



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité: Chimie Inorganique et Environnement

Par :

**M<sup>me</sup> GUETTAIA Djalila**

Sur le thème

---

## **Elimination de deux polluants organiques, le Bisphénol-A et l'Ibuprofène, par des procédés d'oxydation avancée**

---

Soutenue publiquement le 18/11/2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> KARA SLIMANE Sofia	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M <sup>me</sup> MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M <sup>me</sup> DJAFERI Fatiha	Professeur	Université d'Oran	Examinatrice
Mr BENNABOU A. Khalil	Professeur	Université d'Oran	Examineur
M <sup>me</sup> MERIAH Salima	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## *Dédicaces*

*A mes parents,*

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement.  
Aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.*

*A mon très cher mari Fethi*

*A mes aimables sœurs et frères  
A mes beaux-frères et Ma belle-soeur*

*A mes chers neveux*

*Abdelkader Yacine et Younes*

*A mes adorables nièces*

*Rihem et Zoulikha Chahinez*

*En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel*

*A toute ma grande famille*

*Ma belle famille*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A la mémoire de feu professeur*

*Yakouta-Nour Aicha*

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement <<L.C.I.E.>> de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.*

*Je prie Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'université de Tlemcen, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et de mon profond respect pour la bienveillance avec laquelle elle a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués. Elle n'a jamais ménagé son temps pour que ce travail puisse aboutir. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec elle.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Madame **KARA SLIMANE Sofia**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le Jury de ce travail.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Madame **MERIAH Salima**, professeur à l'université de Tlemcen, Madame **DJAFERI Fatima**, professeur à l'université d'Oran-ES-SENIA, et Monsieur **BENNABOU Abdelhamid Khalil**, professeur à l'université d'Oran -USTO, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Madame **BOUDJEMAA Amel** maître de recherche A (CRAPC) pour m'avoir permis de réaliser plusieurs types d'analyses d'une partie de ce travail au sein du CRAPC.*

*J'exprime mes remerciements à monsieur **Jean-Yves HILIN** professeur à l'Institut UTINAM, Université de Bourgogne Franche-Comté BESANCON, France, et les membres de son laboratoire **Yvon Stortz, Marielle Franchi et Myriam Euvrard** pour m'avoir permis de réaliser la partie du traitement de l'ibuprofène par ultrasons au sein de leur laboratoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **CHOUKCHOU-BRAHIM Nour Eddine**, directeur du laboratoire LCSCO, pour m'avoir autorisé à analyser un échantillon de ce travail de la BET de son laboratoire.*

*En fin je remercie tous les enseignants ainsi que tous mes collègues du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, qui ont contribué par la bonne ambiance et leur dynamisme au plaisir que j'ai eu à venir chaque matin au laboratoire.*

# Table des matières

Introduction générale .....	01
<b>Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I. Introduction .....	05
II. Bisphénol-A (BPA).....	06
II.1 Définition .....	06
II.2 Caractéristiques chimiques .....	06
II.3 Utilisation .....	07
II.3.1 Historique .....	07
II.3.2 Les polycarbonates .....	07
II.3.3 Les résines époxy.....	08
II.4 Toxicité et écotoxicité du Bisphénol-A .....	09
II.5 Impacts du BPA.....	10
II.6 Exposition des bébés et des nourrissons au bisphénol A .....	12
II.7 Bisphénol A et biberons .....	13
II.8 Conseils pratiques.....	13
III. Ibuprofen .....	13
III.1. Généralités sur les substances pharmaceutiques.....	13
III.1.1. Définition .....	13
III.1.2. Les substances pharmaceutiques dans l'environnement.....	14
III.1.2.1. Origine.....	14
III.1.2.2. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement .....	15
III.1.2.3 Toxicité pour les organismes vivants.....	15
III.1.2.4. Un possible danger pour l'homme .....	16
III.1.2.5. Définition de l'ibuprofène.....	16
III.1.2.6. Présence dans l'environnement.....	17
III. 1.2.7. Toxicité pour les organismes vivants .....	18
IV. Procédés d'oxydation avancée .....	18
IV.1. Définition, principe et classification.....	18
IV.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	21
IV.1.2 Procédés Fenton et procédés Photochimiques d'Oxydation Avancée.....	22
IV.1.2.1. Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	23
IV.1.2.2. Photolyse Directe (UV seule).....	26
IV.1.2.3. Photo-peroxydation (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	27
IV.1.2.4. Photo-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ ) .....	27

IV.1.3 Photocatalyse hétérogène.....	28
IV.1.4. Les procédés sonochimiques.....	30
IV.1.5 Procédé basé sur les radiations solaires (UV naturelle).....	32

## **CHAPITRE II : PROCEDES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES**

I. Produits chimiques.....	35
II. Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A.....	36
III. Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène.....	36
IV. Les dispositifs expérimentaux .....	37
IV.1 Montage utilisé.....	37
IV.2. Dispositif Sonochimique.....	38
IV.3. Techniques analytiques.....	39
V. Mesure de la DCO (demande chimique en oxygène).....	41
VI. Carbone organique totale (COT) pour l'IBP.....	41
VII. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	42
VIII. Mesure du pH .....	43

## **CHAPITRE III**

### **I.TRAITEMENT DU BISPHEENOL-A PAR DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

I. Traitement du bisphénol-A par le procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ).....	46
I.1. Effet d'acide d'ajustement de la solution contaminée par du BPA.....	47
I.2. Effet du percarbonate de sodium sur la dégradation du BPA par le procédé Fenton : $Fe^{2+}$ /percarbonate de sodium.....	49
I.2.1.Effet de rapport [percarbonates] / [BPA].....	49
II. Traitement du bisphénol-A par couplage UV/ $H_2O_2/Fe^{2+}$ .....	51
II.1.Effet du percarbonate de sodium sur la dégradation du BPA.....	51
par le procédé photo-Fenton : $Fe^{2+}$ /percarbonate de sodium/UV	
II.1.1.Effet de rapport [percarbonates] / [BPA].....	51
III-Dégradation du Bisphénol-A par photocatalyse hétérogène.....	52
III.1.UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	53
III.1.1 Influence de la masse du catalyseur.....	53
III.1.2 Effet de la concentration initiale du BPA.....	54
III.2. Dégradation du BPA par le procédé UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> / $Fe^{2+}$ .....	56
III.2.1 Effet du pH du milieu.....	56
III.2.2 Effet de la concentration de [ $Fe^{2+}$ ].....	57
III.3. Dégradation du BPA par le procédé UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> / $Fe^{2+}$ / $H_2O_2$ .....	59
III.3.1 Effet du pH du milieu .....	59
III.3.2 Effet de la concentration de [ $Fe^{2+}$ ].....	59

III.4. UV <sub>solaire</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	62
III.4.1 Influence de la masse du catalyseur.....	62
III.4.2 Effet de la concentration initiale du BPA .....	64
III.5. UV <sub>Solaire</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> .....	65
III.5.1 Effet du pH du milieu .....	65
III.5.2 Effet de la concentration de [Fe <sup>2+</sup> ].....	66
III.6.UV <sub>Solaire</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	68
III.6.1 Effet du pH du milieu.....	68
III.6.2 Effet de la concentration de [Fe <sup>2+</sup> ] .....	70
III.7. Effet de sels sur la dégradation du Bisphénol A par le couplageUV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	72
.....	
III.7.1 Effet des bicarbonates de sodium.....	72
III.7.2 Effet des sulfates de sodium .....	73
III.7.3 Effet des chlorures .....	74
IV. Dégradation du Bisphénol-A par Ultrasons.....	75
IV.1 Effet de la puissance.....	75
IV.2 Dosage de peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et taux D'élimination de la DCO.....	77
IV.3 Identification des produits intermédiaires du Bisphénol A par phtolyse directe .....	78
V. Conclusion .....	80

## **II.TRAITEMENT DE L'IBUPROFENE PAR DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

I.Procédé Fenton .....	83
I.1 Effet de pH .....	83
I.2 Effet de [Fe <sup>2+</sup> ] .....	84
II. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85
II.1 Effet de Rapport .....	85
II.2 Effet de pH .....	86
III. Dégradation de l'IBP par sonochimie .....	87
III.1 Effet de la puissance .....	88
III.2 Effet de pH .....	89
III.3 Effet de la concentration initiale de l'IBP.....	91
III.4 Dégradation de l'IBP et formation du peroxyde.....	92
III.5 Dosimétrie de Frick.....	94
III.6 La minéralisation de l'Ibuprofène.....	95
III.7 Identification des sous- produits formés.....	96
III.8 Effet de sels sur la dégradation de l'IBP par Ultrasons.....	103

IV. Dégradation de l'Ibuprofène par photo-catalyse (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+3</sup> ) .....	<b>105</b>
IV.1 Dégradation de l'IBP par Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	<b>105</b>
IV.1.1. Influence de la concentration de Fe <sup>3+</sup> en fixant la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	<b>105</b>
IV.1.2 Influence du pH .....	<b>106</b>
IV.1.3 Influence de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en fixant la concentration de Fe <sup>+3</sup> .....	<b>108</b>
IV.2 Dégradation de l'IBP par le procédé Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	<b>109</b>
IV.2.1 .Influence de la concentration de Fe <sup>3+</sup> en fixant la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	<b>109</b>
IV.2.2 .Influence du pH .....	<b>110</b>
IV.2.3 .Influence de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en fixant la concentration de Fe <sup>+3</sup> .....	<b>111</b>
IV.2.4 .Dégradation de l'IBP et la formation du peroxyde d'hydrogène.....	<b>111</b>
IV.3 Comparaison entre les procédés étudiés .....	<b>112</b>
IV.4 Mineralisation.....	<b>113</b>
V. Dégradation de l'IBP par photocatalyse en utilisant un photocatalyseur à base de fer Fe-JUL-15 .....	<b>114</b>
V.1. Préparation de Fe-JUL-15.....	<b>114</b>
V.2. Caractérisation techniques.....	<b>115</b>
V.3. Photocatalyse de l'ibuprofène .....	<b>116</b>
V.4. Méthodes d'Analyses.....	<b>117</b>
V.5. Propriétés électriques et optiques.....	<b>120</b>
V.6. Effet de la concentration du photocatalyseur.....	<b>121</b>
V.7. Effet de pH .....	<b>122</b>
V.8. Effet de la concentration de l'IBP.....	<b>123</b>
V.9. Dégradation de l'IBP et la formation du peroxyde d'hydrogène.....	<b>124</b>
V.10. Minéralisation .....	<b>125</b>
V.11. Photolyse de l'Ibuprofène et photo-Fenton .....	<b>126</b>
VI. Conclusion .....	<b>127</b>
VII. Conclusion générale .....	<b>129</b>
VIII. Références bibliographiques.....	<b>132</b>

# *LISTE DES FIGURES*

## *Liste des Figures*

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

**Figure 1:** La bulle de cavitation acoustique..... 30

### **Chapitre II : Procédés Experimentaux et Méthodes analytiques**

**Figure 2 :** Montage réactionnel utilisé.....38

### **Chapitre III : Résultats Expérimentaux**

#### **Partie I : Elimination du Bisphénol-A par les procédés d'oxydation avancée**

**Figure 3 :** Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet de  $[Fe^{2+}]$  sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $v=300\text{ml}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ).....47

**Figure 4 :** Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet d'acide d'ajustement sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $v=300\text{ml}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ).....48

**Figure 5:** Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet du rapport [percarbonate de sodium] / [BPA] sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $v=300\text{ml}$ ,  $T=23,4^\circ\text{C}$ ).....50

**Figure 6 :** Oxydation du BPA par le procédé Photo-Fenton : Effet du rapport[percarbonate de sodium] / [BPA] sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $v=300\text{ml}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ).....52

**Figure 7 :** Oxydation du BPA par couplage  $UV_{254\text{nm}}/TiO_2$  ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}$  du milieu,  $v=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ).....54

**Figure 8 :** Oxydation du BPA par le couplage  $UV_{254\text{nm}}/TiO_2$ , effet de la concentration initiale en BPA sur sa dégradation ( $[BPA]_0 = 20, 30, 40, 60 \text{ mg/L}$ ,  $[TiO_2] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}$  du milieu,  $v=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ).....55

**Figure 9 :** Oxydation du BPA par la synergie  $UV_{254\text{nm}}/TiO_2/Fe^{2+}$ : Effet du  $\text{pH}$  sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $[TiO_2]=0.5\text{g.L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}]=10^{-4}\text{M}$ ,  $v=300\text{ml}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ).....56

<b>Figure 10</b> : Oxydation du BPA par le procédé $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}$ : Effet du $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ , $pH = 4$ , $v = 300ml$ , $T = 23^\circ C$ ).....	<b>58</b>
<b>Figure 11</b> : Oxydation du BPA par la synergie $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$ : Effet du $pH$ sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ , $[Fe^{2+}] = 10^{-4}M$ , $R = 15$ , $v = 300ml$ , $T = 23^\circ C$ ).....	<b>59</b>
<b>Figure 12</b> : Oxydation du BPA par le procédé $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$ : Effet du $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ , $pH = 4$ , $R = 15$ , $v = 300ml$ , $T = 23^\circ C$ ).....	<b>60</b>
<b>Figure 13</b> : Taux d'abattement de DCO pour l'oxydation du BPA par $UV_{254nm}/TiO_2$ , $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}$ et $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$ .....	<b>62</b>
<b>Figure 14</b> : Oxydation du BPA par couplage $UV_{solaire}/TiO_2$ ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $pH$ du milieu, $v = 300ml$ , $T = 25^\circ C$ ).....	<b>63</b>
<b>Figure 15</b> : Oxydation du BPA par le couplage $UV_{solaire}/TiO_2$ , effet de la concentration initiale en BPA sur sa dégradation ( $[BPA]_0 = 20, 30, 40, 60 mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5 g.L^{-1}$ , $pH$ du milieu, $v = 300ml$ , $T = 25^\circ C$ ).....	<b>65</b>
<b>Figure 16</b> : Oxydation du BPA par la synergie $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}$ : Effet du $pH$ sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ , $[Fe^{2+}] = 10^{-4}M$ , $v = 300ml$ , $T = 23^\circ C$ ).....	<b>66</b>
<b>Figure 17</b> : Oxydation du BPA par la synergie $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}$ : Effet de $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ , $v = 300ml$ , $T = 23^\circ$ .....	<b>67</b>
<b>Figure 18</b> : Oxydation du BPA par la synergie $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$ : Effet du $pH$ sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ , $[Fe^{2+}] = 10^{-4}M$ , $R = 15$ , $v = 300ml$ , $T = 23^\circ C$ ).....	<b>68</b>
<b>Figure 19</b> : Oxydation du BPA par le procédé $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$ : Effet du $[Fe^{2+}]$ sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ , $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ , $pH = 4$ , $R = 15$ , $v = 300ml$ , $T = 23^\circ C$ ).....	<b>70</b>

<b>Figure 20 :</b> Taux d'abattement de DCO pour l'oxydation du BPA par UV <sub>solaires</sub> /TiO <sub>2</sub> , UV <sub>solaires</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> et UV <sub>solaires</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	<b>71</b>
<b>Figure 21 :</b> Oxydation du BPA par couplage UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> , Effet de Bicarbonates de Sodium([BPA] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH =8.3 ,v=300ml, T=25°C).....	<b>73</b>
<b>Figure 22 :</b> Oxydation du BPA par couplage UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> , effet de sulfates de sodium ([BPA] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH=7.2 ,v=300ml, T=25°C).....	<b>74</b>
<b>Figure 23 :</b> Oxydation du BPA par couplage UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> , effet des chlorures de sodium ([BPA] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH du milieu ,v=300ml, T=25°C).....	<b>75</b>
<b>Figure 24:</b> Oxydation du BPA par US, effet de puissance ([BPA] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH du milieu ,Fréquence=500kHz, v=300ml, T=25°C).....	<b>76</b>
<b>Figure 25 :</b> Oxydation du BPA par US, formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH du milieu , Fréquence=500kHz ,v=300ml, T=25°C).....	<b>77</b>
<b>Figure 26 :</b> Oxydation du BPA par US, Abattement de DCO ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH du milieu , Fréquence=500kHz ,v=300ml, T=25°C).....	<b>78</b>
<b>Figure 27 :</b> Photolyse directe du BPA.....	<b>80</b>

## **Partie II : Elimination de l'Ibuprofène par les procédés d'oxydation avancée**

<b>Figure 28 :</b> Oxydation DE IBP par le procédé Fenton : Effet du pH sur la dégradation du IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L,[Fe <sup>2+</sup> ]=10 <sup>-4</sup> M ,v=300ml, T=23°C).....	<b>83</b>
<b>Figure 29 :</b> Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet de [Fe <sup>2+</sup> ] sur la dégradation du IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH =4 ,v=300ml, T=23°C).....	<b>84</b>
<b>Figure 30 :</b> Oxydation du BPA par couplage UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , effet du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[IBP] sur la dégradation du IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pHmilieu ,v=300ml, T=23°C).....	<b>85</b>
<b>Figure 31 :</b> Oxydation du BPA par couplage UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,effet de pH sur la dégradation de IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,v=300ml, T=23°C).....	<b>87</b>
<b>Figure 32 :</b> Effet de la puissance appliquée pour la dégradation de IBP ([IBP] =20mg.L <sup>-1</sup> , T=25°C, pH=5.2, f=500kHz).....	<b>89</b>

<b>Figure 33</b> : Effect de pH sur la degradation de l'IBP ([IBP] =20mg.L <sup>-1</sup> , T=25°C, frequence = 500 kHz, P=80W, UV (254nm, 25W)).....	<b>90</b>
<b>Figure 34</b> : Vitesse initiale de dégradation de l'IBP par US et UV pour différentes concentration de l'IBP.....	<b>92</b>
<b>Figure 35</b> : dégradation de l'IBP et dosage de peroxyde d'hydrogène.....	<b>93</b>
<b>Figure 36</b> : Développement de la quantité de [Fe <sup>3+</sup> ] formée pour chaque procédé étudié.....	<b>94</b>
<b>Figure 37</b> : Carbone organique total pour les procédés US, UV et (UV+US).....	<b>95</b>
<b>Figure 38</b> : Demande chimique en Oxygène et dégradation de l'IBP pendant 150min de traitement pour les procédés US, UV et UV+US (pH=5.2, 20mg.L <sup>-1</sup> , Pc=49.8 W and 500kHz, UV (25W and 254nm)) .....	<b>96</b>
<b>Figure 39</b> : Sonolyse de l'IBP (formation des produits intermédiaires) ([IBP]=20mg.L <sup>-1</sup> , T=25°C, pH=5.2, frequence=500kHz, puissance=80W).....	<b>99</b>
<b>Figure 40</b> : Sonophotolyse de l'IBP (formation des produits intermédiaires) ([IBP]=20mg.L <sup>-1</sup> , T=25°C, pH=5.2, frequence=500kHz, puissance=80W).....	<b>99</b>
<b>Figure 41</b> : Demande Chimique en Oxygène de l'IBP et les produits intermédiaires du traitement par sonolyse (pH=5.2, 20mg.L <sup>-1</sup> , Pc=49.8 W and 500kHz).....	<b>102</b>
<b>Figure 42</b> : Effet de concentration des bicarbonates sur la dégradation de l'IBP par US ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pHmilieu ,v=300ml, T=25°C).....	<b>103</b>
<b>Figure 43</b> :Effet de concentration des Chlorures sur la dégradation de l'IBP par US ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pHmilieu ,v=300ml, T=25°C).....	<b>104</b>
<b>Figure 44</b> : Effet des concentrations des sulfates sur la dégradation de l'IBP par US ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pHmilieu ,v=300ml, T=25°C).....	<b>105</b>
<b>Figure 45</b> : Oxydation de IBP par Fe <sup>3+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Effet de [Fe <sup>3+</sup> ] sur la dégradation de IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH =3 ,v=300ml, T=23°C).....	<b>106</b>

<b>Figure 46 :</b> Oxydation du BPA par $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ : Effet de pH sur la dégradation de IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L , $[\text{Fe}^{3+}]$ =0.1g.L <sup>-1</sup> ,v=300ml, T=23°C).....	<b>107</b>
<b>Figure 47 :</b> Oxydation de IBP par $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ : Effet de rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{IBP}]$ sur la dégradation de IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH =3 , $[\text{Fe}^{3+}]$ =0.1g.L <sup>-1</sup> , v =300ml, T=23°C) .....	<b>108</b>
<b>Figure 48:</b> Oxydation de IBP par $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ : Effet de $[\text{Fe}^{3+}]$ sur la dégradation de IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L ,pH =3 ,v=300ml, T=23°C).....	<b>109</b>
<b>Figure 49:</b> Oxydation de IBP par $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ : Effet de pH sur la dégradation de IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L , $[\text{Fe}^{3+}]$ =1g.L <sup>-1</sup> ,v=300ml, T=23°C).....	<b>110</b>
<b>Figure 50:</b> Oxydation de IBP par $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ : Effet de rapport $R=[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{IBP}]$ sur la dégradation de IBP ([IBP] <sub>0</sub> = 20mg/L , $[\text{Fe}^{3+}]$ =1g.L <sup>-1</sup> , pH =2 ,v=300ml, T=23°C).....	<b>111</b>
<b>Figure 51 :</b> dégradation de l'IBP et la formation du peroxide d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par différents procédés d'oxydation avancée (UV, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).....	<b>112</b>
<b>Figure 52:</b> Dégradation de l'IBP par UV, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ .....	<b>113</b>
<b>Figure 53:</b> Change in COD as a function of time for different degradationProcesses.....	<b>114</b>
<b>Figure54:</b> Spectre DRX de Fe-JUL-15.....	<b>118</b>
<b>Figure 55:</b> isotherme adsorption/desorption de Fe-JUL-15 à 77 K (BET) .....	<b>118</b>
<b>Figure 56:</b> SpèctreIR de Fe-JUL-15.....	<b>119</b>
<b>Figure 57:</b> Energie de gap de Fe-JUL-15.....	<b>120</b>
<b>Figure 58:</b> Conductivité électrique de Fe-JUL-15.....	<b>120</b>
<b>Figure 59:</b> Influence de $[\text{Fe-JUL-15}]$ sur la dégradation de l'IBP ([IBP] = 50 mg/L,pH=7).....	<b>122</b>
<b>Figure 60:</b> Effet de pH sur la dégradation de l'IBP ([IBP] = 50 mg/L , $[\text{Fe-JUL-15}]$ = 0.25 g/L).....	<b>123</b>
<b>Figure 61:</b> Dégradation de l'IBP et l'évolution de la quantité de $\text{H}_2\text{O}_2$ ([IBP] = 50 mg/L; [Fe	

JUL] = 0.25g/L, pH = 11).....125

**Figure 62:**Dégradation de l'IBP par différents procédés([IBP] = 50 mg/L, [Fe-JUL]  
=0.0015g/L, [Fe<sup>2+</sup>] = 75 mg, [IBP]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 13, V= 300 mL,T = 25  
°C).....126

