catalyseur et la contribution de système homogène montre que la calcination augmente clairement la stabilité de LDH dans le système photo-Fenton hétérogène.

Le remplacement de la source d'énergie (les lampes UV) par le micro-onde augmente largement l'efficacité de dégradation du SMX dans le cas des catalyseurs LDHnc et LDHc. Cette différence est bien confirmée par la comparaison des constantes cinétiques calculées à partir les équations du pseudo premier ordre.

Références bibliographiques du chapitre III

Abo-Farha S. A (2010). Photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes in wastewater on nanometer-sized TiO₂. *Researcher*. 2 (7): 1-20.

Ambuludi S. L (2012). Étude cinétique mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. *Thèse doctorat*. École Doctorale SIE. Université Paris-est.

Badawya M. I., Ghaly M. Y., Gad-Allah Tarek A (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*. 194: 166-175

Banic N., Abramovi B., Krsti J., Soji D., Lon carevi D., Cherkezova-Zheleva Z., Guzsvány V (2011). Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental.* 107:363-371.

Belattar S., Mameri Y., Seraghni N., Debbache N., Sehili T (2012). Catalytic degradation of 3,5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide. Journal *of environmental engineering and technology*. 1 (3): 21-28.

Chen H., Gao B., Li H., Ma Q L (2011). Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*. 126: 29-36.

Chenini H (2014). Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. *Thèse de doctorat*. Faculté des Sciences Exactes. Université Mentouri-Constantine.

Chou S., Huang C (1999). Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in Oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. *Chemosphere*. 38 (12): 2719-2731.

Dias I. N., Souza B. S., Pereira J. H. O. S., Moreira F. C., Márcia D., Boaventura R. A.R., Vilar V. J. P (2014). 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. *Chemical Engineering Journal*. 247:302-313.

Dirany A (2010). Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. *Thèse de doctorat*. École Doctorale SIE.Université Paris-est.

Feng J., Hu X., Yue P. L (2006). Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research*. 40: 641-646.

Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. A review. *Applied Clay Science*. 47: 182-192.

Ghaly M. Y., Haértel G., Roland M., Roland H (2001). Photochemical oxidation ofp-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*. 21:41-47

Goi A (2005). Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation. *PhD Thesis*. Tallinn University of Technology.

Gonzalez O., Sans C., Esplugas S (2007). Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*. 146: 459-464

Han D-H., Cha S-Y., Yang H-Y (2004). Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study. *Water Research*. 38: 2782-2790.

Hassan H., Hameed B.H (2011a). Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*. 171: 912-918.

Hassan H., Hameed B.H (2011b). Fenton-like Oxidation of Acid Red1 Solutions Using Heterogeneous Catalyst Based on Ball Clay. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2 (3): 218-222.

Herney-Ramirez J., Miguel A. V., Luis M. M (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 98: 10-26.

Homem V., Alves A., Santos L (2013). Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*. 220 : 35-44.

Huchon R (2006). Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« médias ») application à la conception d'un photoréacteur pilote. *Thèse de doctorat*. Université Claude Bernard - Lyon 1.

Iboukhoulef H (2014). Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu). *Thèse de doctorat*. Université Moloud Maamri Tizi Ouzou.

Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M. A., Gil A (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*. 43: 1313-1322.

Kasiri, M.B., Aleboyeh H., Aleboyeh A (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84:9-15.

Kaur M., Verma A., Rajput H (2015). Potential use of Foundry Sand as Heterogeneous Catalyst in Solar Photo-Fenton Degradation of Herbicide Isoproturon. *International Journal Environmental Researsh.* 9 (1): 85-92.

Khan MD. AJ., Watts R. J (1996). Mineral-Catalyzed peroxidation of Tetrachloroethylène. *Water Air and Soil Pollution*. 88 : 247-260.

Klavariotia M., Mantzavinos D., Kassinos D (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. 35: 402-417.

Lidstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J (2001). Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron*. 57: 9225-9283.

Lin G., Gurol M.D (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ Science Technologie*. 32: 1417-1423.

Liu M., Lev G., Mei L., Wang X., Xing X., Liao L (2014). Degradation of Tetracycline by Birnessite under Microwave Irradiation. *Advances in Materials Science and Engineering*.