**Figure 63:** Dégradation de l'IBP et DCO ([IBP] = 50 mg/L, [Fe-JUL] = 0.25 g/L, pH =  
11).....127

# *LISTE des tableaux*

## *Liste des tableaux*

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

<b>Tableau 1.</b> Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.....	<b>17</b>
<b>Tableau 2.</b> Potentiels redox de certains oxydants.....	<b>19</b>
<b>Tableau 3.</b> Régions du spectre électromagnétique UV-Vis et leur application dans les technologies photochimiques d'oxydation avancée pour le traitement de l'eau.....	<b>22</b>
<b>Tableau 4.</b> Mécanisme réactionnel et constantes de décomposition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalysée par Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> .....	<b>25</b>
<b>Tableau 5.</b> Spéciation du Fe <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> en fonction du pH .....	<b>26</b>

### **Chapitre II : Procédés Experimentaux et Méthodes analytiques**

<b>Tableau 6 .</b> Fournisseurs et pureté des réactifs utilisé.....	<b>35</b>
<b>Tableau 7 .</b> Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A .....	<b>36</b>
<b>Tableau 8 .</b> Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène .....	<b>36</b>

### **Chapitre III : Résultats Expérimentaux**

#### **Partie I : Elimination du Bisphénol-A par les procédés d'oxydation avancée**

<b>Tableau 9.</b> Effet de [Fe <sup>2+</sup> ] sur la dégradation du BPA.....	<b>46</b>
<b>Tableau 10.</b> Effet d'acide d'ajustement sur la dégradation du BPA.....	<b>48</b>
<b>Tableau 11 :</b> Comparaison entre les procédé Fenton et le couplage Fe <sup>2+</sup> /Percarbonate de sodium.....	<b>50</b>
<b>Tableau 12.</b> Les rendements de dégradation du BPA par le procédé UV/TiO <sub>2</sub> en fonction de [TiO <sub>2</sub> ].....	<b>53</b>
<b>Tableau 13.</b> Effet de la concentration initiale sur le rendement de dégradation de BPA par le couplage UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	<b>55</b>
<b>Tableau 14.</b> Les rendements de dégradation du BPA par le procédé UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> en fonction de [Fe <sup>2+</sup> ].....	<b>57</b>
<b>Tableau 15.</b> Les rendements de dégradation du BPA par le procédé UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en fonction de [Fe <sup>2+</sup> ].....	<b>60</b>
<b>Tableau 16.</b> Les rendements de dégradation du BPA par le procédé UV <sub>solaire</sub> /TiO <sub>2</sub> en fonction de [TiO <sub>2</sub> ].....	<b>63</b>

<b>Tableau 17.</b> Effet de la concentration initiale sur le rendement de dégradation de BPA par le couplage UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	<b>64</b>
<b>Tableau 18.</b> Les rendements de dégradation du BPA par le procédé UV <sub>solaire</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> en fonction de [Fe <sup>2+</sup> ].....	<b>67</b>
<b>Tableau 19.</b> Les rendements de dégradation du BPA par le procédé UV <sub>solaire</sub> /TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en fonction de [Fe <sup>2+</sup> ].....	<b>69</b>
<b>Tableau 20 :</b> Comparaison entre les différents procédés étudiés basée sur la photocatalyse hétérogène .....	<b>71</b>
<b>Tableau 21.</b> Sous-produits de dégradation du BPA par UV seul.....	<b>78</b>

## **Partie II : Elimination de l'Ibuprofène par les procédés d'oxydation avancée**

<b>Tableau 22.</b> Rendements de dégradation de l'IBP par le procédé Fenton en fonction de [Fe <sup>2+</sup> ] .....	<b>84</b>
<b>Tableau 23.</b> Effet de pH sur la vitesse initiale de la dégradation de l'IBP.....	<b>91</b>
<b>Tableau 24.</b> L'évolution du G (Fe <sup>3+</sup> ) pour chaque procédé étudié.....	<b>94</b>
<b>Tableau 25.</b> Identification des produits intermédiaires.....	<b>97</b>
<b>Tableau 26.</b> DCO de chaque composé intermédiaire.....	<b>100</b>
<b>Tableau 27.</b> Evolution des produits de dégradation de l'IBP.....	<b>100</b>
<b>Tableau 28.</b> Effet du pH sur le rendement de dégradation obtenu lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène.....	<b>107</b>
<b>Tableau 29.</b> Effet du pH sur le rendement de dégradation obtenu lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène.....	<b>110</b>
<b>Tableau 30.</b> Cinétique de la photocatalyse de l'IBP .....	<b>124</b>
<b>Tableau 31.</b> Caractéristiques physico-chimiques de Fe-GUL-15.....	<b>124</b>

## *Liste des abréviations*

BPA : Bisphénol-A

IBP : Ibuprofène

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DCO<sub>0</sub> : Demande chimique en oxygène à l'instant t=0

t : Temps

k : Constante de vitesse d'oxydation

k<sub>obs</sub> : Constante de vitesse d'oxydation observée

k<sub>app</sub> : Constante de vitesse d'oxydation apparente

mL : Millilitre

min : Minute

C : Concentration

C<sub>0</sub> : Concentration initiale

POA : Procédé d'oxydation avancée

s : seconde

T : Température (°C)

UV : Ultra Violet

R : rapport [Polluant]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

DRX : Diffraction des rayons X.

E<sub>g</sub> : Energie de gap.

HO<sub>2</sub><sup>·</sup> : Radicaux d'hydroperoxyde.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Peroxyde d'hydrogène.

O<sub>2</sub><sup>·-</sup> : Ions radicaux superoxydes.

OH : Groupes hydroxyles.

<sup>·</sup>OH : Radicaux hydroxyles.

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

# Introduction générale

---

Les eaux usées urbaines sont des eaux altérées principalement par l'activité humaine (domestique et commerciale) et par le ruissellement des eaux pluviales. Ces eaux dites polluées contiennent de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de nuire gravement à l'environnement. Le rejet des eaux usées urbaines dans le milieu récepteur est ainsi à l'origine de multiples problèmes environnementaux, tels que l'eutrophisation et la sous oxygénation des lacs et des rivières; leur toxicité potentielle ayant souvent un impact direct sur la population aquatique. De plus, en raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers, la composition des effluents traités dans les stations d'épuration des eaux usées a évolué de manière significative surtout depuis ces dernières décennies. Cela résulte de l'apparition de produits nouveaux et nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques (plus de 1000 nouveaux composés chimiques sont commercialisés chaque année).

Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux.

Ces substances dites bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Le bisphénol A (BPA) est un produit chimique qui est généralement associé à d'autres composés pour la fabrication de plastiques et de résines. Il est employé dans la fabrication de ces matériaux depuis de nombreuses années. Le BPA est également connu sous sa dénomination chimique, le 2,2-bis (4-hydroxyphényl) propane. Le BPA est utilisé dans le polycarbonate, un type de plastique rigide et transparent. Le polycarbonate est utilisé dans de nombreux récipients alimentaires, tels que les bonbonnes réutilisables, les biberons, la vaisselle (assiettes et tasses) et les récipients de conservation. Des résidus de BPA sont également présents dans les résines époxy utilisées pour former une couche de protection intérieure dans les cannettes et les cuves contenant des boissons et des aliments. Comme dans d'autres pays (Etats-Unis, Japon), le BPA est autorisé dans l'Union européenne pour son utilisation dans les matériaux en contact avec les aliments.

Le Bisphenol A (BPA) agit comme un perturbateur endocrinien et est impliqué dans des affections aussi variées que les problèmes de reproduction, l'obésité, les cancers du sein et

## Introduction générale

---

de la prostate, le diabète, les dysfonctionnements thyroïdiens et les problèmes d'attention chez les enfants.

Parce que les médicaments sont fabriqués et administrés dans le but de provoquer un effet biologique, leur présence dans les eaux n'est pas seulement d'intérêt scientifique mais aussi de l'intérêt public.

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier.

Même si l'ibuprofène peut être dégradé par voie biologique, le risque environnemental de sa présence dans l'eau reste toujours élevé à cause de la formation des produits intermédiaires générés au cours de la dégradation biologique.

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle de laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants ». Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , ....) des procédés photochimiques (UV seul,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ , photo-Fenton,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,....), des procédés électrochimiques directs et indirects, des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, ...).

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur le Bisphénol-A et l'ibuprofen. Egalement, nous présentons les différents procédés d'oxydation avancée, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie photochimique, et les paramètres influençant leur rendement notamment la concentration, la nature du milieu, le pH et le rapport des concentrations du peroxyde d'hydrogène et des polluants.

Le deuxième chapitre, décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

## Introduction générale

---

Le troisième chapitre contient deux parties : la première partie sera consacré au traitement du Bisphénol-A par différents procédés d'oxydation avancée (oxydation par le peroxyde d'hydrogène, procédé Fenton, photo-Fenton,  $H_2O_2/UV$ ,  $UV/Fe^{2+}$ , UV seul, photocatalyse hétérogène et ultrasons, aussi la détermination des facteurs influençant la dégradation de ce polluants citons le pH du milieu, la concentration initiale de l'oxydant, et de polluant. La deuxième partie de ce chapitre concerne la dégradation de l'ibuprofène par différents procédés d'oxydation avancée citons : procédé Fenton, UV,  $H_2O_2$ , UV seul, US et UV/US ainsi que la photocatalyse hétérogène en étudiant les différents paramètres influençant sur la dégradation de l'Ibuprofène ainsi qu'une comparaison entre les procédés étudiés.

*Chapitre I*  
*Etudes*  
*bibliographiques*

## **I .Introduction**

La nature et les êtres humains souffrent simultanément de la contamination par des produits chimiques qui sont toxiques et sont toujours utilisés. Les dangers de cette situation sont de plus en plus visibles. Il paraît donc très important de faire des études pour déterminer les produits chimiques utilisés étant néfastes pour la faune, la flore et les êtres humains.

Certains de ces produits ont déjà été détectés et ne sont donc plus utilisés. Cependant la quantité de composés chimiques toxiques encore utilisés pour la confection des produits dont nous avons besoin est très importante.

Le Bisphénol-A (BPA) fait partie des produits toxiques dont les recherches scientifiques montrent que ce produit chimique nuit à la santé, il est encore très utilisé.

Les eaux usées des hôpitaux, celles des usines de production des produits pharmaceutiques et les lixiviats de décharges peuvent contenir des concentrations importantes de produits pharmaceutiques qui sont peu ou pas éliminés dans les usines de traitement des eaux usées (STP) et donc conduisent à la contamination des rivières, lacs, estuaires, et eaux souterraines et même l'eau potable. Lorsque les boues d'épuration sont éparpillées dans les champs agricoles, les résidus médicamenteux contenus dans ces bous peuvent contaminer les sols, les eaux de surface par ruissellement et les eaux souterraines par infiltration. En outre, les produits pharmaceutiques vétérinaires peuvent entrer dans le système aquatique via l'épandage des fumiers. Les produits pharmaceutiques peuvent aussi atteindre directement les milieux aquatiques via leur application dans l'aquaculture (élevage de poisson).

La préoccupation environnementale n'est pas nécessairement liée au volume élevé de production de produits pharmaceutiques en soi, mais aussi liée à la leur persistance et l'activité biologique critique dans l'environnement, telle que la toxicité, la puissance des effets sur les principales fonctions biologiques telle que la reproduction, etc. Par conséquent, il est important de développer des méthodes d'élimination de ces produits afin de d'éviter leur entrée dans les milieux naturels. De ce fait, nous avons choisi l'ibuprofène comme médicament modèle dans ce travail en raison de son grand volume de prescription et de sa présence prouvée dans les effluents des stations d'épuration et dans les eaux naturelles.

## II. Bisphénol-A (BPA)

### II.1 Définition

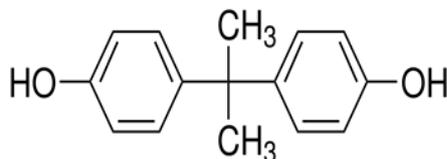
Le Bisphénol A (BPA) ou le 2,2-Bis (4-hydroxyphenyl) propane est un composé chimique issu de la réaction entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone.

La molécule contient deux groupements fonctionnels phénols et fait partie des composés organiques aromatiques. Ses autres noms sont aussi 4,4'-(propan-2-ylidène) diphénol ou p,p'isopropylidènebisphénol.

Comme le nonylphénol, le bisphénol A est un œstrogéno-mimétique capable de se lier au récepteur  $\alpha$  des œstrogènes. Son action serait environ 1000 fois inférieure à celle de l'œstradiol, mais il est très présent dans notre environnement (environ trois millions de tonnes de BPA sont produites chaque année dans le monde) et dans le corps humain. [1]

Formule brute :  $C_{15}H_{16}O_2$

Formule semi-développée :



### II.2 Caractéristiques chimiques

Le Bisphénol-A réagit violemment avec les anhydrides acides et les chlorures acides, mais aussi avec les bases fortes et les oxydants forts. Quand il est sous forme solide, il y a possibilité d'explosion de poussières s'il est mélangé à l'air. Ce composé peut être absorbé par l'organisme par inhalation de ses aérosols et par ingestion. De plus, cette substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.

## II.3 Utilisation

### II.3.1 Historique

- 1891 : La première synthèse chimique du bisphénol A est due à A. P. Dianin [2]
- 1930 : Le BPA a été très étudié dans les années 1930 au cours de la recherche d'œstrogènes de synthèse. Il ne fut jamais utilisé comme œstrogène de synthèse du fait de la découverte à la même époque d'un autre composé de synthèse, le diéthylstilbestrol, dont les propriétés se révélèrent plus intéressantes. [3]
- 1957 : Première polymérisation du BPA par l'industrie chimique pour la fabrication des polycarbonates et de résines époxydes. Le champ d'utilisation du BPA va s'élargir très vite.
- Aujourd'hui : c'est actuellement un composé chimique dont l'utilisation est en constante augmentation. Il est présent dans de nombreuses matières plastiques.

Le bisphénol -A (BPA) agit comme un perturbateur endocrinien [4-10], il est utilisé comme monomère pour la fabrication industrielle par polymérisation de plastiques de type polycarbonate et de résines époxydes [11,12].

Il est également utilisé comme antioxydant dans les plastifiants et le PVC, et comme inhibiteur de polymérisation dans le PVC [13].

### II.3.2 Les polycarbonates

Le polycarbonate (PC) est une matière plastique utilisée, depuis de nombreuses années, dans un très grand nombre d'emballages alimentaires. Le polycarbonate possède des propriétés de résistance au choc et à la chaleur. Il est solide et parfaitement transparent. C'est la raison pour laquelle la très grande majorité des biberons vendus dans le monde est en polycarbonate.

Leurs propriétés sont multiples :

- Très transparents.
- Résistants à la température et donc aussi stérilisables.
- Solides et indéformables.
- D'une grande résistance mécanique.
- Très résistants au vieillissement.
- Capacité d'isolation électrique importante.
- Recyclables sans problèmes.

## Utilisation des polycarbonates :

- Objets usuels : objectifs de monocles, casques de bicyclette, casques de construction, lunettes de sécurité, appareils électroménagers, équipements médicaux.
- Objets liés à l'alimentation : Récipients réutilisables de nourriture et de boissons, biberons, revêtement des boîtes de conserve, et des cannettes [4, 10, 14].

Les polycarbonates sont utilisés aussi dans les secteurs électronique et électrique.

### **II.3.3 Les résines époxy**

C'est une matière plastique thermodurcissable composée d'une résine et d'un durcisseur à l'origine d'une combinaison exceptionnelle de dureté, d'adhérence, et de résistance chimique. La production industrielle débutera dans les années 50 pour répondre à une demande croissante de revêtements performants.

#### a) Utilisation des résines acryliques et époxy:

Elles représentent une menace potentielle dans de nombreux domaines :

- Par les objets du quotidien : appareillage électrique, adhésifs [11,15], le papier thermique, couvercles de fiole en métal, les tableaux de bord de voiture et les marchandises électroniques.
- Pour l'environnement : les résines sont utilisées pour étanchéifier les réservoirs et les canalisations d'eau utilisant des tubes PVC.
- Pour l'homme :
  - Doublures des bidons
  - Amalgames dentaires [4,14]
  - Vernis à ongle
  - Les pipes

Depuis 1960, plus d'une cinquantaine de structures chimiques distinctes ont été mises au point. Ces époxydes sont de plus en plus employés.

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

### b) Autres utilisation du BPA :

Le BPA est aussi utilisé en tant que fongicide, il est aussi utilisé pour la production de polyester-styrène [4,16], dans le retardement de flamme [11,15] et dans des produits pharmaceutiques [17].

Des traces de Bisphénol-A (BPA) ont été retrouvées dans les aliments par migration à partir des emballages plastiques, dans les eaux de rivières [11], dans l'eau de consommation et les eaux usées [9], et aussi dans les eaux de surface [18].

### **II.4 Toxicité et écotoxicité du Bisphénol-A**

Le Bisphénol-A est un xœstrogène massivement produit et largement dispersé dans l'environnement, stable et résistant. On en trouve maintenant dans presque tous les organismes vivants, les nourrissons étant les plus à risque (leur exposition pouvant être douze fois plus élevée que celle des adultes). Or un taux urinaire élevé de ce produit a été corrélé avec la survenue d'un diabète, de maladies cardiovasculaires ainsi qu'avec la présence d'anomalies du bilan hépatique. L'exposition au bisphénol A rendrait aussi la chimiothérapie moins efficace chez les patients cancéreux.

En tant que perturbateur hormonal, il s'est montré capable d'affecter la reproduction d'animaux de laboratoire et il pourrait être un des nombreux facteurs de délétion de la spermatogenèse chez l'homme.

En 2005, une équipe conduite par S.M Belcher a démontré que de faibles taux de bisphénol-A peuvent entraîner une altération du développement du fœtus chez le rat. [19]

En 2006, vomSaal et Welshons ont publié une analyse détaillée expliquant pourquoi certaines études, principalement menées par des laboratoires financés par l'industrie, n'obtenaient pas des résultats reproductibles sur les effets à faible dose du bisphénol-A. Un comité scientifique indépendant a réanalysé les données du rapport pour le compte d'une agence du gouvernement américain et a montré qu'en réalité un effet existe en dépit des conclusions opposées du rapport originel. [20]

Depuis le 18 avril 2008, Santé Canada, l'office public de santé du Canada, a classé le bisphénol A au rang de substances dangereuses. Le Canada a été ainsi le premier pays à classer au rang des toxiques cette substance, ce qui doit amener États-Unis et Union européenne à se prononcer. [21]

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

Le 15 août 2008, un rapport de « la Food and Drug Administration » aux États-Unis concluait que ce produit ne posait pas de problème de santé humaine aux niveaux d'exposition habituels pour l'homme, mais ce constat n'est pas partagé par de nombreux scientifiques y compris au sein d'un groupe consultatif de la FDA qui accuse l'agence de ne retenir que les arguments avancés par les études financées par l'industrie du plastique, créant «un faux sentiment de sécurité», alors que d'autres rapports ou études alertent sur les risques liés à ce produit. L'agence s'est engagée à réétudier la question. [22]

### II.5 Impacts de BPA

Il représente un danger potentiel s'il est chimiquement activé par l'utilisation de divers peroxydes : peroxydes organiques contenant la structure bivalente «-O-O-» pouvant libérer de l'oxygène très facilement et devenant ainsi un carburant puissant sujet à une décomposition explosive ou sensible aux chocs ou à la friction. Ils peuvent se développer dans plusieurs produits chimiques. Les éthers et certains alcools en sont des exemples. [1]

Les conditions favorisant la formation de peroxydes sont :

- L'air.
- La lumière.
- L'âge du produit, périmé ou vieux.
- L'état du contenant : s'il a été ouvert la présence d'oxygène est favorisée.
- Le volume du produit est faible dans le contenant, donc la substance est plus exposée à l'air.

#### a) Impacts sur l'homme :

Le Bisphénol-A n'est pas considéré comme une menace importante en tant que polluant par la plus part des normes de gouvernement. Cependant, les recherches récentes montrent que l'absorption de ce composé par l'homme a un impact important sur sa santé. [22]

Les itinéraires les plus probables de l'exposition humaine au Bisphénol-A sont l'inhalation et le contact cutané des ouvriers impliqués dans la fabrication, l'emploi, le transport ou l'emballage de ce composé ou enfin dans le cas d'utilisation des peintures époxydes de poudre. Dans ce cas, ce composé chimique peut provoquer un mal de gorge voire une toux en cas d'inhalation. Le contact physique avec ce produit peut engendrer des rougeurs et des douleurs au niveau de la peau et des yeux. Lorsqu'il y a ingestion, les BPA peuvent procurer des nausées. [1]

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

Dans un second cas, le Bisphénol-A peut s'ingérer par l'intermédiaire des aliments. En effet, ce composé qui est présent dans les revêtements de boîtes de conserve, par exemple, passe dans la nourriture et est ainsi ingéré [4, 10, 14].

Lorsqu'il est entré dans l'organisme, le BPA nuit beaucoup au système hormonal [23]. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement.

Leur substitution par le BPA (xéno-œstrogènes) chez les êtres humains engendre donc d'importants dysfonctionnements [24] :

- Diminution de la fertilité par baisse du nombre de spermatozoïdes ou de leur potentiel fécondant.
- Augmentation de l'incidence de certains cancers : cancer testiculaires, cancer de la prostate, cancer du sein.
- Altérations du foie.
- Problèmes de développement chez l'enfant.

De plus, ce composé agirait aussi sur la division cellulaire du fœtus. En effet, il provoquerait une aneuploïdie (nombre anormal de chromosomes). Ceci entraîne des fausses-couches, des malformations, et des trisomies.

### b) Impact sur la faune :

Sur les animaux, plusieurs recherches, notamment sur les souris, ont été effectuées. Les bilans de santé de ceux-ci ont été faits par une mise en contact prolongé ou soit suite à une ingestion de Bisphénol-A. Celles-ci ne sont pas toutes toujours en accord. Cependant, il en ressort tout de même que le Bisphénol-A engendre un certain nombre de problème de santé.

On observe :

- Les analogues d'œstrogène ont un effet de féminisation pour le fœtus mâle.
- Une modification de la production d'œstrogènes chez les femelles.
- Un développement incomplet des organes génitaux.
- Une production par les mâles de protéines normalement sécrétées par les femelles (cas de la vitellogénine qui, chez les poissons, intervient dans la formation des œufs).
- Une endométriose (inflammation de tissus de l'utérus) chez les singes.
- Des anomalies du développement : oiseaux avec bec déformé, œufs de poissons bloqués dans leur maturation. [1]

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

- Une perte de poids chez les rats
- Une augmentation du poids de la prostate des souris naissantes mâles, une production de spermatozoïdes diminuée, et d'autres effets sur les organes génitaux [25,21].

### c) Impacts sur l'environnement :

On remarque aujourd'hui que ce sont les entreprises qui fabriquent les époxydes et les polycarbonates qui sont les principales sources de dégagement de Bisphénol-A dans l'environnement.

Le BPA peut se biodégrader dans des conditions aérobies après acclimatation (demi-vie inférieure à quatre jours). Il est peu éliminé par hydrolyse chimique ne se volatilise pas de manière significative de la surface des sols. Dans l'atmosphère, il se retrouve principalement dans la phase particulaire. Sous cette forme, il peut être enlevé de ce milieu soit par dépôt, soit par photodécomposition. La petite fraction du Bisphénol-A qui existerait dans la phase vapeur peut réagir photochimiquement avec les radicaux d'hydroxyles produits (demi-vie égale à 4 heures) ou bien il peut se photolyser. Les produits de photodégradation dans la vapeur du Bisphénol-A sont le phénol, le 4-isopropylphénol, ou un dérivé du Bisphénol-A : la semiquinone. Dans l'eau, le Bisphénol-A peut s'adsorber aux solides et aux sédiments en suspension. Il peut y être dégradé par photolyse. Donc, quand il est dans l'eau ou l'air, le Bisphénol A se dégrade relativement rapidement. Il stagne principalement dans les sols [23].