Liu S-T, Huang J, Ye Y, Zhang A-B, Pan L, Chen X-G (2013). Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 215–216: 586-590

Liu X., Quan X., Bo L., Chen S., Zhao Y (2004). Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Carbon*. 42: 415-422.

Li Y., Zhang F-S (2010). Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash. *Chemical Engineering Journal*. 158: 148–153.

Lu M-C (2000). Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*. 40: 125-130.

Mamadou V. N. M., Wenzhen L., Shuguang L., Zhaofu Q., Nuo C., Kuangfei L (2010). Photodegradation of sulphamethoxazole under UV-light irradiation at 254 nm. *Environmental Technology*. 31(5): 489-494

Mamadou V. N. M., Li W., Lu S., Chen N., Qiu Z., Lin K (2011). Photodegradation of Sulfamethoxazole Applying UV and VUV Based Processes. *Water Air Soil Pollut*. 218: 265-274.

Martínez F., Calleja G., Melero J.A., Molina R (2005). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalys. *Applied Catalysis B: Environmental*. 60:181-190.

Nie Y., Hu C., Qu J., Zhao X (2009). Photoassisted degradation of endocrine disruptors over CuOx–FeOOH with H₂O₂ at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87 : 30-36.

Ortiz de la Plata G.B., Alfano O.M., Cassano A.E (2010). Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as fenton catalyst I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 95: 1-13.

Pera-Titusa M., Garcia-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Santiago E (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 47: 219-256.

Qiao H-T., Liu Y., Dong Y-H., Li S., Wang P., Jin T (2014). Adsorption of sulfamonomethoxine antibiotics to cucurbit[6]uril polymer: kinetics and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*. 1-9.

Qi C., Liu X., Lin C., Zhang X., Ma Jun., Tan H., Ye W (2014). Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity. *Chemical Engineering Journal*. 249: 6-14.

Remya N., Lin J-G (2011). Current status of microwave application in wastewater treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*.166: 797-813

Sanz J., Lombraña J. I., De Luis A.M., Ortueta M., Varona F (2003). Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemecal Letter*. 1:45-50.

da Silva Fabiana Ernestina Barcellos., Kaefer Cristina Lenhardt., Becker Natana., Barbosa Fábio de Souza., Picolotto Rochele Sogari., Barin Juliano Smaniotto., Flores Érico Marlon Moraes (2013). Innovative use of microwave radiation in forced degradation of azol pharmaceutical. *Rev. Bras. Farm.* 94 (3): 265-272.

Tamimi V. M., Qourzal S., Barka N., Assabbane A., Ait-Ichou Y (2008). Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology*. 61:103-108.

Teixeira S., Cristina D-M., Lúcia S (2012). Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environ Science Pollutant Researsh.* 19: 3096-3106.

Velichkova F. A (2014). Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. *Thèse de doctorat*. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse). L'université de Toulouse.

Wang N., Zheng T., Jiang J., Lung W-S., Miao X., Wang P (2014). Pilot-scale treatment of p-Nitrophenol wastewater by microwave-enhanced Fenton oxidation process: Effects of system parameters and kinetics study. *Chemical Engineering Journal*. 239: 351-359.

Wu H., Dou X., Deng D., Guan Y., Zhang L., He G (2012). Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental Technology*. 33 (14): 1545-1552.

Yang Y., Wang P., Shi S., Liu Y (2009). Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 168: 238-245.

Yaping Z., Hu J (2008). Photo-Fenton degradation of 17b-estradiol in presence of α -FeOOHR and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 78: 250-258.

Yaping Z., Hu J., Chen H (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst-FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 212: 94-100.

Zhou W., Moore D. E (1994). Photochemical decomposition of sulfamethoxazole. *International Journal of Pharmaceutics*. 110:55-63.

Zhao B., Giuseppe M., Iolanda P., Jun L., Leonardo P., Giuseppe V (2010). Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 176: 569-574.

Conclusion générale

Ce travail a eu pour objectif d'éliminer les composés pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et industrielles par l'utilisation des procédés Fenton hétérogène, irradié soit par UV ou bien par micro-onde. Cette technique de traitement consiste à produire les radicaux libres OH[•] par vois photocatalytique qui attaquent les molécules organiques afin de les dégrader en composés non toxiques, à cause de leurs pouvoir oxydant très élevé, de leurs réactivité et de leurs non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Dans la partie bibliographique mentionnée dans le premier chapitre, nous avons souligné la pollution des milieux aqueux par les résidus médicamenteux avec leurs dangers sur le système écologique et par conséquent, sur l'être humain. Ensuite nous avons cité plusieurs procédés avancés de traitement des eaux.