### **II.6 Exposition des bébés et des nourrissons au bisphénol A**

Il a été déterminé que les principales sources d'exposition chez les nourrissons et les bébés proviennent de l'usage de biberons en polycarbonate chauffés à haute température et la migration du bisphénol A dans les boîtes métalliques vers les préparations pour nourrissons.[1]

Les scientifiques qui ont mené cette étude ont conclu que les niveaux d'exposition au bisphénol A chez les nourrissons et les bébés sont inférieurs à ceux qui entraînent des effets néfastes. [1] Cependant, en raison des incertitudes soulevées par d'autres études sur les effets potentiels du bisphénol A à faibles concentrations, le gouvernement du Canada a mis en place des mesures pour protéger les nourrissons et les jeunes enfants. [26]

### **II.7 Bisphénol A et biberons : ou en est-on ?**

La décision prise par le gouvernement canadien d'interdire l'importation et la vente de biberons en polycarbonate a suscité une vague d'inquiétude chez les consommateurs. Au centre de cette controverse, le Bisphénol A (BPA), un additif chimique présent dans certains types de plastique dont le polycarbonate (PC) utilisé notamment pour la fabrication des biberons [4,14]. Lorsqu'il est chauffé, voire simplement mis en contact avec un aliment, le polycarbonate libère du Bisphénol A. De petites quantités de BPA migrent alors dans la nourriture et les boissons [11]. Agissant comme un perturbateur endocrinien [4-10], le bisphénol A affaiblit le système immunitaire. Tandis que les différents instituts de sécurité alimentaire se veulent rassurants, certaines associations de scientifiques et de consommateurs réclament l'interdiction du Bisphénol A en Europe. D'ailleurs le parlement Français a voté une loi en juin 2010 interdisant la fabrication des biberons contenant du BPA.

### **II.8 Conseils pratiques : comment éviter l'exposition au BPA ?**

- Ne pas réchauffer (en particulier aux micro-ondes) de la nourriture ou des boissons dans des récipients en plastique contenant du BPA. Privilégier des contenants en silicone ou polypropylène.
- Éviter de laver des bouteilles en polycarbonate avec des détergents puissants ou au lave-vaisselle. Ces agents contribuent à détruire les liaisons qui forment le plastique, libérant ainsi le Bisphénol A.
- Plus un biberon est usé, plus il libère du BPA.
- Préférer les biberons en polypropylène et en silicone garantis 0% Bisphénol-A

## **III.Ibuprofène**

### **III.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques**

#### **III.1.1. Définition**

Le terme «produits pharmaceutiques» couvre une classe complexe des composés largement utilisés. Actuellement des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les composés obsolètes [27].

On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. Sont notamment considérés comme des médicaments les produits diététiques qui renferment dans leur composition des substances chimiques ou biologiques ne constituant pas elles-mêmes des aliments, mais dont la présence confère à ces produits, soit des propriétés spéciales recherchées en thérapeutique diététique, soit des propriétés de repas d'épreuve. Les produits utilisés pour la désinfection des locaux et pour la prothèse dentaire ne sont pas considérés comme des médicaments.

A l'ensemble de ses caractéristiques, un produit est susceptible de répondre à la fois à la définition du médicament prévue au premier alinéa et à celle d'autres catégories de produits régies par le droit communautaire ou national, il est, en cas de doute, considéré comme un médicament.

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains [28,29]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi le potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [28].

En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique, et parmi les transformations abiotiques, la photodégradation est le processus d'élimination le plus important, ce qui conduit parfois à la formation de produits beaucoup plus toxiques que les composés parentaux [29].

### **III.1.2. Les substances pharmaceutiques dans l'environnement**

#### **III.1.2.1. Origine**

Une fois administrés, après leur action pharmacologique, les produits pharmaceutiques sont excrétés avec les urines ou matières fécales dans l'eau sous une forme native inchangée (composé parent) et/ou sous forme de métabolites actifs qui entrent dans le système aquatique par différentes manières et à des degrés variables [27, 30, 31]. Ils peuvent remonter la chaîne trophique aquatique dans les eaux de surface, souterraines et sont même trouvés dans l'eau du robinet [29].

Les quantités atteignant les eaux de surface dépendent de plusieurs facteurs, dont certains théoriquement prévisibles, tels que le métabolisme et la dégradabilité, ainsi que d'autres imprévisibles, tels que l'élimination inadéquate [27].

Les eaux usées municipales sont la route principale qui amène les produits pharmaceutiques, après leur utilisation et l'élimination des médicaments non utilisés dans

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

l'environnement [31]. Ces produits se retrouvent alors dans le réseau d'eaux usées et sont traités à des degrés différents dans les stations d'épuration. Il existe une autre voie de contamination du milieu naturel : les médicaments jetés avec les déchets ménagers peuvent polluer les sols et les eaux souterraines en cas d'enfouissement en décharge.

### **III.1.2.2. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement**

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980 [30, 32, 33]. Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux.[30]

### **III.1.2.3 Toxicité pour les organismes vivants**

Des molécules actives peuvent contaminer les sols et les eaux superficielles. La flore et la faune locale sont donc susceptibles d'en subir des effets indésirables.

En règle générale, les produits pharmaceutiques n'ont pas d'effets toxiques aigus sur les organismes aquatiques en raison de leurs faibles concentrations, dans l'ordre de ng- $\mu$ g/L (la toxicité aiguë étant de l'ordre de 1-100 mg/L) mais ils peuvent montrer des effets néfastes de leur introduction en continue dans l'environnement agissant comme pseudo-persistants [29].

Cleuvers [34] a effectué une étude sur la toxicité d'un mélange de quatre médicaments anti-inflammatoires : diclofénac, ibuprofène, naproxène et l'aspirine (acide acétylsalicylique). Il a observé que la toxicité du mélange a été considérable, même à des concentrations pour lesquelles les substances individuelles ne montraient aucun effet ou seulement des effets très légers. L'auteur signale que la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique se produit habituellement sous forme de mélanges, de ce fait une prévision précise de la toxicité des mélanges est indispensable pour l'évaluation des risques pour l'environnement.

Par ailleurs, on ne peut négliger le risque que certains composés pharmaceutiques à de faibles concentrations puissent avoir un effet perturbateur endocrinien. Les médicaments hormonaux tout d'abord, mais également d'autres substances pourraient réagir différemment, à plus faibles doses sur des organismes «non-ciblés » que sur l'organisme humain.

A l'heure actuelle les effets à long terme de ces molécules sur l'environnement, leur potentielécotoxicologique et ceux de leurs résidus, restent presque inconnus [29].

### III.1.2.4. Un possible danger pour l'homme

Les eaux superficielles et souterraines constituant la ressource de production d'eau destinée à la consommation humaine. L'homme est le dernier maillon de la chaîne qui subit les conséquences de la pollution de l'eau par les médicaments.

En général, les effets sur l'être humain de cette contamination à faibles doses sont encore inconnus. Néanmoins, on ne peut négliger la nécessité d'évaluer les risques à long terme d'une exposition prolongée à des traces de produits pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation, notamment pour certaines populations à risques comme les enfants, les foetus et les personnes souffrant de déficiences enzymatiques [35].

### III.1.2.5. Définition de l'ibuprofène

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (NSAIDs) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [36,37,38]. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [39] et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins élevés que les autres médicaments de la même famille [36]. Les données de travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'as pas d'effet sur la prévention du VIH [37]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un produit hydrophobe [40]. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin. Son numéro CAS (Chemical Abstracts Service) est 15687-27-1 [41]. L'ibuprofène est disponible sous les formes résumées dansle tableau ci-dessous :

## Chapitre I : Etude bibliographique

**Tableau 1** : Disponibilité de l'Ibuprofène

Algérie	sirop pour enfant, 200 mg, 400 mg et 600 mg en vente libre.
Belgique	certaines formes sont en vente libre, d'autres nécessitent une ordonnance.
Québec	sirop pour enfant et 200 mg en vente libre, 400 mg sous conseil avec pharmacien, 600 mg sous prescription du médecin.
France	200 mg en vente libre, 400 mg en vente libre mais en conditionnement limité.
Suisse	sirop pour enfant, 200 mg en vente libre, 400 mg en vente libre mais en conditionnement limité, 600 mg sous prescription du médecin.
Maroc	sirop pour enfant, 200 mg et 400 mg en vente libre ; le 600 mg n'est pas commercialisé.

### III.1.2.6. Présence dans l'environnement

La présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. Ces sources de rejets sont difficiles à quantifier et peu d'études ont été réalisées à ce sujet [42].

Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux n'est pas bien connu, mais peut être estimé à partir de ses caractéristiques physico-chimiques (tableau 1) et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration des matières en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [42]. Ainsi, l'ibuprofène se caractérise par une faible solubilité dans

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

l'eau (21 mg/L) et un coefficient de partage octanol-eau élevé ( $\log KOW = 3,44$ ), ce qui indique son caractère lipophile [42,43].

En plus des conditions d'écoulement et de la persistance, la sorption constitue l'un des facteurs clés contrôlant l'entrée, le transport et la transformation de cette substance dans l'environnement aquatique et dans le sol [44].

### III. 1.2.7. Toxicité pour les organismes vivants

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent incomplètes [42]. Une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de certains produits pharmaceutiques dont l'ibuprofène en utilisant trois tests biologiques différents, à savoir, les poissons, les daphnies et les algues.

Cette étude a montré que certains composés, tels que l'ibuprofène, diclofénac et les fibrates (clofibrique, gemfibrozil), ont une influence dans les trois tests biologiques [45].

Chez l'homme, en tant que médicament hydrophobe, l'ibuprofène peut avoir une très faible biodisponibilité et une incidence dans la toxicité gastro-intestinale et l'ulcération.

D'autre part, les produits potentiellement toxiques peuvent être générés par la dégradation incomplète des polluants organiques lors de leur traitement par des procédés d'oxydation chimiques, photochimiques ou électrochimiques.

## IV. Procédés d'oxydation avancée

### IV.1. Définition, principe et classification

Le concept des procédés d'oxydation avancée (POA) a été initialement mis en place par Glaze et al. [46]. Les POA sont des processus physico-chimiques qui produisent des changements profonds dans la structure des espèces chimiques [47].

Au cours des trente dernières années, la recherche et le développement concernant les POA a été immense en particulier pour la diversité des technologies utilisées et pour les domaines d'application potentiels. Bien que l'application la plus commune est le traitement des eaux usées, ils ont eu d'autres applications diverses comme le traitement des eaux souterraines, l'assainissement des sols, le conditionnement des boues des stations d'épuration, la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatiles et le contrôle des odeurs [28]. Les POA peuvent même permettre la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes [47].

Selon les propriétés du flux de déchets à traiter et l'objectif du traitement lui-même, les POA peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques et/ou

## Chapitre I : Etude bibliographique

biologiques. Ainsi, ils peuvent être utilisés comme une étape de prétraitement pour convertir des composés initialement bio-récalcitrants à des produits plus facilement biodégradables suivis par un traitement biologique. D'autre part, dans le cas des effluents contenant des fractions biodégradables, le processus inverse, c'est-à-dire, un prétraitement biologique peut être suivi par un post-traitement chimique [28]. L'idée principale de la combinaison est l'utilisation d'une technologie moins coûteuse soit dans la première, soit dans la dernière étape du traitement, pour réduire le coût global de traitement [47].

Les POA comprennent une grande variété de méthodes chimiques, photochimiques, photocatalytique et électrochimiques directes et indirectes caractérisées par la génération in situ du radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), qui est le deuxième oxydant le plus fort connu après le fluor [48]. Ce radical est l'oxydant le plus puissant dans l'eau avec un potentiel d'oxydo-réduction d'environ de 2.8 V [47,49] (Tableau .2). Le radical hydroxyle réagit fortement avec toutes les substances organiques habituellement par abstraction d'atome d'hydrogène [49,50] et par addition électrophile sur des liaisons non-saturées [51,52].

Il est capable de réagir avec les polluants organiques persistants (POP) pour donner des dérivés déshydrogénés ou hydroxylés qui peuvent à leur tour subir une minéralisation globale, c'est à dire, la conversion totale en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) [48,52], l'eau, des ions inorganiques [53] et des acides minéraux ou des sels [50].

**Tableau 2.** Potentiels redox de certains oxydants [47].

Type d'oxydant	$E_0$ (V, 25°C) <sup>1</sup>
Fluor	3.03
Radical hydroxyle	2.80
Oxygène atomique	2.42
Ozone	2.07
Péroxyde d'hydrogène	1.78
Perhydroxyle	1.70
Ion permanganate	1.68
Dioxyde de chlore	1.57
Acide hypochloreux	1.49

## Chapitre I : Etude bibliographique

<i>Chlore</i>	<i>1.36</i>
<i>Brome</i>	<i>1.09</i>
<i>Iode</i>	<i>0.54</i>

En raison de leur pouvoir oxydant très élevé et du caractère non sélectif, des radicaux hydroxyles par rapport à d'autres oxydants, les POA permettent la conversion des composés non biodégradables en composés biodégradables mais aussi la génération de sous-produits indésirables [50] lorsque le traitement n'est pas conduit jusqu'à la minéralisation complète.

D'après Sievers [50] les POA peuvent être classés par la voie de la génération de radicaux. Ainsi, trois classes principales sont évoquées:

(a) la production directe de radicaux (Photolyse de  $H_2O_2$  ( $H_2O_2/UV$ ), oxydation anodique ( $H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ + e^-$ ), ozonolyse ( $O_3/UV$ ), etc.).

(b) la production de radicaux par l'ajout d'oxydants (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 de radicaux par l'utilisation de catalyseurs solides (photocatalyse hétérogène ( $TiO_2/UV$ ), photo-Fenton hétérogène (utilisation de Fe de valence zéro ou oxydes de Fe).

Certains POA comprennent des combinaisons de (a)-(c), tels que  $O_3/TiO_2$ /irradiation solaire,  $H_2O_2/TiO_2/UV$ , etc.). Des classifications complémentaires peuvent inclure le type d'approvisionnement énergétique pour activer les réactions de production du radical de départ

Les POA ont souvent besoin d'un contrôle minutieux de la dose d'oxydant et/ou des stratégies pour éviter ou minimiser la formation de sous-produits, de la connaissance de leurs capacités sur le taux de dégradation et de la minéralisation de polluants. En conséquence, chaque application de ces procédés pour le traitement des eaux usées industrielles a besoin d'études de faisabilité en laboratoire et à l'échelle pilote [50,52]. Ainsi, la connaissance des caractéristiques finales de l'effluent traité est d'une importance fondamentale pour garantir les niveaux projetés de destruction pour les micropolluants spécifiques, la réduction de la toxicité et l'augmentation de la biodégradabilité.

## IV.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions :

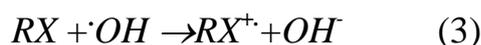
· Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



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



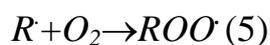
· Transfert électronique. Ce phénomène conduit à l'ionisation de la molécule. Ce type de réaction ne s'observe pas souvent avec les composés organiques.



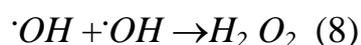
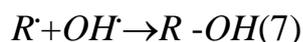
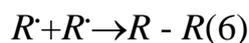
En outre, l'oxydation des MO (molécules organiques) par des radicaux  $\cdot OH$  se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

· Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires  $R\cdot$  (réaction 1).

· Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires  $R\cdot$  qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.



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



# Chapitre I : Etude bibliographique

## IV.1.2 Procédé Fenton et procédés photochimiques d'Oxydation Avancée

Les POA photochimiques sont développés et commercialisés pour constituer un alternatif aux procédés conventionnels de traitement des eaux. A l'heure actuelle, les systèmes UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/Fenton et UV/TiO<sub>2</sub> sont totalement ou partiellement commercialisés [47]. L'utilisation de technologies basées sur la photochimie s'est avérée être un excellent outil pour la décontamination des eaux et des effluents qui contiennent des micropolluants organiques en général, et des produits pharmaceutiques en particulier [54].

Pour produire des changements photochimiques dans une molécule, elle doit subir à une irradiation de la lumière dans la gamme UV-visible. Les longueurs d'ondes du spectre visible sont situées entre 400 et 800 nm. La gamme UV est habituellement divisée en quatre régions (Tableau .3), les UV-A (aussi appelé quasi-UV ou lumière noire), les UV-B, UVC (de courte longueur d'onde) et VUV (UV sous vide).

**Tableau 3.** Régions du spectre électromagnétique UV-Vis et leur application dans les technologies photochimiques d'oxydation avancée pour le traitement de l'eau. [47].

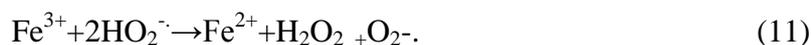
Type	$\lambda$ (nm)	Energie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Utilisation
UV-A*	315-400  (365)**	380-299  327	Presque tous les POA photochimique
UV-B	280-315	427-380	Certains POA
UV-C*	190-280  (254,185)	629-427  (471,646)	Désinfection et stérilisation, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
VUV*	< 190 nm (172)**	>629 695	Photolyse

\*Utilisé dans des applications environnementales \*\* La longueur d'onde la plus utilisée

### IV.1.2.1. Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

En 1894, Henry. J. FENTON a publié son projet concernant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en présence d'ions ferreux. Il a constaté une augmentation significative du pouvoir oxydant de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les travaux suivants ont montré que le mélange ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) nommé « réactif de Fenton », est un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et des aromatiques polycycliques.[55]

En 1934, Harber et Weiss avaient constaté que l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton est le radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  selon une série de réactions: [56]



La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, et en particulier dans le traitement des eaux usées, n'a été abordée que dans les 20 dernières années.

Mécanisme de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  en solution aqueuse

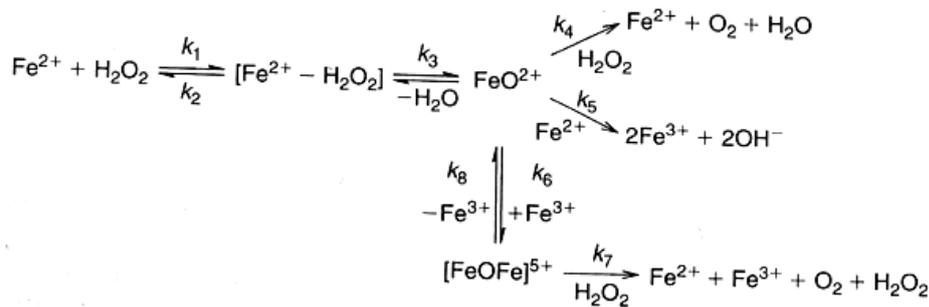
a) Procédé  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ :

La réaction spontanée entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans une solution aqueuse et acide passe par l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , en mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ). Elle peut être suivie par plusieurs réactions (10, 13-16).



Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle d'un catalyseur, sans prendre en considération les produits intermédiaires qui sont principalement des espèces binucléaires  $[\text{FeOFe}]^{5+}$  (voir ci-dessous).

## Chapitre I : Etude bibliographique



Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999). [57]

### b) Procédé $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ :

Le fer peut se trouver initialement dans le procédé Fenton sous deux formes  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  mais il faut connaître que la vitesse de dégradation du polluant est plus faible dans le cas de  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  que celle de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Cela est dû à l'étape de réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  avant la production des  $\cdot\text{OH}$ . [56]

#### \* Mécanisme

Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent être découpées en quatre types (tableau .4)

#### 1- Hydrolyse de $\text{Fe}^{3+}$

2- Phase d'initiation du mécanisme de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  inclut la formation des complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -hydroperoxique :  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ , en équilibre acido-basique à  $\text{pH} \leq 3$  et leur décomposition moléculaire en  $\text{Fe}^{2+}$  et radicaux hydroperoxyde  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ .  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$  se forme à partir de  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  qui est l'espèce dominante à  $\text{pH} > 2$  à 3 .

#### 3- Les étapes de propagation de chaîne

L'étape initiale de Fenton passerait par la formation d'un complexe  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  ou  $[\text{Fe}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  qui se décomposerait en milieu acide en  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)_5]$  puis  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)_6]$  .

#### 4- Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux.

## Chapitre I : Etude bibliographique

**Tableau 4.** Mécanisme réactionnel et constantes de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>[1]

N°	Réaction	Constante de réaction (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>Hydrolyse Fe<sup>3+</sup></b>		
	Fe <sup>3+</sup> +H <sub>2</sub> O= [Fe(OH)] <sup>2+</sup> +H <sup>+</sup>	3,9×10 <sup>-3</sup> (pKa=2,3)
	Fe <sup>3+</sup> +2H <sub>2</sub> O= [Fe(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> +2H <sup>+</sup>	7,62×10 <sup>-7</sup>
	[Fe(OH)] <sup>2+</sup> +H <sub>2</sub> O= [Fe(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	pKa=3,6
	[Fe(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> +H <sub>2</sub> O= Fe(OH) <sub>3(s)</sub> +H <sup>+</sup>	pKa=7,9
	2Fe <sup>3+</sup> +2H <sub>2</sub> O=[Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ]+2H <sup>+</sup>	0,8×10 <sup>-3</sup>
	Fe <sup>3+</sup> +3H <sub>2</sub> O=Fe(OH) <sub>3</sub> +3H <sup>+</sup>	1×10 <sup>-12</sup>
<b>Initiation</b>		
	Fe <sup>2+</sup> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →Fe <sup>3+</sup> +HO <sup>-</sup> +HO <sup>·</sup>	53
	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →[Fe(HO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	
	[Fe(HO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> →[Fe(HO)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]+HO <sup>·</sup>	
	[Fe(HO)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> →[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> +H <sub>2</sub> O	
	Fe <sup>3+</sup> +3/2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = [Fe(OH)(HO <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> +H <sup>+</sup>	3,1×10 <sup>-3</sup>
	[Fe(OH)] <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = [Fe(OH)(HO <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	2,0×10 <sup>-4</sup>
	Fe <sup>3+</sup> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → [Fe(HO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	3,1×10 <sup>-3</sup>
	[Fe(HO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> → Fe <sup>2+</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	2,3×10 <sup>-4</sup>
	[Fe(OH)(HO <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> → Fe <sup>2+</sup> +HO <sub>2</sub> +HO <sup>-</sup>	2,7×10 <sup>-3</sup>
	[Fe(HO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> + [Fe(HO)] <sup>2+</sup> → 2Fe <sup>2+</sup> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	5×10 <sup>7</sup>
<b>Phase de propagation → Réactions des radicaux oxygénés</b>		
	Fe <sup>2+</sup> + HO <sup>·</sup> →Fe <sup>3+</sup> + HO <sup>-</sup>	4×10 <sup>8</sup>
	Fe <sup>2+</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> → Fe <sup>3+</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	8×10 <sup>5</sup>
	Fe <sup>3+</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> → Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	< 2×10 <sup>3</sup>
	Fe <sup>3+</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> → Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub>	5×10 <sup>7</sup>
	Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> + H <sup>+</sup> → [Fe(HO <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>	1,2×10 <sup>6</sup>
	HO <sup>·</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + H <sub>2</sub> O	3,0×10 <sup>7</sup>
	O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> + H <sup>+</sup> ↔ HO <sub>2</sub>	1×10 <sup>10</sup> (pKa=4,8)
<b>Réactions de terminaison</b>		
	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1,8×10 <sup>6</sup>
	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> +H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +HO <sup>-</sup>	9,7×10 <sup>7</sup>
	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> +HO <sup>·</sup> →H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	0,71×10 <sup>10</sup>
	HO <sup>·</sup> +O <sub>2</sub> <sup>-·</sup> →HO <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	1,01×10 <sup>10</sup>
	HO <sup>·</sup> +HO <sup>·</sup> →H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,2×10 <sup>9</sup>

Parmi ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton est intéressante pour la production des radicaux HO<sup>·</sup>

# Chapitre I : Etude bibliographique

## Les paramètres influençant l'efficacité du procédé Fenton

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton : la taille et la conception du réacteur utilisé dans le traitement des eaux ainsi que les conditions opératoires telles que les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, acide utilisé pour ajuster le pH, température, etc...), le rapport des réactifs et le mode d'injection, influencent fortement l'efficacité du traitement.

## Spéciation du Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en fonction du pH

Le tableau ci-dessous représente les espèces prédominantes en fonction du pH du milieu réactionnel.

**Tableau 5.** Spéciation du Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en fonction du pH [55-56].

Ph	Espèces prédominantes de Fe <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup>
pH<2	Fe <sup>3+</sup>
pH>2,3	[Fe(OH)] <sup>2+</sup> , [Fe(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup>
pH>5	Fe(OH) <sub>3</sub>
pH<6	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> ↔ [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>+</sup> (K=9,5)
pH>7	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>+</sup> , [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ]
pH≥8	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] (s)

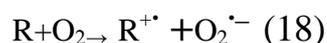
### IV.1.2.2. Photolyse Directe (UV seul) :

La photolyse directe consiste à irradier le milieu par des rayonnements UV avec une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisi, 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.

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 homolytique ou hétérolytique des liaisons d'une molécule organique R [47].



Ces radicaux entraînent des réactions en chaîne pour créer des produits finaux de faible masse moléculaire. En présence d'oxygène dissous dans l'eau, des réactions supplémentaires générant le radical superoxyde :



## Chapitre I : Etude bibliographique

---

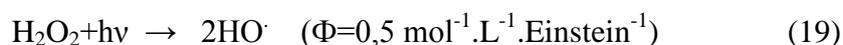
Les limites de cette méthode sont : (a) une faible efficacité, (b) son application limitée aux composés absorbant dans la région 200-300 nm, et (c) un seul composé cible peut être traité avec des résultats assez bons. Généralement, la technologie est combinée avec d'autres méthodes conventionnelles [47,58, 59].

### IV.1.2. 3. Photo-peroxydation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La dégradation photo-oxydative joue un rôle important dans la transformation des polluants contenus dans les eaux usées en produits ni toxiques ni néfastes à la santé humaine. D'autre part le procédé (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) est un système qui fonctionne sous une température ambiante.

Il est basé sur la génération des oxydants puissants (OH<sup>·</sup>) qui sont capables de réagir avec la plupart des substances organiques dissoutes dans les eaux usées ainsi que les eaux destinées à la consommation humaine. [53]

Selon Baxendale et Willson (1957); [26] la photolyse (UV-254 nm) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> implique la production des radicaux ·OH par un procédé direct à un rapport de deux radicaux formés par un photon absorbé (19). Elle dépend des conditions de milieu telles que la température, le pH, la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la teneur des espèces consommatrices des radicaux oxydants.



$\Phi$ : représente le rendement quantique d'une réaction photochimique, à une longueur d'onde  $\lambda$  est donné par la relation:

$$\Phi = \Delta n / N_{a,\lambda}$$

$\Delta n$ : nombre de molécules de réactif transformé (ou de produit formé) pendant un temps t.

$N_{a,\lambda}$ : nombre de moles de photons absorbés.

La réaction (19) peut être suivie par une autre réaction. [56]



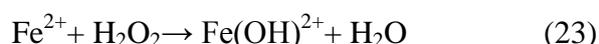
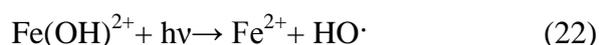
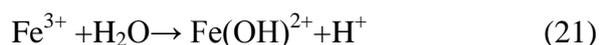
### IV.1.2.4. Procédé Photo-Fenton (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+2</sup>)

La photocatalyse homogène est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement (réactions 21-23). La solution à traiter contient à la fois une quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suffisante à la dégradation /minéralisation et une quantité catalytique d'ions ferreux. L'irradiation du système Fenton par rayonnement UV permet d'augmenter considérablement la vitesse de formation des radicaux HO<sup>·</sup> par rapport au procédé Fenton classique. En effet, l'effet de l'irradiation est doublement bénéfique [10]: d'une part, la production supplémentaire de

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

radicaux  $\text{HO}^\cdot$  (réaction 21) lors de la réduction photochimique d'ions ferriques, et d'autre part la catalyse de la réaction de Fenton (réaction 23). La régénération catalytique des ions ferreux a pour effet de limiter l'ajout du sel de fer et d'éliminer la formation de boues d'hydroxyde ferrique. Le traitement se fait généralement à pH 3. A ce pH, l'ion ferrique se trouve majoritairement sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , la forme de Fe(III) qui absorbe fortement la lumière UV ( $\epsilon \sim 1500 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à pH 3) par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



$\text{H}_2\text{O}_2$  présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieure à 300 nm pour former les radicaux  $\cdot\text{OH}$  (réaction 24) avec un rendement négligeable par rapport à la réaction (24).



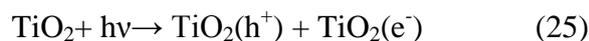
### IV.1.3 Photocatalyse hétérogène

La dépollution photocatalytique des eaux usées constitue une technique alternative de traitement basée sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dispersés dans l'eau. L'application de la photocatalyse à la dégradation des contaminants a été utilisée avec succès pour une très grande variété de composés incluant les alcanes, les alcools, les composés aliphatiques, les acides carboxyliques, les alcènes, les phénols, les colorants, les pesticides et les PCB.

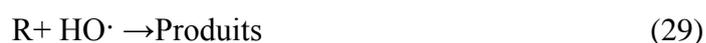
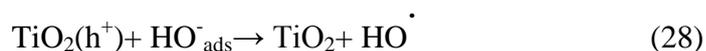
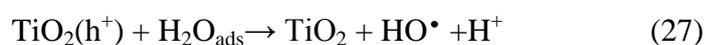
Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaires industrielles, en raison notamment de la faible énergie nécessaire à son activation ( $E_{\text{act}}=3,2 \text{ eV}$ ). Les électrons de valence du  $\text{TiO}_2$  peuvent être excités par absorption des rayons UV dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'activation ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ) des électrons de  $\text{TiO}_2$  (réaction 25). Les électrons excités passent de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), ce qui crée un défaut électronique appelé trou d'électrons positif ( $h^+$ ) dans la couche de valence. Dans la bande de conduction, les électrons ( $e^-$ ) sont libres comme les électrons de conduction d'un métal. Cette réaction est représentée souvent par la réaction(26)

## Chapitre I : Etude bibliographique

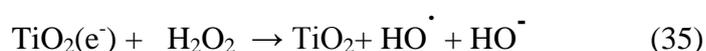
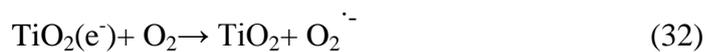
---



Les paires électron-trou peuvent se combiner ou réagir avec des espèces chimiques présentes à la surface du semi-conducteur pour conduire à la formation d'espèces oxydantes, qui seront responsables de la dégradation des polluants organiques. Les trous  $h^+$  peuvent donner des réactions de transfert d'électron avec des molécules d'eau ou d'ions hydroxyles adsorbés pour former des radicaux  $\cdot\text{OH}$  (réactions 27 et 28) ou oxyder des composés organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur (réaction 30).



Les électrons libres excédentaires de la bande de conduction réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux superoxyde ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) et hydroperoxyde ( $\text{HO}_2\cdot$ ). Les radicaux  $\text{HO}_2\cdot$  formés génèrent, par permutation du peroxyde d'hydrogène qui constitue une voie supplémentaire de formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  (réactions 32-35). La dégradation des polluants est donc effectuée par les espèces oxydantes, en particulier les radicaux  $\cdot\text{OH}$  formés lors de la photolyse de  $\text{TiO}_2$ .



## Chapitre I : Etude bibliographique

---

L'utilisation des particules de TiO<sub>2</sub> en suspension pour augmenter l'efficacité de la photocatalyse hétérogène a constitué longtemps un handicap pour l'industrialisation de ce procédé. Récemment, ce problème a été résolu par fixation des particules de TiO<sub>2</sub> sur des supports industriels [10].

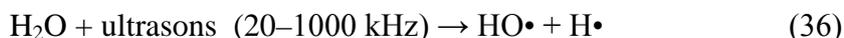
### IV.1.4. Les procédés sono-chimiques

#### 1-Généralités

L'application des ultrasons dans la protection environnementale a fait l'objectif de plusieurs recherches récentes. Des substances organiques telles que les hydrocarbures chlorés, les pesticides, les phénols et les esters contenus dans des solutions aqueuses peuvent être transformés en acides organiques à chaîne courte, CO<sub>2</sub>, et en ions inorganiques.

Les échelles de temps en traitement ultrasonore est de l'ordre de quelques minutes à des heures. Par exemple, l'élimination totale de H<sub>2</sub>S à pH=7 est atteinte après 5mn de traitement. Des études précédentes ont montré que l'irradiation ultrasonore sous une pression et température élevées est une méthode effective pour la destruction des contaminants organiques présents dans le milieu aqueux. [60, 61]

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ( $\nu > 20$  kHz). [62, 63]



Cette réaction (36) peut être suivie ou accompagnée par d'autres réactions:



#### 2-Les ondes ultrasonores et l'effet piézo-électrique

La création de l'onde ultrasonore nécessite un transducteur, il s'agit d'un dispositif capable de transformer l'énergie disponible mécanique ou électrique en une vibration ; les plus utilisés sont les céramiques piézoélectriques notés PZT (Titane zirconate de plomb).

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

L'effet piézoélectrique se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel entre les faces de certains cristaux lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Le fait d'appliquer une DDP alternative entre les deux faces d'un cristal permet de créer une succession de phase de compression et de détente génératrice de mouvement.

### 3-Bulle de cavitation acoustique

Depuis 1990, l'application des ultrasons dans le domaine de l'environnement suscite un intérêt croissant en recherche et développement. Les transformations chimiques induites par les ultrasons et qui sont à l'origine des applications dans le domaine de traitement des eaux s'expliquent par le phénomène de cavitation acoustique, à savoir la formation, la croissance et l'implosion de bulles par l'action des ultrasons.

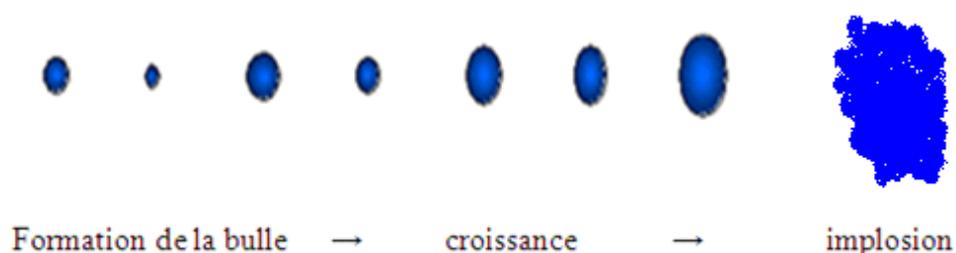
Dans un liquide soumis à des fluctuations périodiques de pression. Les bulles de cavitation se forment à partir d'inclusion de gaz ou de vapeur piégé dans les microfissures de surface des parois de réacteur des particules en suspension et autres impuretés présentes en solution.

Lorsqu'une poche de gaz se trouve soumise à une phase de diminution de la pression hydrostatique moyenne, son volume augmente et peut donner naissance à une cavité, son évolution dépend de son volume initial et du champ de pression.

Les cavités en croissance peuvent coalescer pour former des bulles de gros volumes qui montent éclater à la surface du liquide ; c'est le principe de dégazage ultrasonore.

Le volume de cavité peut aussi augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique pour laquelle elle entre en résonance avec l'onde incidente. Le volume s'accroît fortement dans la phase de dépression (10 à 100 fois son volume initial) et la bulle s'effondre brutalement au début de la phase de compression. [64, 65]

La compression rapide d'une durée comprise entre  $0,1\mu\text{s}$  et  $10\mu\text{s}$  s'effectue de manière adiabatique, ce qui conduit à l'implosion à des conditions extrêmes de température et de pression (Figure 1).



*Figure 1 : La bulle de cavitation acoustique.*

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

Les modes d'élimination des polluants organiques sont reliés aux caractéristiques physicochimiques des composés. Un composé volatil pénètre à l'intérieur de la bulle de cavitation et est incinéré lors de l'effondrement de la bulle, par contre les substances non volatiles ne rentrent pas dans la bulle de cavitation mais elles seront la cible de radicaux hydroxyles expulsés de la bulle.

Une substance hydrophobe est éliminée à l'interface bulle-solution alors qu'une substance hydrophile est éliminée à une moindre vitesse par des radicaux  $\cdot\text{OH}$  au sein de la solution.

### 4-Traitements sonochimiques

Le traitement sonochimique peut être seul ou couplé à d'autres procédés dont l'objectif est d'augmenter l'efficacité de la dégradation des polluants organiques contenus dans les eaux.

### IV.1.5 Procédé basé sur les radiations solaires (UV naturelle)

#### 1-Généralités

Dans le domaine du traitement des eaux, même s'il est évident que les premiers hommes avaient exploité l'énergie solaire pour réchauffer l'eau de baignade, à notre connaissance, aucune utilisation du rayonnement solaire pour l'épuration chimique ou la désinfection de l'eau n'est signalée, ni par les mythologues ni par les historiens.

#### 2-Principe de la photochimie

Cette source d'énergie (soleil) et des radiations propre, abondante, inépuisable et gratuite peut être exploitée dans le domaine du traitement des eaux selon le principe suivant: Les photons solaires sont captés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance à une longueur d'onde optimale de captation, le spectre solaire (290-800 nm) qui est constitué des ondes ultra-violettes (UV), visibles et infrarouges, se prête donc à une large gamme de substances chimiques, bien que les réactions photochimiques n'aient lieu que dans le domaine situé entre 200 et 700 nm.

#### 3-Photocatalyse homogène ( $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

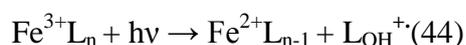
Peu de recherches sont faites sur la dégradation des nitrophénols par le procédé  $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . [66, 67]

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

L'efficacité de la dégradation des polluants organiques par le procédé photo-Fenton augmente. Ceci est dû principalement à l'irradiation UV qui augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO $\cdot$  par réaction de Fenton entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (agent oxydant) et Fe<sup>2+</sup> (catalyseur).

La réaction de Fenton peut être accélérée par la présence des ligands (Réaction 44)



Dans ce procédé, les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  peuvent être formés par la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 4-Photocatalyse hétérogène (UV<sub>solaire</sub>/TiO<sub>2</sub>)

Le traitement de l'eau par la photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) afin d'induire des réactions d'oxydo-réduction. Le principe et les réactions de ce procédé sont les mêmes que ceux décrivant la photocatalyse hétérogène (UV<sub>artificielle</sub>/TiO<sub>2</sub>).

*Chapitre II*  
*Procédés*  
*expérimentaux et*  
*méthodes analytiques*

## Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

### I. PRODUITS CHIMIQUES

#### Réactifs

Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable. Toutes les solutions ont été préparées dans l'eau ultra-pure.

**Tableau 6** .Fournisseurs et pureté des réactifs utilisé

Produit	Fournisseur	Qualité
Bisphenol-A	Sigma-Aldrich	99+%
Ibuprofène	Sigma-Aldrich	Pur
Bichromate de Potassium	Merck	99.5%
Sulfate de Mercure	Sigma-Aldrich	Pur
Sulfate d'Argent	Riedel-de Haen	99 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluka	95-97%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	35%
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Acros	99%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Prolabo	R.P.NORMA pur 99%
NaHCO <sub>3</sub>	Fluka	99%
Oxalate de sodium	Riedel-de Haën	Pur
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Merck	98%
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	98.5%
KM <sub>n</sub> O <sub>4</sub>	Prolabo	99%
HCl	Riedel-de Haën	32%
Acetonitrile	Acros	HPLC/UV
Hydroxyde de Sodium	Sigma-Aldrich	Pur
Molybdate d'ammonium	Sigma-Aldrich	83%
Oxyde de titane (DEGUSSA P25, 80% anatase et 20% rutil)	Riedel-de Haën	99%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Riedel-de Haën	97%

## Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

### II. Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A

Les propriétés physico-chimiques du bisphénol-A sont regroupées dans le tableau (7) :

**Tableau 7** .Propriétés physico-chimiques du bisphénol-A

Formule	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	log P	3.32
Masse molaire	228.29	P <sub>v</sub> (mm Hg)	3.92.10 <sup>-7</sup>
T <sub>f</sub> (°C)	158		
T <sub>eb</sub> (°C)	220	HL (atm.m <sup>3</sup> /mol)	10 <sup>-11</sup>
Solubilité dans l'eau (mg/L)	120	OH (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1.02. 10 <sup>10</sup>

log P : coefficient de partition (Octanol/eau) ;

P<sub>v</sub> : pression de vapeur ;

HL : constante d'Henry ;

OH : constante réactionnelle avec le radical hydroxyle.

### III. Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène

**Tableau 8**. Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène

Formule	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	206,2808 ± 0,0123 g/mol
T <sub>f</sub> (°C)	76°c
pKa	4,54 à 25°c
Solubilité	0,043 mg/L dans l'eau à 37°c Soluble dans la plupart des solvants organiques

### IV. Les dispositifs expérimentaux

#### IV.1 Montage utilisé

##### Réacteur

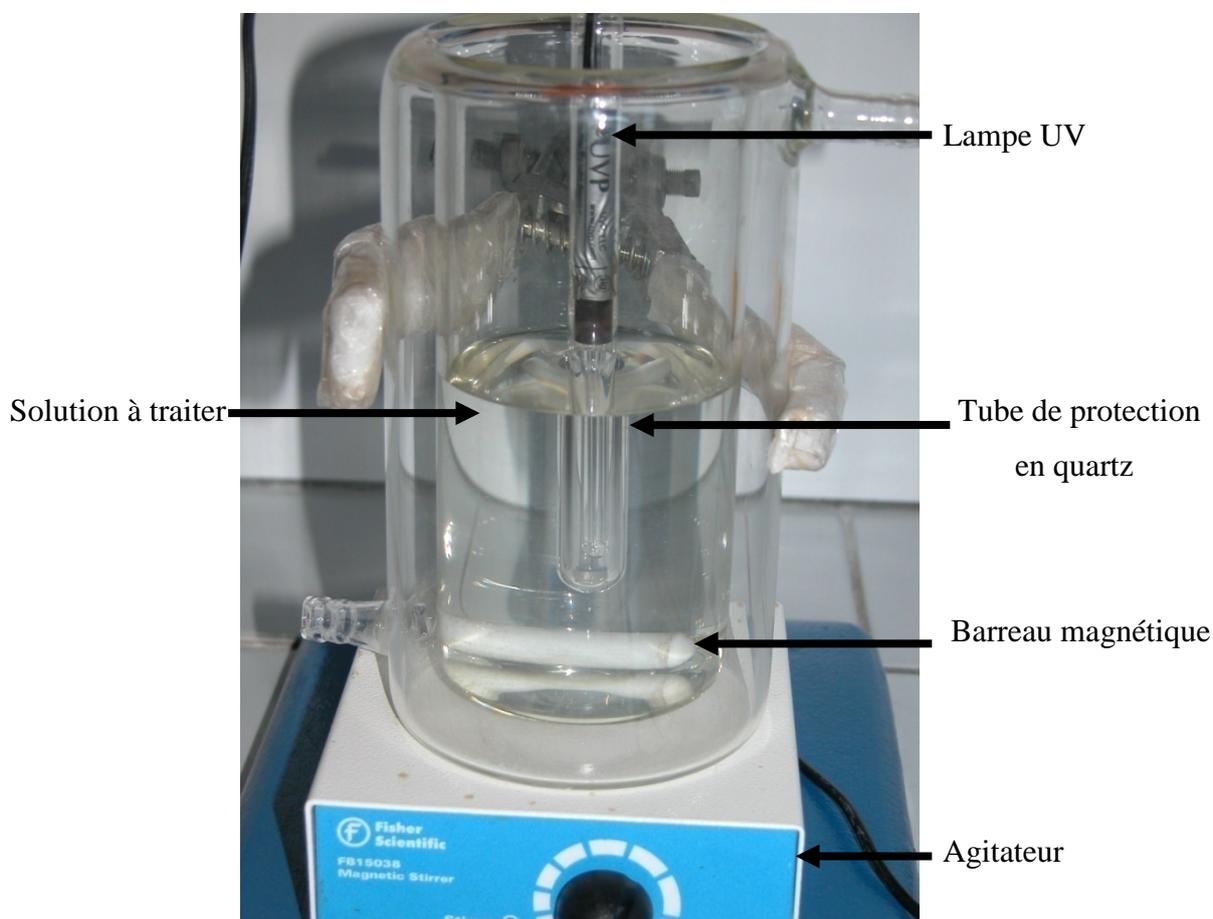
Toutes les dégradations des deux polluants ont été réalisées, avec un même volume réactionnel de 300 mL, à la température ambiante. Le réacteur utilisé, de volume 500 mL, est en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par Somiver.

##### Lampe

L'émission du rayonnement ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray Lamps Group, type (25W, 18 mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis.

La solution est sous agitation permanente pour assurer son homogénéité (figure 2)



*Figure 2 : Montage réactionnel utilisé.*

### IV.2. Dispositif Sono-chimique

Les expériences sont menées dans un réacteur cylindrique d'un litre en verre, à double paroi entre lesquelles circule l'eau de refroidissement. Les ondes ultrasonores sont émises via un disque piézo-électrique (diamètre 4cm) fixé à la base du réacteur (diamètre 5cm).

Le système électrique est un générateur de haute fréquence (radiocoms systèmes ULV300A). La température de la solution est contrôlée par un thermocouple immergé dans la solution et maintenue constante à 20°C par un cryothermostat (Heto CB 8-30e). La puissance acoustique dissipée dans le réacteur a été estimée en utilisant la méthode calorimétrique standard. Les échantillons ont été périodiquement prélevés pour analyse.

### IV.3. Techniques analytiques

#### 1. Spectroscopie UV – visible

Les différents échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre JENWAY 6405 UV/VIS et UV visible Perkin Elmer aux longueurs d'onde de 270 et de 225 nm pour BPA et 223 et 265 pour l'IBP.

#### 2. Analyse chromatographique Haute Performance HPLC

##### Présentation de la méthode

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Les séparations des constituants sont fondées sur les différences d'affinité entre deux phases non miscibles : une phase stationnaire et une phase mobile.