Dans le second chapitre, nous avons décrit les propriétés physico-chimiques du polluant et des catalyseurs, ainsi que les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques et caractéristiques utilisées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre, composé de deux parties principales :

- Dégradation du SMX par photo-Fenton hétérogène
- Dégradation du SMX par Fenton hétérogène assisté par MW

Le sulfaméthoxazole qui fait l'objet de cette étude est un antibiotique de famille sulfamide, peut exister sous forme anionique, cationique ou neutre en fonction du pH du milieu, ce qui limite la possibilité de leur élimination par adsorption. L'étude d'adsorption de ce composé sur les trois médias : la goethite (FeOOH), l'argile anionique LDH(calcinée et non calcinée) montre une très faible interaction entre les molécules de SMX et ces solides.

L'application de photolyse directe ou d'oxydant (H₂O₂) seul, ne donne aucune dégradation significative du SMX quelque soit la valeur du pH ou la concentration de H₂O₂.

La combinaison d'irradiation UV avec l'oxydant H₂O₂ (UV/H₂O₂), à pH égale à 3, a donné un taux de dégradation de SMX, soit 63% avec une valeur de H₂O₂ égale à 1.74 mM après 480 min de traitement.

L'effet de l'ajout du catalyseur améliore efficacement le système UV/H₂O₂ pour la dégradation du polluant étudié, le taux d'oxydation a été augmenté à 84% pour la goethite et 100% (après 180 min seulement) pour les LDHs.

Dans notre étude, la dégradation du SMX a été réalisée par plusieurs systèmes photocatalytiques hétérogènes avec l'utilisation des catalyseurs solides (la goethite, LDHnc et LDHc) tels que : UV/H₂O₂/FeOOH, UV/H₂O₂/LDHnc, UV/H₂O₂/LDHc, MW/H₂O₂/FeOOH, MW/H₂O₂/LDHnc, MW/H₂O₂/LDHc.

Les paramètres qui peuvent influencer le procédé Fenton hétérogène ont été étudiés afin d'obtenir les conditions opératoires optimales (le pH initial, la concentration de H₂O₂ et la concentration du catalyseur, ainsi que la puissance de chauffe pour l'irradiation par MW). Le pH = 3, est le pH optimum qui a démontré pour tous les systèmes testés. La concentration optimale de l'oxydant de H₂O₂ est de 1.74 mM pour les procédés photo-Fenton hétérogène, cette concentration augmente pour les procédés de Fenton hétérogène assisté par MW plus que la quantité stœchiométrique calculée théoriquement (2.61 mM), les valeurs qui ont été trouvées sont : 17.4 mM et 34.8 mM pour les systèmes MW/H₂O₂/LDHnc et MW/H₂O₂/LDHc respectivement. La puissance maximale de MW (850 W) a donnée une dégradation totale du SMX dans le temps le plus court.

Les catalyseurs LDHs ont une efficacité de dégradation du SMX beaucoup plus importante que la goethite (de masse optimale 0.5 g/L), avec des masses inférieures (0.1 g/L) dans les procédés photo-Fenton hétérogène. Alors que, pour les systèmes Fenton hétérogène assisté par MW, la goethite n'a aucun effet de dégradation du SMX pendant toute la durée d'irradiation.

L'étude de stabilité des catalyseurs nous permet de conclure que le LDHc est plus stable que la goethite et cette dernière est plus stable que le LDHnc, avec une contribution du système homogène beaucoup plus dans le procédé UV/H₂O₂/LDHnc que UV/H₂O₂/LDHc et UV/H₂O₂/FeOOH.

La comparaison de l'irradiation par UV et par MW, nous permet de mis en évidence que la technologie de micro-onde a un pouvoir significatif d'améliorer le procédé Fenton par leur effet d'accélérer la réaction (k_{app} (MW/H₂O₂/LDHc) = 159.7x10⁻³ min⁻¹, k_{app} (UV/H₂O₂/LDHc) = 45.83x10⁻³ min⁻¹). En perspective, il est nécessaire de comparer les deux procédés d'un point de vu économique et environnemental.