##### 1-Réservoir de solvant (éluent) :

Le réservoir contient la phase mobile en quantité suffisante, peut être un solvant ou un mélange de solvant.

##### 2-La pompe :

Elle est isocratique (100% d'un même éluant tout au long de l'analyse)

##### 3-Vanne d'injection :

C'est un injecteur à boucle d'échantillonnage, il existe des boucles de différents volumes, le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la taille, de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser. Le système de la boucle d'injection permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative.

## Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

---

### 4-La colonne :

La colonne est un tube construit dans un matériau le plus inerte possible aux produits chimiques souvent en «inox» ou en «verre» de diamètre de 4 à 20 mm et longueur de 15 à 30 cm. C18

### 5-La phase stationnaire :

\*La phase normale : elle est constituée de gel de silice donc matériaux très polaire, il faut donc utiliser un éluant apolaire ainsi lors de l'injection d'une solution, les produits polaires sont retenus dans la colonne contrairement aux produits apolaires qui sortent en tête.

L'inconvénient d'une telle phase c'est une détérioration rapide au cours du temps du gel de silice ce qui entraîne un manque de reproductibilité de séparation.

\*La phase inverse : elle est majoritairement composée de silice greffée par des chaînes linéaires de 8 à 18 atomes de carbone.

Cette phase est apolaire et nécessite donc un éluant polaire. Dans ce cas ce sont les composés polaires qui seront élués en premier contrairement à une phase normale, il n'y a pas d'évolution de la phase stationnaire au cours du temps, et la qualité de séparation est donc maintenue constante.

### 6-La phase mobile :

L'interaction plus au moins forte entre la phase mobile et la phase stationnaire se répercute sur les temps de rétention des solutés.

### 7-Détecteur :

Le plus utilisé est un détecteur UV Visible , il mesure l'absorption de la lumière par le produit à la sortie de la colonne, on opère à la longueur d'onde constante fixée par l'opérateur, la lampe deutérium est utilisée pour un  $\lambda$  variant de 190 à 350 nm, et la lampe à vapeur de mercure est utilisée à une longueur d'onde non variable à 250nm.

## Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

---

### Analyse des produits intermédiaires par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

L'analyse des échantillons a été réalisée par HPLC (Perkin Elmer (Flexar)), isochratique, de colonne (C18), l'éluant utilisé est (Eau /Acétonitrile :50/50) à 220nm.

Certains produits ont été cherchés par simple comparaison des temps de rétention obtenus en HPLC de solutions standards de ces composés avec les chromatogrammes obtenus pour les solutions du Bisphénol-A et de l'ibuprofène traités.

### V. Mesure de la DCO (demande chimique en oxygène)

La demande chimique en oxygène (DCO) est exprimée en mg/L d'oxygène. Cette quantité d'oxygène est équivalente à la quantité de dichromate consommée par la matière organique lors de l'oxydation à ébullition d'un échantillon. Afin de vérifier si les polluants subissent une dégradation partielle ou totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre (Loviband MD200 COD VARIOphotometer), dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique. Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon.

L'oxydation est menée en milieu acide en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure qui permet de précipiter les ions chlorures pour éliminer les interférences dues aux ions chlorures  $Cl^-$  pour qu'ils ne perturbent pas la mesure. L'oxydant est introduit en quantité connue et en excès. La solution doit être portée à 150°C pendant 2 heures et on détermine la quantité de  $Cr^{3+}$  formée par spectrophotométrie à  $\lambda=440nm$ .

### VI. Carbone organique totale (COT) pour l'IBP

Le COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative

#### Principe de la mesure du COT

La combustion catalytique à 680°C permet la combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène. Cela est facilité par l'emploi d'un tube à combustion rempli de catalyseur à base de platine. Le prétraitement en utilisant des agents oxydants n'est pas nécessaire ce qui simplifie beaucoup le système. Le dioxyde de carbone produit est ensuite détecté par un spectrophotomètre Infra-Rouge Non

## Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

Dispersif ND, le détecteur de la gamme TOC-L permet d'atteindre facilement le seuil de détection très bas de  $4\mu\text{g/L}$ , le meilleur du marché.

L'appareil utilisé est un Shimadzu COT-V CSN de l'UTINAM université de Franch-comté ,Besançon ,France. Une combustion à  $680^{\circ}\text{C}$  provoque la minéralisation de toutes les matières organiques en  $\text{CO}_2$ . Un détecteur Infra-Rouge quantifie le  $\text{CO}_2$  qui se forme à  $2350\text{cm}^{-1}$ . Le blocage de la réaction préalablement nécessaire se fait par l'agent réducteur.

### VII. Dosage du peroxyde d'hydrogène

#### Principe du dosage :

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode iodométrique et le dosage se fait par spectrophotométrie UV-Visible (spectrometer Lambda 25). Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène des ions iodure en diode  $\text{I}_2$  qui se combine avec les ions  $\text{I}^-$  pour former les ions triiodure  $\text{I}_3^-$  en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions suivantes :



L'espèce absorbante  $\text{I}_3^-$  formée est dosée par spectrophotométrie d'absorption à  $350\text{nm}$  ( $=26\,400\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

#### Mode opératoire :

Il est possible de suivre la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par le protocole suivant :

- Prélever 2mL de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 1mL d'une solution de d'heptamolybdate d'ammonium
- Additionner 1mL du réactif de l'iode (composition : 0.4M (iodure de potassium), 0.06M NaOH , et  $10^{-4}\text{M}$ (molybdate d'ammonium)).
- Bien agiter le mélange, puis le laisser reposer pendant 2minutes
- Déterminer l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à 350nm.

La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est déterminée à partir de la relation :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = A/d \quad A : \text{Absorbance de la solution}$$

: Coefficient d'absorption des ions  $\text{I}_3^-$  à  $350\text{nm}$  ( $=26400\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

I : Trajet optique (1cm)

d : Facteur de dilution

## Chapitre II : Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

---

### VIII. Mesure du pH

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 212) muni d'une électrode de verre (HANNA : Hi : 1131). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH 4 et 10).

Pour l'ajustement de pH, nous avons utilisé :

- Une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (1 eq.g/L)
- Une solution de soude NaOH (1eq.g/L)

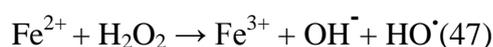
*Chapitre III*  
*Élimination du*  
*Bisphénol-A et*  
*l'Ibuprofène par des*  
*procédés d'oxydation*  
*avancée*

*Partie I :*  
*Élimination du*  
*Bisphénol-A par des*  
*procédés d'oxydation*  
*avancée*

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

### I. Traitement du bisphénol-A par le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

La réaction de Fenton consiste à oxyder le peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux avec une constante de vitesse biomoléculaire de l'ordre de  $53\text{-}64 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  selon la réaction



L'effet de différents paramètres a été étudié précédemment [1], il a été constaté que pour un rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{BPA}] = 15$ , c'est la valeur  $\text{pH} = 4$ , qui a donné un meilleur taux de dégradation de 33,4 %, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Asim K De et al. [67]. L'effet de rapport a été aussi étudié, en fixant la valeur de  $\text{pH}$  à 4, les résultats ont montré qu'une augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère principalement l'efficacité du procédé Fenton. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Mohamed Chakib EDELAHI [69].

L'étude de l'effet de la concentration du fer ferreux sur la dégradation de l'ibuprofène par le procédé Fenton a été effectuée en fixant le  $\text{pH}$  du milieu à 4, et en faisant varier les concentrations de  $\text{Fe}(\text{II})$ .

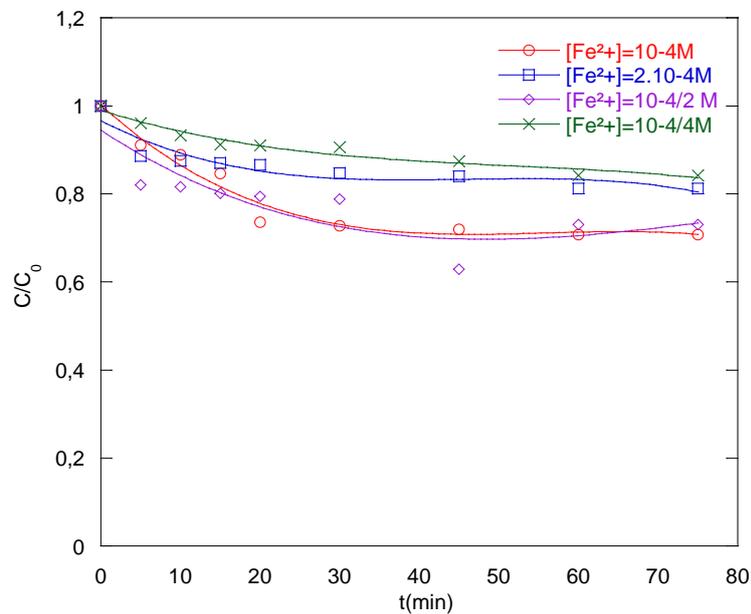
Le tableau (9), et la figure (3) résument pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation du BPA par le procédé Fenton.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que la meilleure dégradation a été obtenue à une concentration de fer ferreux de  $10^{-4} \text{ M}$ .

Pour une concentration de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , le faible rendement de dégradation est peut-être dû à l'excès du fer ferreux qui peut se comporter comme piège à radicaux hydroxyles et provoque le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton.

**Tableau 9. Effet de  $[\text{Fe}^{2+}]$  sur la dégradation du BPA**

$[\text{Fe}^{2+}]$	% dégradation
$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	18.80
$10^{-4} \text{ M}$	33.4
$10^{-4}/2 \text{ M}$	26.90
$10^{-4}/4 \text{ M}$	15.80

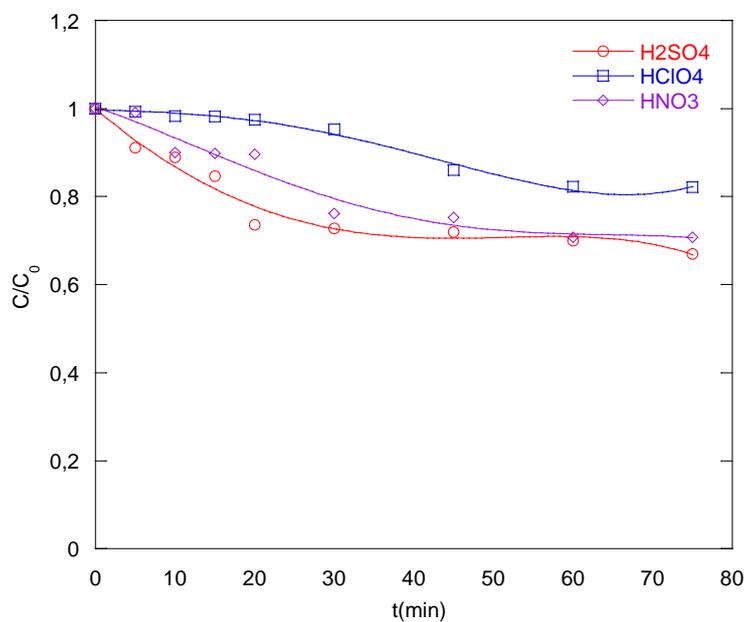


**Figure 3 : Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet de  $[Fe^{2+}]$  sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $pH = 4$ ,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ),**

### **I.1. Effet d'acide d'ajustement de la solution contaminée par du BPA**

L'étude de l'effet de l'acide d'ajustement de pH a montré que c'est le  $H_2SO_4$  qui donne le meilleur rendement de dégradation de 33,4% qui peut-être expliqué par la formation du radical sulfate  $SO_4^{\cdot-}$  qui résulte de la réaction entre le radical hydroxyle et les ions sulfates provenant de l'acide  $H_2SO_4$ , accélère la réaction, et par suite augmente le rendement de dégradation du BPA.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 4 :** Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet d'acide d'ajustement sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ),

**Tableau10.** Effet d'acide d'ajustement sur la dégradation du BPA

Acide d'ajustement	Pourcentage de dégradation
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>33.4 %</b>
HClO <sub>4</sub>	<b>17.90%</b>
HNO <sub>3</sub>	<b>29.2 %</b>

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

### I.2. Effet du percarbonate de sodium sur la dégradation du BPA par le procédé Fenton : $\text{Fe}^{2+}$ /percarbonate de sodium

#### I.2.1. Effet de rapport [percarbonates] / [BPA]

Le percarbonate de sodium est parfois appelé peroxyhydrate de carbonate de sodium, carbonate de sodium peroxyhydraté ou percarbonate de soude. C'est un composé chimique de formule  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ . Il se présente sous la forme d'un solide cristallisé incolore et hygroscopique, soluble dans l'eau en donnant une solution très basique. Il est utilisé dans certains produits de lavage « verts » à la place du perborate de sodium  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$ , ainsi qu'en laboratoire pour produire du peroxyde d'hydrogène anhydre. Il résulte de l'addition de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  à du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [70]:



Une fois dissous dans l'eau, il se décompose en ses constituants :

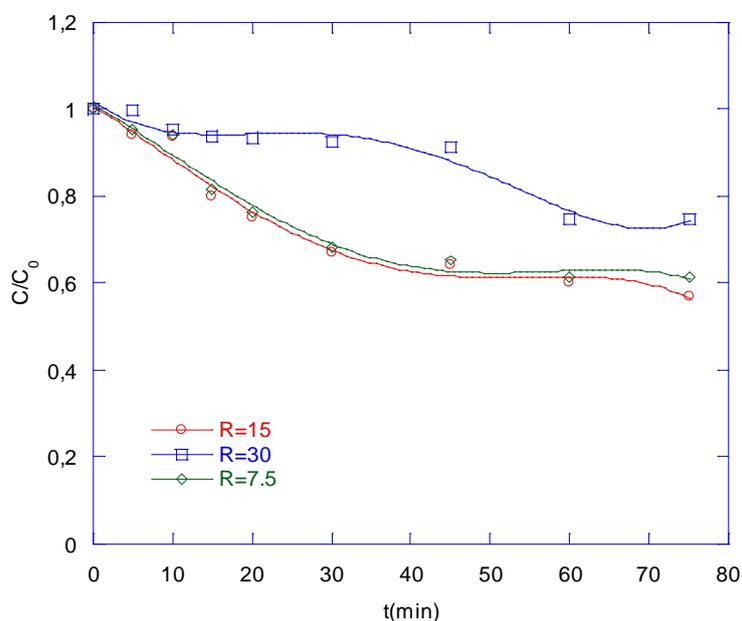
Carbonate de sodium ou « cristaux de soude », agent de surface (tensioactif), peroxyde d'hydrogène, agent de blanchiment à « l'oxygène actif ».

Le percarbonate de sodium est parmi les oxydants les plus utilisés combiné au fer (II) (réactif de Fenton), c'est pour cette raison une étude sur la dégradation du Bisphénol A (BPA) percarbonate de sodium/ $\text{Fe}^{2+}$  a été réalisé [70]

En faisant varier le rapport [percarbonate de sodium]/[BPA] et pour un  $\text{pH}=4$ , la courbe ci-dessous montre que c'est le rapport  $R= [\text{percarbonate de sodium}]/[\text{BPA}]=15$  qui donne le meilleur rendement de dégradation du BPA puisque nous avons eu 43% de dégradation au bout de 75 minutes de traitement.

Il ressort de la figure (5) aussi que le rapport  $R=30$  n'a pas donné un bon rendement de dégradation du BPA (25.2%) donc il est à noter aussi qu'un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le  $\text{Fe}^{2+}$  et les percarbonates de sodium pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 5 : Oxydation du BPA par le procédé Fenton : Effet du rapport [percarbonate de sodium] / [BPA] sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=23,4^\circ\text{C}$ )**

Pour un  $R=15$ , un  $\text{pH}=4$  et une concentration initiale de BPA de  $20\text{mg/L}$ , une comparaison de la dégradation du Bisphénol-A par le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) et par couplage ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Percarbonate de sodium}$ ) a été réalisée, les résultats obtenus sont résumés sur le tableau suivant :

**Tableau 11** : Comparaison entre le procédé Fenton et le couplage  $\text{Fe}^{2+}/\text{Percarbonate de sodium}$

Procédé	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Percarbonate de sodium}$
% Dégradation	33,4%	43%

Le percarbonate de sodium est plus stable que le peroxyde d'hydrogène c'est pour cette raison que c'est le couplage  $\text{Fe}^{2+}/\text{Percarbonate de sodium}$  qui donne le meilleur rendement de dégradation, par rapport au procédé Fenton. L'excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  provoque la recombinaison des radicaux hydroxyles, et inhibe la réaction de Fenton.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

### II. Traitement du bisphénol-A par le procédé photo-Fenton UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (agent oxydant) et Fe<sup>2+</sup> (catalyseur), couplée à l'irradiation UV pour le traitement d'eaux usées.

L'effet de différents paramètres a été étudié précédemment [1], il a été constaté que Pour un rapport fixe [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] / [BPA] = 15, et une valeur de pH = 4 un meilleur taux de dégradation de presque 100% a été atteint, ce qui est en accord avec le résultat trouvé par H.Katsumata et al [4]

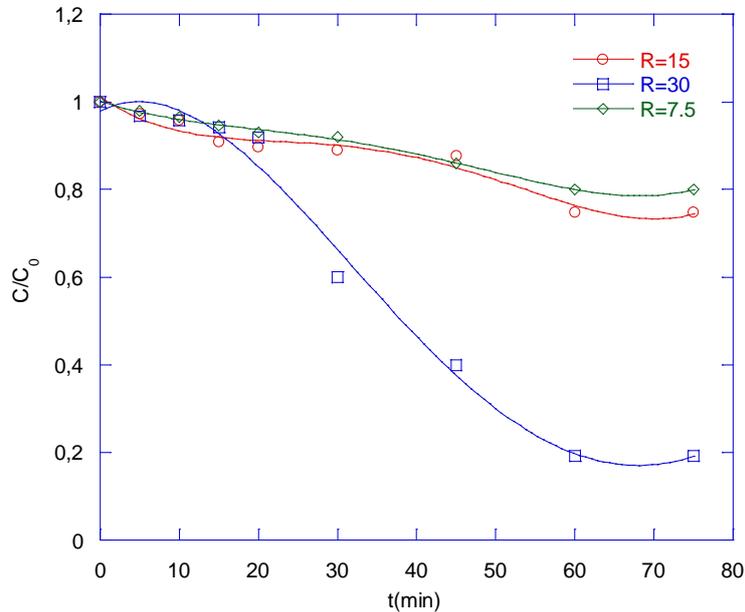
L'étude de l'effet de rapport a montrés qu'une augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, engendre une augmentation de dégradation de BPA, ce résultat est similaire à celui trouvé par H. Katsumata et al. [4,58].

#### II.1. Effet du percarbonate de sodium sur la dégradation du BPA par le procédé photo-Fenton : Fe<sup>2+</sup> /percarbonate de sodium/UV

##### II.1.1.Effet de rapport [percarbonates] / [BPA]

En faisant varier le rapport [percarbonate de sodium]/[BPA] et pour un pH=4, la courbe (Figure 6) montre qu'une augmentation de la concentration du percarbonate de sodium augmente le rendement de dégradation du Bisphénol-A par le procédé Photo-Fenton puisque nous avons eu le meilleur rendement de dégradation 80.8 % de pour un rapport R= [percarbonate de sodium]/[BPA]=30.

La présence des rayonnements UV permet de décomposer le peroxyde d'hydrogène en excès et produit plus de radicaux hydroxyles qui augmentent le rendement de dégradation.



**Figure 6 : Oxydation du BPA par le procédé Photo-Fenton : Effet du rapport [percarbonate de sodium] / [BPA] sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ )**

### III. Dégradation du Bisphénol-A par photocatalyse hétérogène

Parmi les procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) se révèle comme une solution potentielle pour l'élimination de composés organiques. L'aspect très avantageux de cette méthode par utilisation possible d'énergie solaire (par exemple dans des pays autour de l'équateur) pour le traitement des eaux.

La photocatalyse est utilisée dans les vitres auto-nettoyantes, dans les climatiseurs pour le traitement de l'air, dans le béton pour les autoroutes et les bâtiments, etc. Toutefois, la majorité des travaux de recherche sur ce procédé ont eu pour application la dépollution des eaux, notamment pour dégrader des colorants ou des micropolluants :



De très nombreux composés organiques peuvent être dégradés par ce procédé en milieu aqueux, comme les composés aromatiques, et les composés aliphatiques [71].

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

### III.1. Dégradation du BPA par le procédé UV<sub>254nm</sub>/TiO<sub>2</sub>

#### III.1.1 Influence de la masse du catalyseur

Dans tous les cas d'études (catalyseur en suspension ou catalyseur fixé), la vitesse de dégradation des composés organiques dépend fortement de la masse de catalyseur [72, 73].

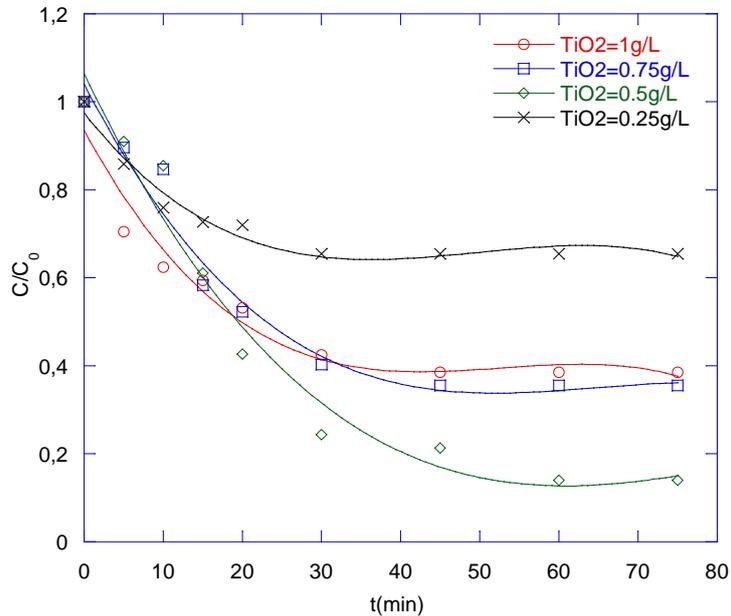
Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur, la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur. Cette valeur a été trouvée égale à 2,5 g TiO<sub>2</sub> par litre, dans le cas du TiO<sub>2</sub> en suspension [72]. En effet, au-dessus d'une certaine valeur, la masse de catalyseur inhibe la transmission des photons.

Dans notre cas, nous avons étudié l'influence de la concentration de TiO<sub>2</sub> de type (P25-Degussa), sur la photocatalyse hétérogène (UV artificielle) de 20mg/L du BPA en variant la concentration de dioxyde de Titane de 0,25 à 1g/L. Les résultats sont représentés dans le tableau 12 et la figure 7.

**Tableau 12.** Rendements de dégradation du BPA par le procédé UV/TiO<sub>2</sub> en fonction de [TiO<sub>2</sub>].

Concentrations de TiO <sub>2</sub> (g/L)	Rendement de dégradation
1	61.5 %
0,75	64.5 %
0,50	86.0 %
0,25	34.5 %

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



**Figure7 : Oxydation du BPA par couplage  $UV_{254nm}/TiO_2$  ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ ,  $pH$  du milieu=5.2,  $V=300ml$ ,  $T=25^\circ C$ )**

Les résultats de notre étude montrent que la valeur optimale pour la dégradation du BPA par la photo-catalyse est  $[TiO_2]=0.5 g.L^{-1}$  puisque nous avons eu le meilleur rendement de dégradation (86%) pendant 75min de traitement, nous avons constaté aussi qu'au-delà de cette valeur le rendement de dégradation du BPA diminue comme le montre le tableau ci-dessus, cela peut se traduire par le fait que l'augmentation de la concentration de  $TiO_2$  au-delà de 0,5g/L favorise l'agglomération des particules microniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photo-catalytique, et aussi l'apparition d'un effet écran et la formation des sous-produits qui concurrencent le BPA pour les mêmes sites actifs.

### **III.1.2 Effet de la concentration initiale du BPA**

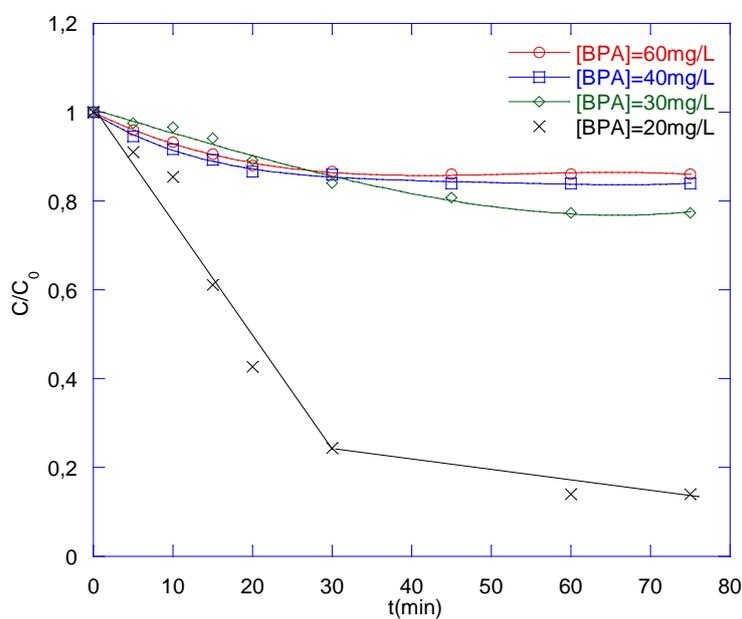
En maintenant la concentration du photocatalyseur constante  $[TiO_2]=0.5 g.L^{-1}$ , nous avons fait varier la concentration initiale du BPA pendant une durée de traitement de 75 min, les résultats de la figure (8) montrent que : L'augmentation de la concentration initiale en BPA implique l'augmentation du nombre de molécules de BPA dans la solution pour le même

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution de l'efficacité du traitement. Le tableau (13) résume les résultats de dégradation obtenus :

**Tableau 13.** Effet de la concentration initiale sur le rendement de dégradation de BPA par le couplage  $UV_{254nm}/TiO_2$

	Rendement de dégradation
BPA=20mg/L	86.0 %
BPA=30mg/L	22.6 %
BPA=40mg/L	16.0 %
BPA=60mg/L	13.4 %



**Figure 8 :** Oxydation du BPA par le couplage  $UV_{254nm}/TiO_2$ , effet de la concentration initiale en BPA sur sa dégradation ( $[TiO_2]=0.5 g.L^{-1}$ ,  $V=300ml$ ,  $T=25^{\circ}C$ ),

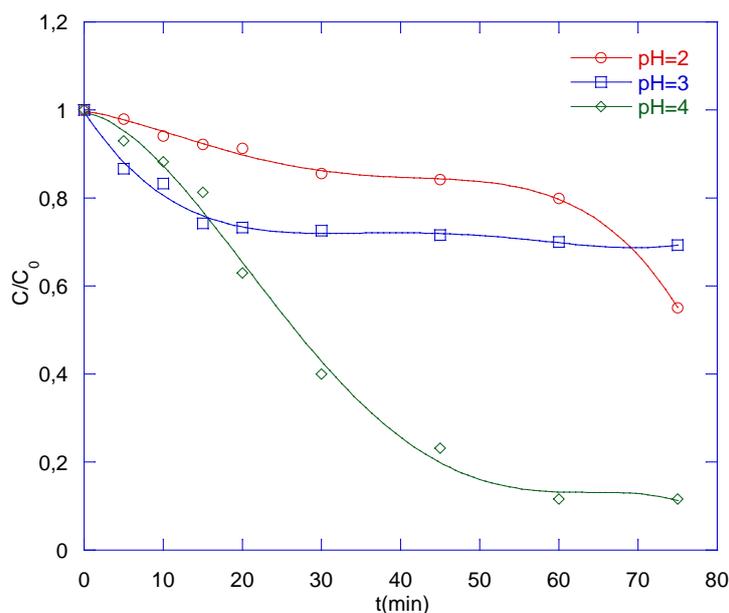
## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

### III.2. Dégradation du BPA par le procédé $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}$

#### III.2.1 Effet du pH du milieu

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité du métal libre dépend du pH du milieu

Nous avons étudié l'effet de pH sur la dégradation du BPA en concentration initiale de  $20mg.L^{-1}$  et pour des concentrations fixes en  $[TiO_2]$  et  $[Fe^{2+}]$  de  $0.5g.L^{-1}$  et  $10^{-4}M$  respectivement, pendant une durée de traitement de 75min. Les résultats sont regroupés dans la figure ci-dessous :



**Figure 9 : Oxydation du BPA par le procédé  $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}$ : Effet du pH sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ ,  $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}M$ ,  $V = 300ml$ ,  $T = 23^{\circ}C$ ).**

Il ressort de cette figure que la meilleure dégradation a été atteinte à un pH=4 de 88.4%.

Les faibles dégradations obtenues à pH=2 et pH=3, sont probablement dues au faible taux de régénération du Fe(II), et possibilité d'adsorption du fer sur  $TiO_2$  à ces valeurs de pH.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

### III.2.2 Effet de la concentration de $[\text{Fe}^{2+}]$

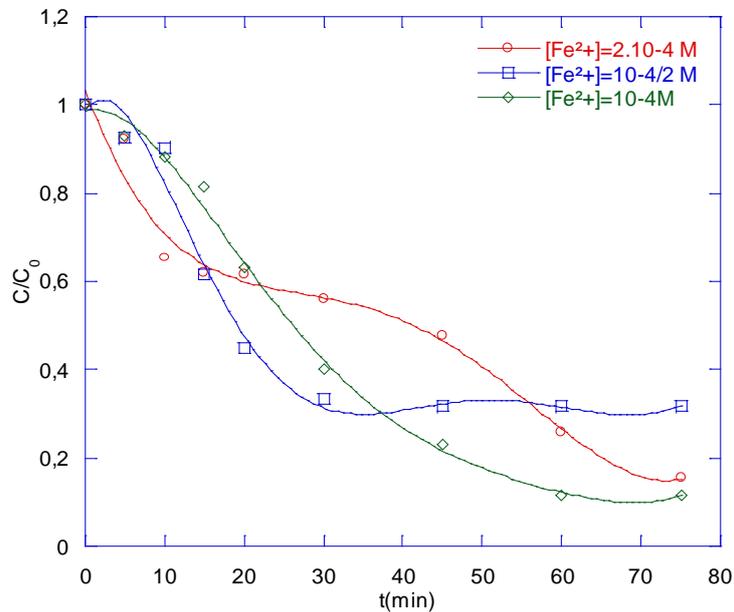
L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du BPA (20mg/L) par le couplage  $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$  a été effectuée en fixant le pH à 4,  $[\text{TiO}_2]$  à  $0.5\text{g.L}^{-1}$  et en faisant varier les concentrations de  $[\text{Fe}^{2+}]$  entre  $10^{-4}\text{M}$ ,  $10^{-4}/2\text{M}$  et  $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ .

Les rendements de dégradation sont présentés graphiquement sur la figure (10) et numériquement dans le tableau 14.

**Tableau 14.** Rendements de dégradation du BPA par le procédé  $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$  en fonction de  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Rendement de dégradation
$10^{-4}$	88.4%
$2 \times 10^{-4}$	84.6%
$10^{-4}/2$	68.3%

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 10 : Oxydation du BPA par le procédé  $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}$ : Effet du  $[Fe^{2+}]$  sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ ,  $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ ,  $pH = 4$ ,  $V = 300ml$ ,  $T = 23^\circ C$ ).**

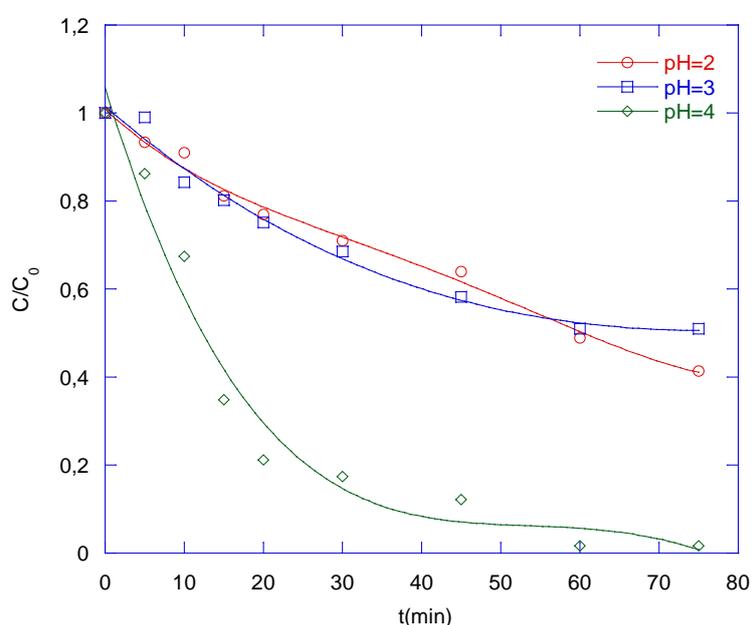
En examinant la figure (10) et le tableau (14), on peut dire que la valeur optimale de  $Fe^{2+}$  est de  $10^{-4} M$  pour laquelle la dégradation du BPA est optimale, au-delà de cette valeur nous avons remarqué une diminution du taux de dégradation du polluant qui peut être dû à l'excès du sel du fer ajouté qui donne en conséquence une coloration brune de la solution qui gêne l'absorption de la lumière UV nécessaire pour la photo-décomposition. De plus, l'utilisation de quantités importantes de fer est déconseillée, puisqu'elle exige une étape supplémentaire de traitement pour éliminer le fer qui reste en solution. Il a été remarqué aussi qu'une quantité insuffisante en  $Fe^{2+}$  de  $10^{-4}/2$  donne une faible dégradation du BPA.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

### III.3. Dégradation du BPA par le procédé $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$

#### III.3.1 Effet du pH du milieu

Nous avons étudié l'effet de pH sur la dégradation du BPA en concentration initiale de  $20mg.L^{-1}$ , pour un rapport  $[H_2O_2]/[BPA]=15$  et pour des concentrations fixes en  $[TiO_2]$  et  $[Fe^{2+}]$  de  $0.5g.L^{-1}$  et  $10^{-4}M$  respectivement, pendant une durée de traitement de 75min, les résultats sont regroupés dans la figure ci-dessous :



**Figure 11 : Oxydation du BPA par le procédé  $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$ : Effet du pH sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0=20mg/L$ ,  $[TiO_2]=0.5g.L^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}]=10^{-4}M$ ,  $R=15$ ,  $V=300ml$ ,  $T=23^{\circ}C$ ).**

D'après la figure ci-dessus, il a été constaté qu'à  $pH=4$  nous avons eu une dégradation maximale du BPA de 98.3 %.

La faible dégradation obtenue à  $pH=2$  et  $pH=3$ , est probablement due au faible taux de régénération du  $Fe(II)$  à ces valeurs de  $pH$ , et possibilité d'adsorption du fer sur le dioxyde de titane.

#### III.3.2 Effet de la concentration de $[Fe^{2+}]$

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du BPA ( $20mg/L$ ) par le procédé  $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$  a été effectuée en fixant le  $pH$  à 4,  $[TiO_2]$  à  $0.5g.L^{-1}$  et un  $R=$

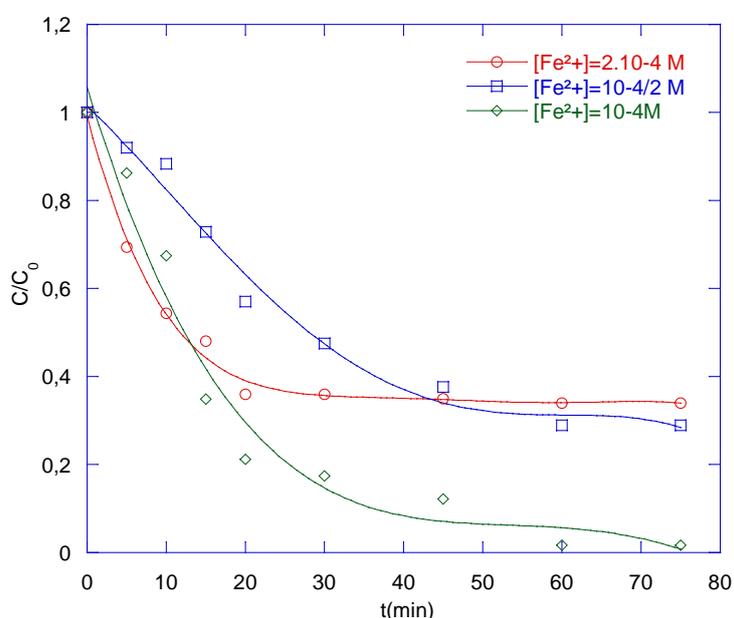
## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

[BPA]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=15, et en faisant varier les concentrations de [Fe<sup>2+</sup>] entre 10<sup>-4</sup>M, 10<sup>-4</sup>/2 M et 2.10<sup>-4</sup>M.

Les rendements de dégradation sont présentés graphiquement sur la figure (12) et numériquement dans le tableau 15.

**Tableau 15.** Rendements de dégradation du BPA par le procédé UV<sub>254nm</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de [Fe<sup>2+</sup>].

[Fe <sup>2+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Rendement de dégradation
10 <sup>-4</sup>	98.3 %
2×10 <sup>-4</sup>	66.0 %
10 <sup>-4</sup> /2	71.1%



**Figure 12 :** Oxydation du BPA par le procédé UV<sub>254nm</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Effet du [Fe<sup>2+</sup>] sur la dégradation du BPA ([BPA]<sub>0</sub>= 20mg/L, [TiO<sub>2</sub>]=0.5g.L<sup>-1</sup>, pH =4, R=15, V=300ml, T=23°C).

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

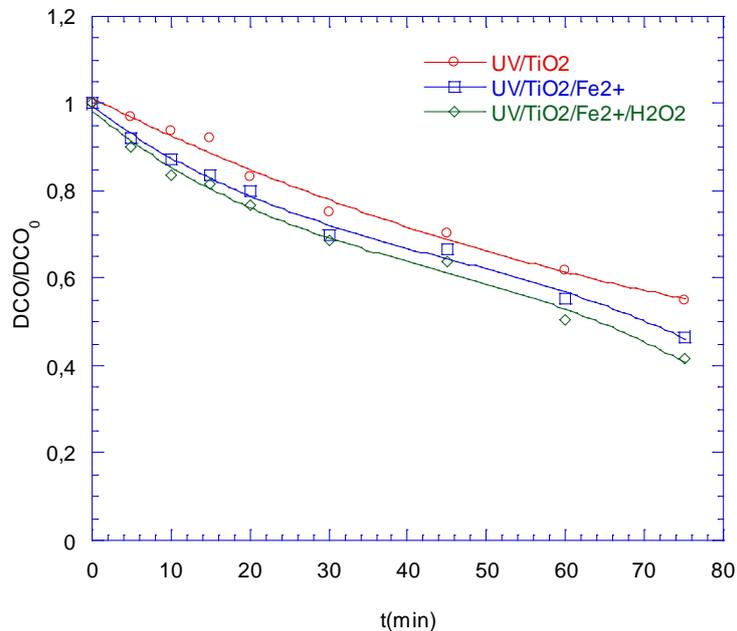
Les résultats obtenus montrent qu'une concentration en  $\text{Fe}^{2+} = 10^{-4}\text{M}$  est la valeur optimale pour la dégradation du BPA par ce procédé puisque nous avons eu un taux de dégradation élevée par rapport aux autres concentrations étudiées.

Une concentration  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}/2 \text{ M}$  n'a pas donné une bonne dégradation du polluant, cela se traduit par la quantité insuffisante en ions ferreux pour sa dégradation, par contre, une faible dégradation est obtenue pour une concentration en  $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  car, un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et provoquer le ralentissement de la dégradation par inhibition de la réaction de Fenton.

### III.3.3 Minéralisation

Pour le taux d'élimination de la DCO, une concentration initiale de 20mg/L en BPA, a été traitée par différents procédés UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que le couplage UV/ $\text{TiO}_2$ , pour  $[\text{TiO}_2] = 0.5\text{g/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$ , et un pH de 4.

Il a été remarqué que c'est la combinaison UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  qui donne le meilleur rendement de dégradation (60%) par rapport à UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Fe}^{2+}$  (53%) et UV/ $\text{TiO}_2$  (42%) comme le montre la figure suivante :



**Figure 13 : Taux d'abattement de DCO pour l'oxydation du BPA par  $UV_{254nm}/TiO_2$ ,  $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}$  et  $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$  ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ ,  $[TiO_2] = 0.5g.L^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}M$ ,  $pH = 4$ ,  $R = 15$ ,  $V = 300ml$ ,  $T = 23^\circ C$ ).**

### III.4. Dégradation du BPA par le procédé $UV_{solaire}/TiO_2$

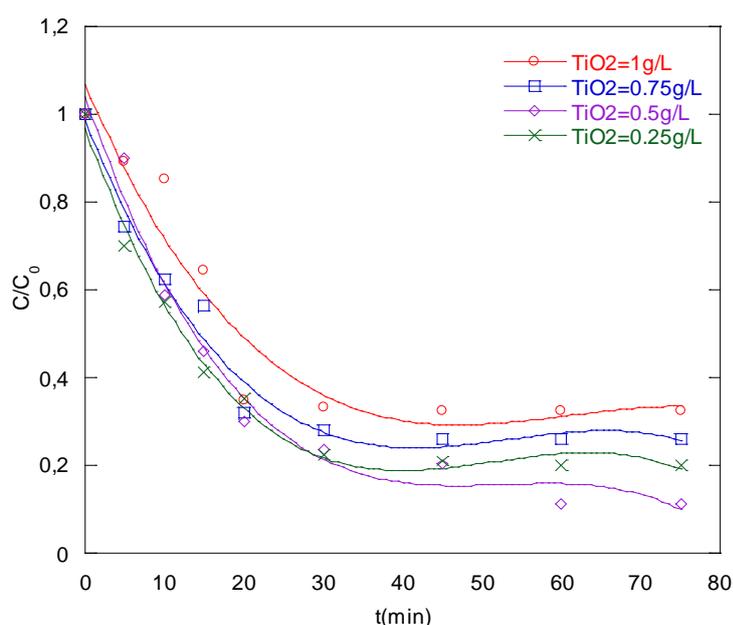
#### III.4.1 Influence de la masse du catalyseur

Dans notre cas nous avons étudié l'influence de la concentration de  $TiO_2$  de type (P25-Degussa), sur la photocatalyse hétérogène (UV naturelles) de 20mg/L du BPA en variant la concentration de dioxyde de Titane de 0,25 à 1g/L. Les résultats sont représentés dans le tableau (16) et la figure (14).

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

**Tableau 16.** Les rendements de dégradation du BPA par le procédé  $UV_{\text{solaire}}/TiO_2$  en fonction de  $[TiO_2]$ .

Concentrations de $TiO_2$ (g/L)	Rendement de dégradation
1	67.5 %
0,75	73.9 %
0,50	88.8 %
0,25	80.0 %



**Figure 14 :** Oxydation du BPA par couplage  $UV_{\text{solaire}}/TiO_2$  ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $pH$  du milieu,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )

Les résultats de notre étude montrent que la meilleure dégradation du BPA par la photocatalyse a été obtenue pour  $[TiO_2]=0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (88.8%) pendant 75min de traitement, nous avons constaté aussi qu'au-delà de cette valeur le rendement de dégradation du BPA diminue comme le montre le tableau ci-dessus. Une augmentation de la concentration de  $TiO_2$  au-delà de 0,5g/L favorise donc l'agglomération des particules microniques, qui provoque une

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

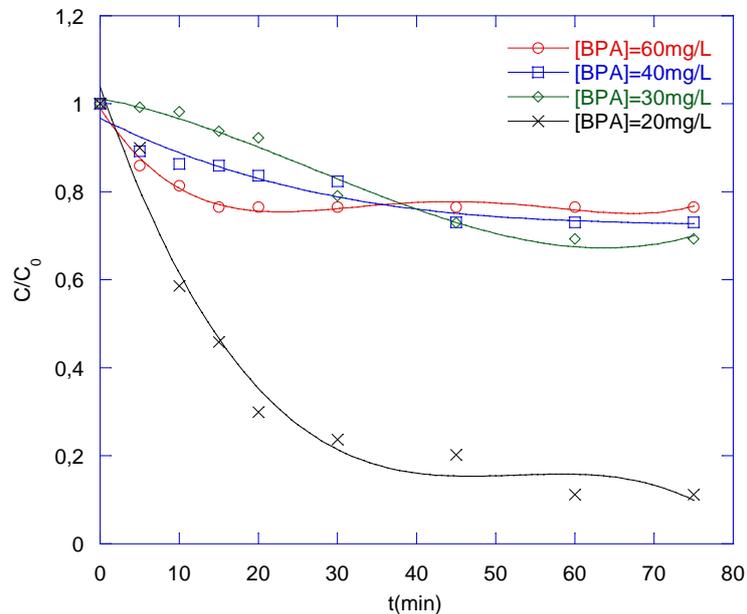
diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photo-catalytique.

### III.4.2 Effet de la concentration initiale du BPA

En maintenant La concentration du photocatalyseur constante  $[\text{TiO}_2]=0.5 \text{ g.L}^{-1}$ , nous avons fait varier la concentration initiale du BPA pendant une durée de traitement de 75 min, les résultats de la figure (15) montrent que : L'augmentation de la concentration initiale en BPA implique l'augmentation du nombre de molécules de BPA dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution de l'efficacité du traitement, le tableau (17) résume les résultats de dégradation obtenus :

**Tableau 17.** Effet de la concentration initiale sur le rendement de dégradation de BPA par le couplage  $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2$

	Rendement de dégradation
BPA=20mg/L	88.8 %
BPA=30mg/L	30.7 %
BPA=40mg/L	26.9 %
BPA=60mg/L	23.4 %

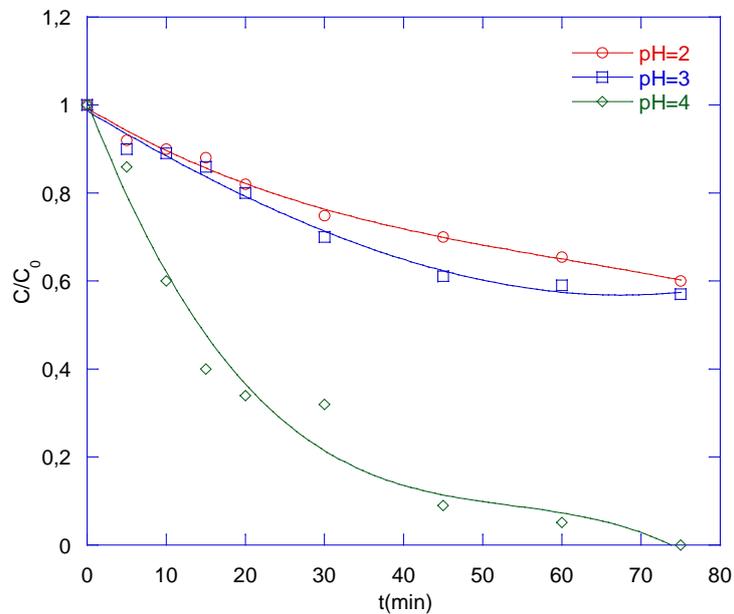


**Figure 15 : Oxydation du BPA par le couplage  $UV_{solaire}/TiO_2$ , effet de la concentration initiale en BPA sur sa dégradation ( $[BPA]_0 = 20, 30, 40, 60 \text{ mg/L}$ ,  $[TiO_2] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , pH du milieu,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ),**

### III.5. Procédé $UV_{Solaire}/TiO_2/Fe^{2+}$

#### III.5.1 Effet du pH du milieu

Nous avons étudié l'effet de pH sur la dégradation du BPA en concentration initiale de  $20\text{mg.L}^{-1}$  et pour des concentrations fixes en  $[TiO_2]$  et  $[Fe^{2+}]$  de  $0,5\text{g.L}^{-1}$  et  $10^{-4}\text{M}$  respectivement, pendant une durée de traitement de 75min, les résultats sont regroupés dans la figure ci-dessous :



**Figure 16 : Oxydation du BPA par le procédé  $UV_{\text{solaire}}/TiO_2/Fe^{2+}$  : Effet du pH sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $[TiO_2] = 0.5\text{g.L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$ ,  $V = 300\text{ml}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ).**

D'après la figure ci-dessus, on constate que la meilleure dégradation a été atteinte à un pH=4 (100% de dégradation au bout de 75 minutes) de traitement.

### III.5.2 Effet de la concentration de $[Fe^{2+}]$

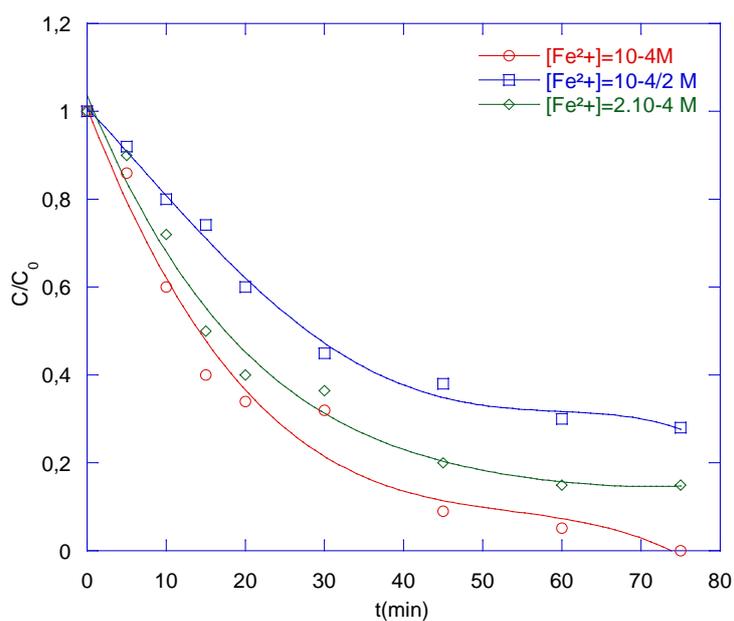
L'étude de l'effet de la concentration du fer ferreux sur la dégradation du BPA (20mg/L) par le procédé  $UV_{\text{solaire}}/TiO_2/Fe^{2+}$  a été effectuée en fixant le pH à 4,  $[TiO_2]$  à  $0.5\text{g.L}^{-1}$  et en faisant varier les concentrations de  $[Fe^{2+}]$ .

Les rendements de dégradation sont présentés graphiquement sur la figure (17) et numériquement dans le tableau (18).

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

**Tableau 18.** Rendements de dégradation du BPA par le procédé  $UV_{\text{solaire}}/TiO_2/Fe^{2+}$  en fonction de  $[Fe^{2+}]$ .

$[Fe^{2+}]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Rendement de dégradation
$10^{-4}/2$	72.0 %
$10^{-4}$	100% au bout de 75min
$2 \times 10^{-4}$	89.5 %



**Figure 17 :** Oxydation du BPA par le procédé  $UV_{\text{soltaire}}/TiO_2/Fe^{2+}$ : Effet de  $[Fe^{2+}]$  sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $[TiO_2] = 0.5\text{g.L}^{-1}$ ,  $V = 300\text{ml}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ )

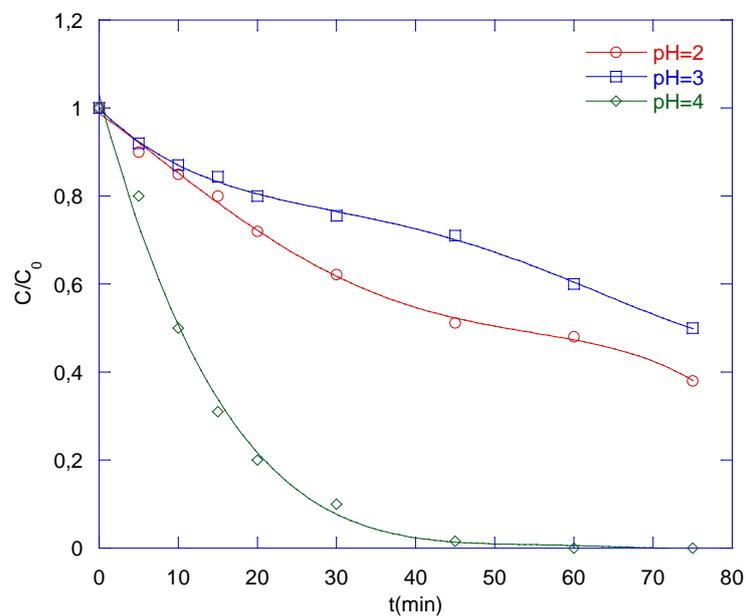
En examinant la figure (17) et le tableau (18), on peut dire que la meilleure valeur de  $[Fe^{2+}]$  est de  $10^{-4}$  M pour laquelle une dégradation totale du BPA a été atteinte.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

### III.6. UV<sub>Solaire</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### III.6.1. Effet du pH du milieu

Nous avons étudié l'effet de pH sur la dégradation du BPA en concentration initiale de 20mg.L<sup>-1</sup>, pour un rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[BPA]=15 et pour des concentrations fixes en [TiO<sub>2</sub>] et [Fe<sup>2+</sup>] de 0.5g.L<sup>-1</sup> et 10<sup>-4</sup>M respectivement, pendant une durée de traitement de 75min, les résultats sont regroupés dans la figure ci-dessous :



**Figure 18 : Oxydation du BPA par le procédé UV<sub>solaire</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Effet du pH sur la dégradation du BPA ([BPA]<sub>0</sub>= 20mg/L, [TiO<sub>2</sub>]=0.5g.L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>]=10<sup>-4</sup>M, R=15, V=300ml, T=23°C).**

D'après la figure ci-dessus, il est constaté qu'à pH=4, 100 % de BPA a été dégradé au bout de 60 minutes de traitement.

La faible dégradation obtenue à pH=2 et pH=3, est probablement due au faible taux de régénération du Fe(II) à ces valeurs de pH.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

### III.6.2 Effet de la concentration de $[\text{Fe}^{2+}]$

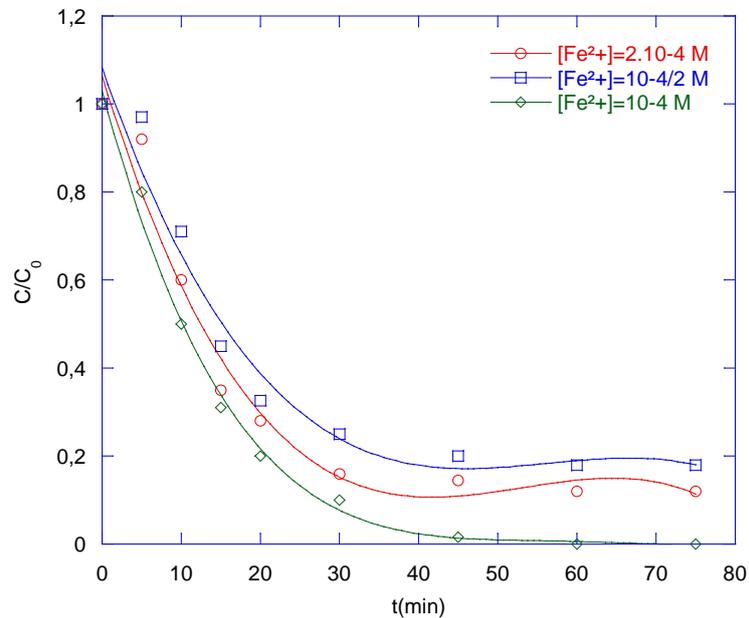
L'étude de l'effet de la concentration du fer ferreux sur la dégradation du BPA (20mg/L) par le procédé  $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  a été effectuée en fixant le pH à 4,  $[\text{TiO}_2]$  à  $0.5\text{g.L}^{-1}$ , le rapport  $R = [\text{BPA}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 15$ , et en faisant varier les concentrations de  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

Les rendements de dégradation sont présentés graphiquement sur la figure (19) et numériquement dans le tableau (19).

**Tableau 19.** Rendements de dégradation du BPA par le procédé  $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $[\text{Fe}^{2+}]$ .

$[\text{Fe}^{2+}]$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Rendement de dégradation
$10^{-4}/2$	82.0%
$10^{-4}$	100 % au bout de 60min
$2.10^{-4}$	88%

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

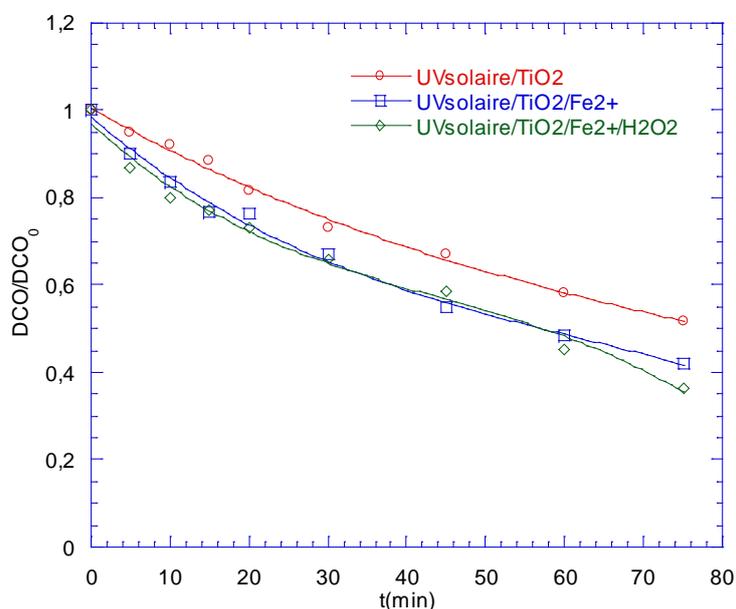


**Figure 19 : Oxydation du BPA par le procédé  $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$ : Effet du  $[Fe^{2+}]$  sur la dégradation du BPA ( $[BPA]_0=20mg/L$ ,  $[TiO_2]=0.5g.L^{-1}$ ,  $pH=4$ ,  $R=15$ ,  $V=300ml$ ,  $T=23^{\circ}C$ ).**

Les résultats représentés ci-dessus montrent que 100% de BPA a été dégradé à  $10^{-4}M$  de  $Fe^{2+}$  en 60 min de traitement.

Pour le taux d'élimination de la DCO, il a été remarqué que c'est le procédé  $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$  qui donne le meilleur pourcentage de dégradation comme le montre la figure suivante :

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 20 :** Taux d'abattement de DCO pour l'oxydation du BPA par  $UV_{solaire}/TiO_2$ ,  $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}$  et  $UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$

Une comparaison entre les différents procédés basés sur la photocatalyse hétérogène a été étudiée, les résultats sont résumés sur le tableau suivant :

**Tableau 20 :** Comparaison entre les différents procédés étudiés basée sur la photocatalyse hétérogène :

Photocatalyse basée sur les rayonnements de la lampe $UV_{254nm}$	% dégradation	Photocatalyse basé sur les rayonnements solaires	% dégradation
$UV_{254nm}/TiO_2$	86%	$UV_{solaire}/TiO_2$	88,8%
$UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}$	88,4%	$UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}$	100%
$UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$	98,3%	$UV_{solaire}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2$	100% (au bout de 60min de traitement)

Les résultats montrés sur le tableau ci-dessus confirment que la photo-catalyse basée sur les rayonnements solaires est plus efficace que celle en utilisant la lampe UV à 254nm.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

### III.7. Effet de sels sur la dégradation du Bisphénol A par le couplage UV<sub>254nm</sub>/TiO<sub>2</sub>

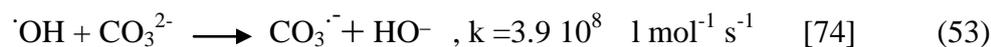
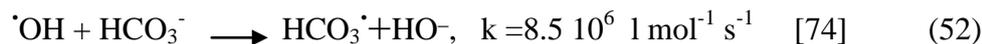
#### III.7.1 Effet du bicarbonate de sodium

Nous avons étudié l'effet de bicarbonate sur la dégradation du BPA pour un pH de 8.3 à différentes concentrations (0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 et 1g.L<sup>-1</sup>), et pour une concentration fixe en TiO<sub>2</sub> de 0.5g.L<sup>-1</sup> ainsi qu'un rapport fixe de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[BPA]=15 ,et pour une concentration initiale en BPA de 20 mg/L, les résultats obtenus apparaissent sur la figure ci-dessous . L'addition du bicarbonate de sodium, pour un pH environ 8 n'a pas un effet significatif sur la dégradation du BPA [74], ce résultat est similaire à celui trouvé par Christian Pétrier et al. [11] lorsqu'ils ont étudié l'effet de bicarbonate sur la dégradation de BPA par sono-chimie, où ils ont trouvé que l'addition de bicarbonate à une gamme de concentration en BPA de 12-500 mg/L, pour un pH de 8.3 n'a pas un effet significatif dans la vitesse de dégradation de BPA.

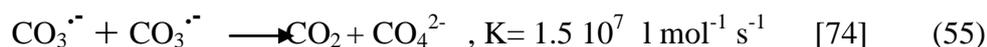
A des concentrations faibles de BPA, la combinaison des radicaux  $\cdot\text{OH}$  est la réaction dominante (réaction (51)) :



Le radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ) résulte de la réaction entre le radical hydroxyle et les carbonates ou bien les anions du bicarbonate (réaction (52 et 53)) :



A cause de la faible valeur de pKa , aucune protonation de  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  ne doit être observé dans la gamme de pH entre 0-10 (réaction (54)) :



## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

L'effet défavorable des bicarbonates à des concentrations élevées en BPA, revient au radical carbonate qui se forme à un rythme beaucoup plus lent en raison des différences de vitesse de réaction.

Durant notre étude, nous avons travaillé à  $\text{pH} = 8.3$ , le radical carbonate réagit principalement avec les formes non ioniques de BPA qui ne doit être déprotonées que à  $\text{pH}$  élevé :  $\text{pK}_{a1} = 9.6$  et  $\text{pK}_{a2} = 10.2$  [74].

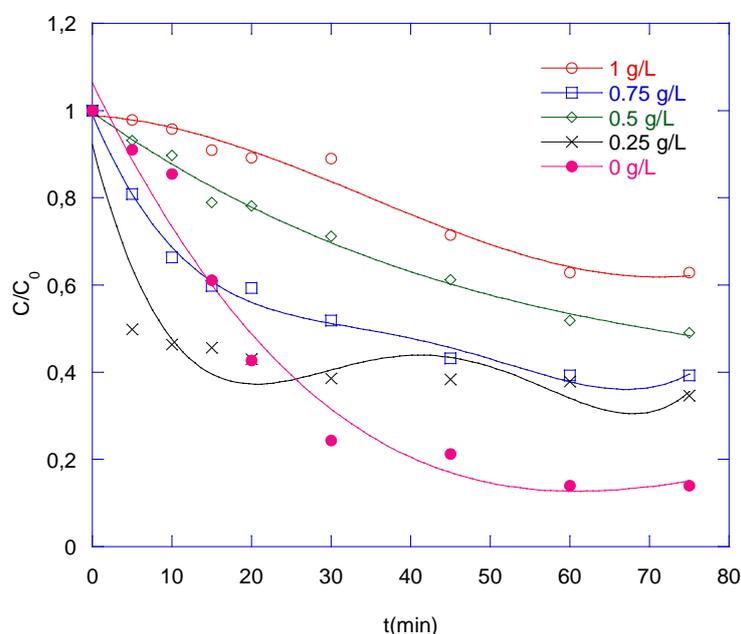


Figure 21 : Oxydation du BPA par couplage  $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ , Effet de Bicarbonates de Sodium ( $[\text{BPA}]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 8.3$ ,  $V = 300\text{ml}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

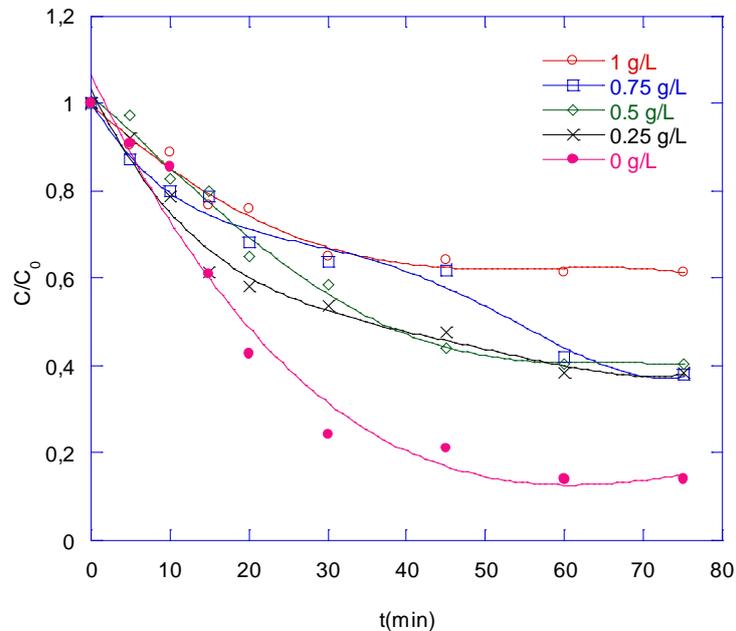
### III.7.2 Effet des sulfates de sodium

De la même façon, nous avons traité le BPA en présence de sulfate de sodium, pour des concentrations variant entre 0 et  $1\text{g.L}^{-1}$  pour  $20\text{mg.L}^{-1}$  du BPA, une concentration de  $\text{TiO}_2$  de  $0.5\text{g.L}^{-1}$  et un  $\text{pH}$  de 7.2.

D'après les résultats obtenus sur la figure qui suit nous pouvons dire que l'ajout des sulfates de sodium empêche la dégradation du BPA puisque nous n'avons pas remarqué une amélioration dans le rendement de dégradation de ce polluant par rapport au traitement en

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

absence des sulfates de sodium car les sulfates peuvent se comporter comme des pièges à radicaux hydroxyle et par la suite inhiber la dégradation du BPA .

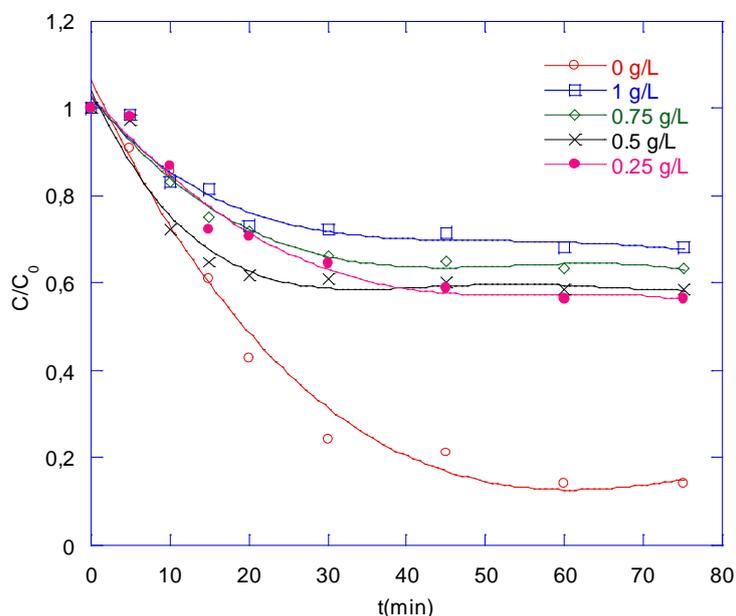


*Figure 22 : Oxydation du BPA par couplage  $UV_{254nm}/TiO_2$ , effet de sulfates de sodium ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ ,  $pH=7.2$ ,  $v=300ml$ ,  $T=25^\circ C$ )*

### III.7.3 Effet des chlorures

Pour une concentration fixe en BPA ( $20mg.L^{-1}$ ) et en  $TiO_2$  ( $0.5g.L^{-1}$ ), nous avons fait varier la concentration des chlorures de sodium entre 0 et  $1 g.L^{-1}$ .

Les résultats sont résumés dans la figure ci-dessous :



**Figure 23 : Oxydation du BPA par couplage  $UV_{254nm}/TiO_2$ , effet des chlorures de sodium ( $[BPA]_0 = 20mg/L$ ,  $pH$  du milieu,  $V=300ml$ ,  $T=25^\circ C$ )**

Il ressort de cette figure que l'ajout des chlorures de sodium inhibe la dégradation du BPA, puisque nous avons eu un taux de dégradation meilleur dans le cas du traitement du BPA en absence des chlorures de sodium.

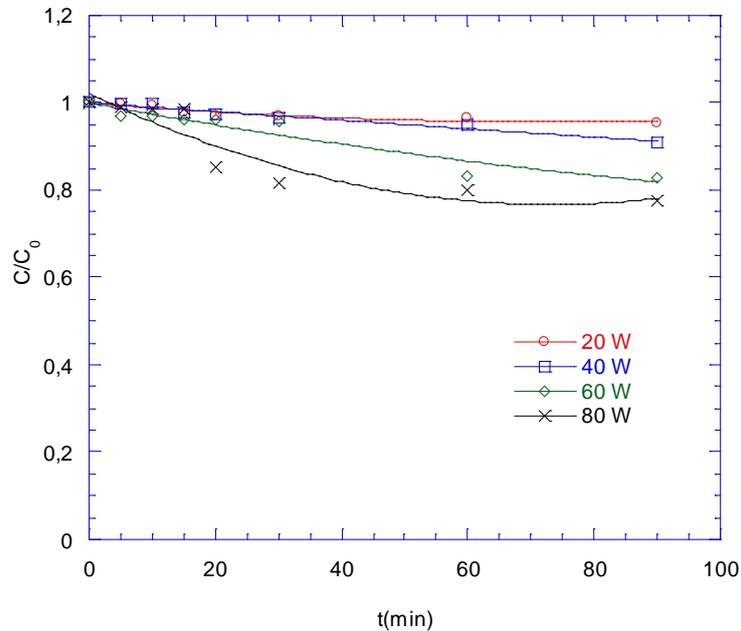
### IV. Dégradation du Bisphénol-A par Ultrasons

Afin d'étudier la dégradation du Bisphénol-A en présence des radiations ultrasonores, nous avons irradié la solution aqueuse du polluant de concentration de 20mg/L et un volume réactionnel de 300mL en appliquant des ondes ultrasonores de haute fréquence (500kHz).

#### IV.1 Effet de la puissance

Les paramètres les plus importants pour l'application de sonolyse sont la puissance et la fréquence. Dans cette étude, une fréquence de 500 kHz est fixe, et l'effet de quatre puissances différentes 10, 30, 50 et 80 W ont été étudiés sur la dégradation de 20 mg.L<sup>-1</sup> du BPA :

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 24 : Oxydation du BPA par US, effet de puissance ( $[BPA]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}$  du milieu, Fréquence=500kHz,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )**

Les Résultats montrent que la dégradation du BPA est très dépendante de la puissance appliquée. Un taux de dégradation plus élevé (environ 23%) a été atteint pour 80W de puissance appliquée, Cette Amélioration de la dégradation du BPA avec l'augmentation de puissance des ultrasons peut être expliquée par l'augmentation du nombre de bulles de cavitation actifs. Lorsque la puissance augmente, la transmission d'énergie ultrasonore dans le réacteur augmente. En raison de cette énergie le nombre de bulles de cavitation augmente, conduisant ainsi à une concentration plus élevée de radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans la solution aqueuse du polluant.

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

### IV.2 Dosage de peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$ et taux d'élimination de la DCO

La formation du peroxyde d'hydrogène augmente en fonction du temps d'irradiation. Sa production est inférieure à celle obtenue dans la solution irradiée en absence du polluant, ceci est dû à la réaction des radicaux hydroxyles avec le BPA, par conséquent il entre en compétition avec les réactions de combinaison des radicaux  $HO^\bullet$ . En l'absence de substrat, les radicaux hydroxyles se recombinaient facilement pour former le peroxyde d'hydrogène, ce qui explique la production maximale en absence de polluant.

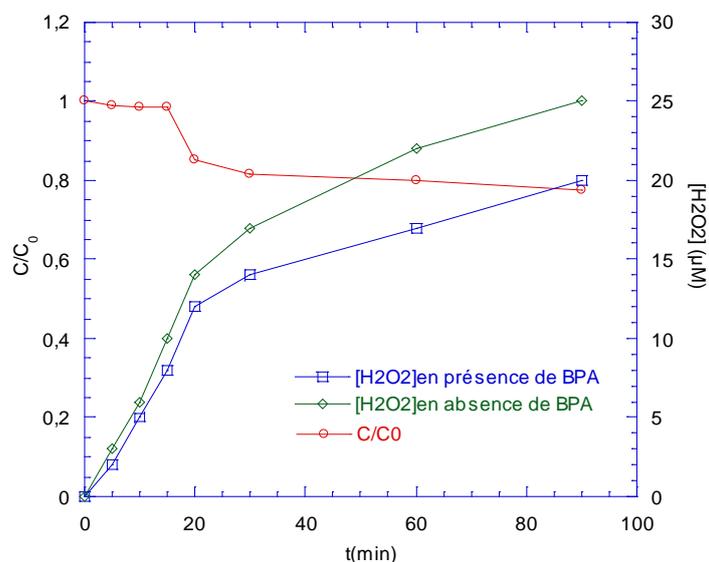
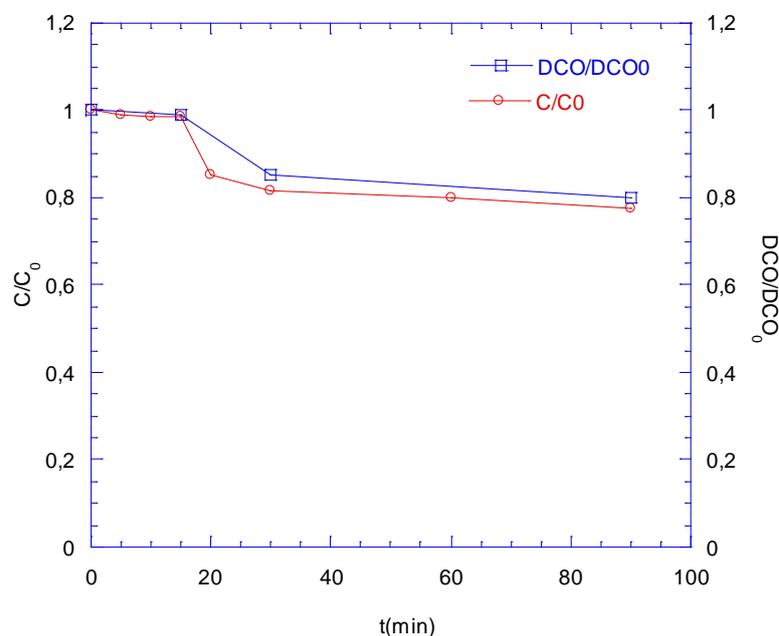


Figure 25 : Oxydation du BPA par US, formation de  $H_2O_2$  ( $[IBP]_0 = 20\text{mg/L}$ , pH du milieu, Fréquence=500kHz,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )

Pour 20mg/L de BPA et 300ml de volume réactionnel, 80W de puissance électrique, un pH de milieu, et une durée de sonolyse de 90min a conduit à un pourcentage d'élimination de DCO de 20% seulement pour la dégradation du Bisphénol-A comme le montre la figure ci-dessous :

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 26 : Oxydation du BPA par US, Abattement de DCO ( $[IBP]_0 = 20\text{mg/L}$ , pH du milieu, Fréquence=500kHz, V=300ml, T=25°C)**

### IV.3 Identification des produits intermédiaires du Bisphénol A par photolyse directe

L'analyse HPLC des solutions standards des sous-produits de dégradation du BPA a donné les temps de rétention présentés dans le tableau suivant :

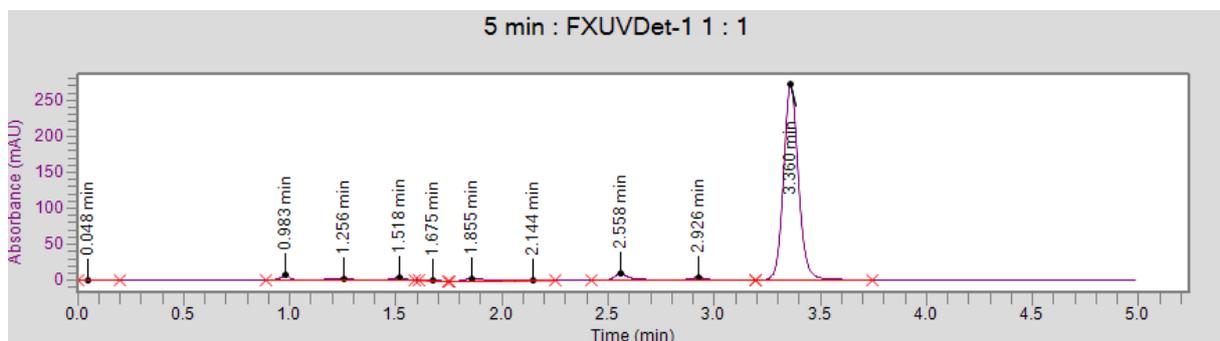
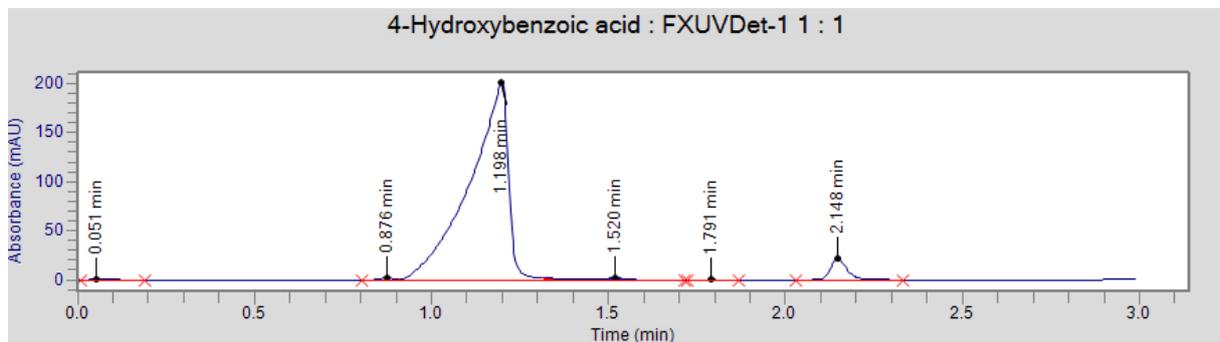
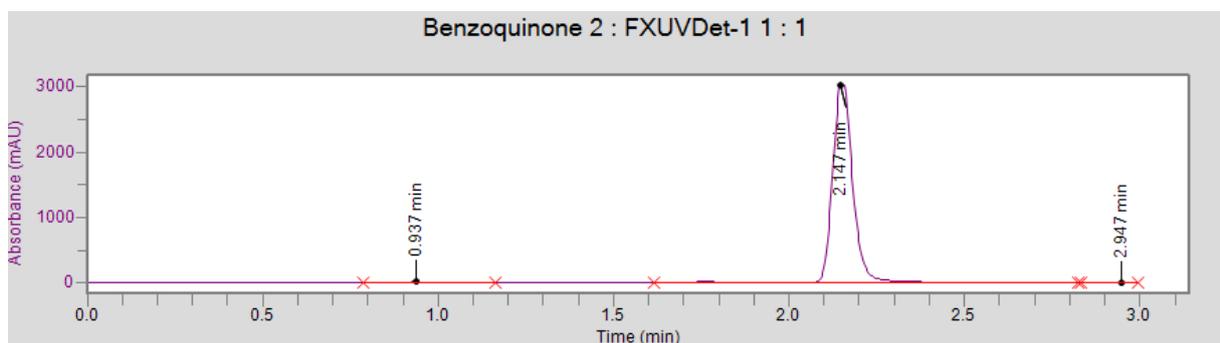
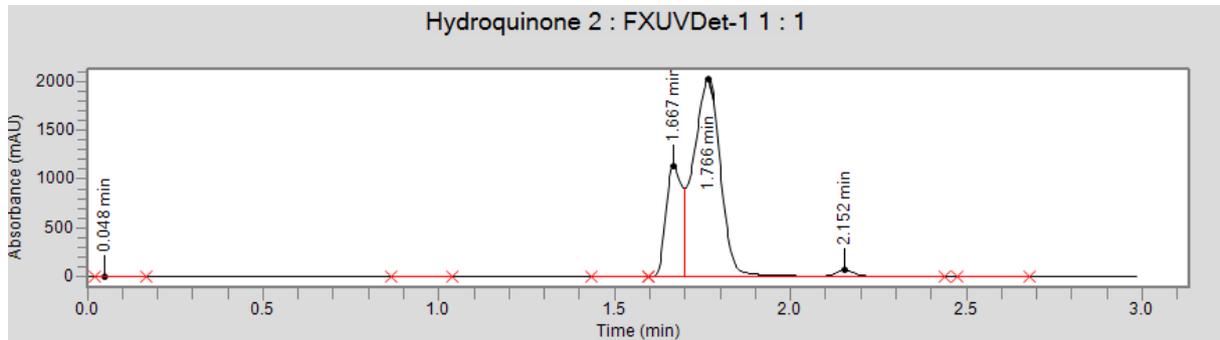
**Tableau 21. Sous-produits de dégradation du BPA par UV seul**

Sous-produits	Temps de rétention
Hydroquinone	1,766
Benzoquinone	2,147
Acide-4-Hydroxy.benzoïque	1,198

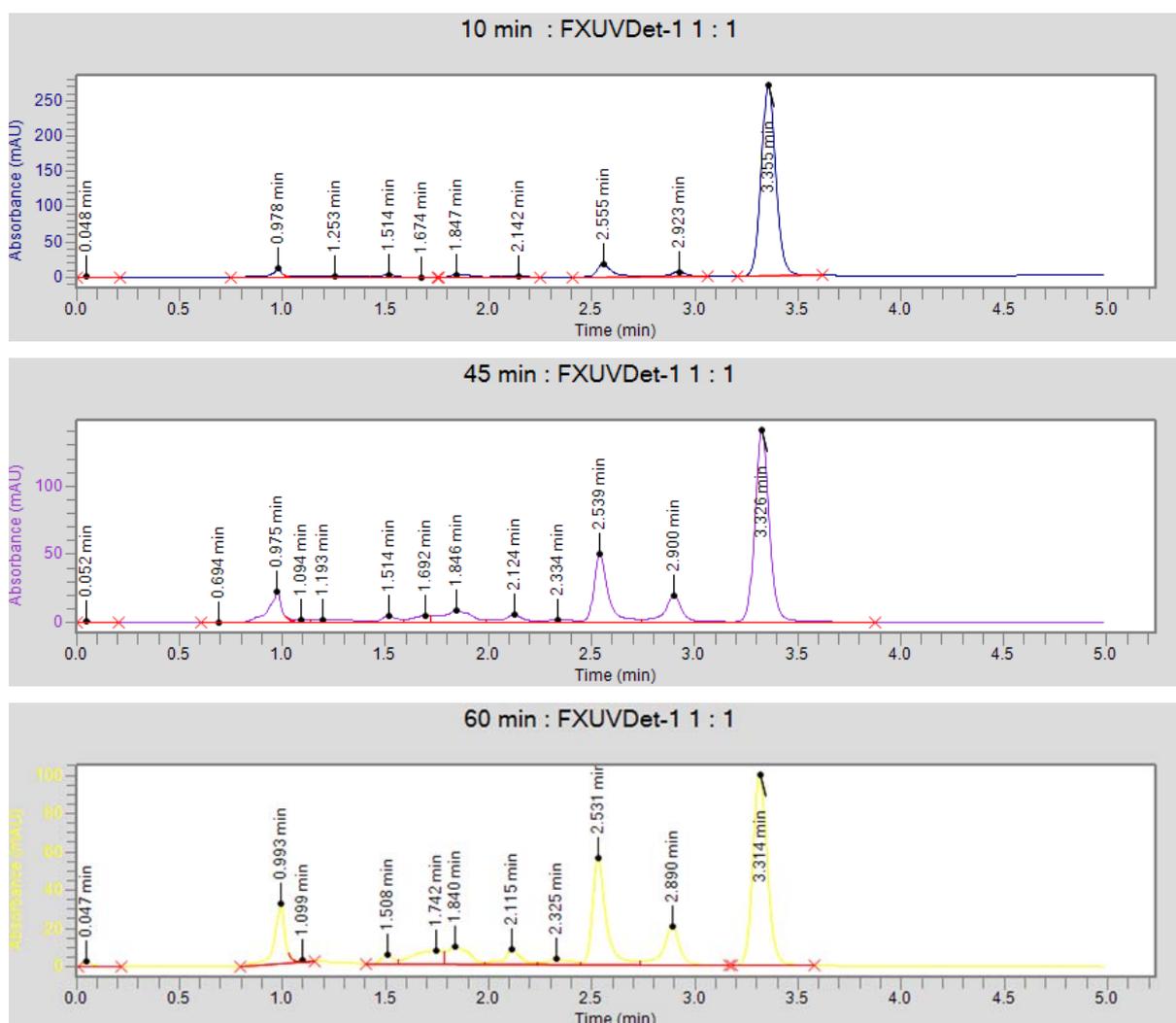
L'étude de dégradation du BPA par UV seul, analyse des échantillons par HPLC et par comparaison des temps de rétention, il a été détecté la présence de la benzoquinone à 5min et

# Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

10 min de traitement, acide-4-Hydroxy.benzoïque à 45min et aussi l'hydroquinone à 60 min de la photolyse du BPA.



## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée



*Figure 27 : Identification de quelques produits intermédiaires obtenus par photolyse directe du BPA*

### V. Conclusion

La qualité naturelle des eaux peut être altérée par l'activité humaine. La détérioration de la qualité de l'eau est due à la présence des sels minéraux en grandes quantités et/ou matières organiques qui doivent être réduits ou éliminés complètement.

En vue de remédier à ce problème les chercheurs ont pensé à des techniques de traitement des eaux tels que l'extraction, l'adsorption sur charbon actif, et les procédés d'oxydation avancée.

Cette partie du travail a eu pour but de contribuer à l'étude de la dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée. Tout le travail a été réalisé à une

## Chapitre III : Partie I : Dégradation du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée

---

température ambiante, nous sommes parvenus à tirer quelques points essentiels sur les POA tels que l'efficacité et les paramètres influençant chaque procédé.

Le procédé Fenton (système  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) montre que  $\text{pH} = 4$  est la valeur optimale de dégradation de BPA ce qui est en accord avec d'autres travaux réalisés précédemment.

Pour la photocatalyse hétérogène, le couplage  $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  est plus efficace que  $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$  qui est à son tour plus efficace que  $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$

L'étude de la dégradation du BPA en utilisant de la photocatalyse hétérogène en utilisant des UV naturelle (rayons solaires), montrent que :



L'effet de sel n'a pas donné un effet significatif sur la dégradation du BPA par le couplage  $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{TiO}_2$ .

L'étude de la dégradation du BPA par sonolyse directe donne environ 23% de dégradation du polluant et 20% de DCO pour une puissance de 80W.

*Partie II :*  
*Élimination de*  
*l'Ibuprofène par des*  
*procédés d'oxydation*  
*avancée*

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### I. Procédé Fenton : $[IBP]=20 \text{ mg/L}$ , $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$

#### I.1 Effet de pH

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité du métal libre dépend du pH du milieu.

Pour un rapport  $[H_2O_2] / [IBP]=13$  et à  $pH=4$ , un meilleur taux de dégradation a été remarqué.

La faible dégradation obtenue à  $pH=2$ , est probablement due au faible taux de régénération du  $Fe(II)$  à ce pH, comme le montre la figure suivante :

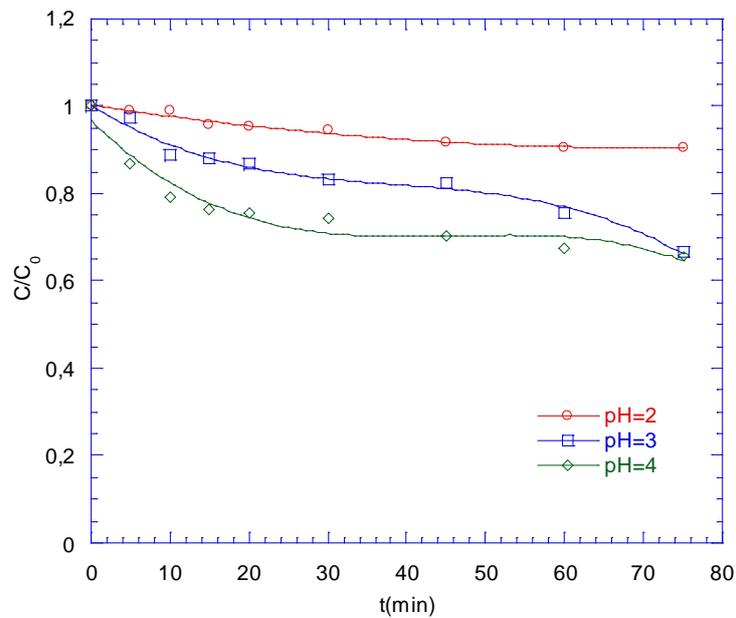


Figure 28 : Oxydation de IBP par le procédé Fenton : Effet du pH sur la dégradation du IBP ( $[IBP]_0=20 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$ ,  $v=300 \text{ ml}$ ,  $T=23^\circ \text{ C}$ )

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### I.2 Effet de la concentration de $\text{Fe}^{2+}$

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation de l'ibuprofène par le procédé Fenton a été effectuée en fixant le pH du milieu à 4, et en faisant varier les concentrations de Fe(II)

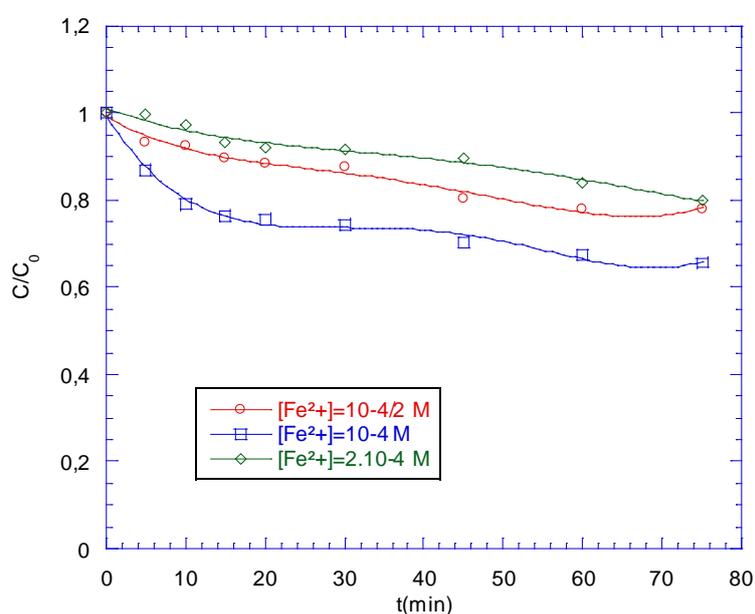


Figure 29 : Oxydation de l'IBP par le procédé Fenton : Effet de  $[\text{Fe}^{2+}]$  sur la dégradation du IBP ( $[\text{IBP}]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $v = 300\text{ml}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ )

Tableau 22. Rendements de dégradation de l'IBP par le procédé Fenton en fonction de  $[\text{Fe}^{2+}]$  :

$[\text{Fe}^{2+}]$ (M)	Rendement (%)
$2 \cdot 10^{-4}$	20%
$10^{-4}$	34,3%
$10^{-4}/2$	23%

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

Le tableau (22) résume pour chaque concentration de fer ferreux, les rendements de dégradation de l'IBP par le procédé Fenton. Nous pouvons dire que la concentration de fer ferreux nécessaire à la dégradation est  $10^{-4}$  M.

### II. Dégradation de l'Ibuprofène par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(Pour [IBP]=20 mg.L<sup>-1</sup>, pH milieu, T=25°C)

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité du couplage de l'UV<sub>254nm</sub> avec le peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de l'IBP.

#### II.1 Effet de Rapport

L'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans l'efficacité du procédé. Dans ce cas, nous avons fait varier le rapport R de 6.5 à 26 et en fixant le pH (pH du milieu) et la concentration du polluant (20 mg.L<sup>-1</sup>).

Les résultats sont consignés sur la figure suivante :

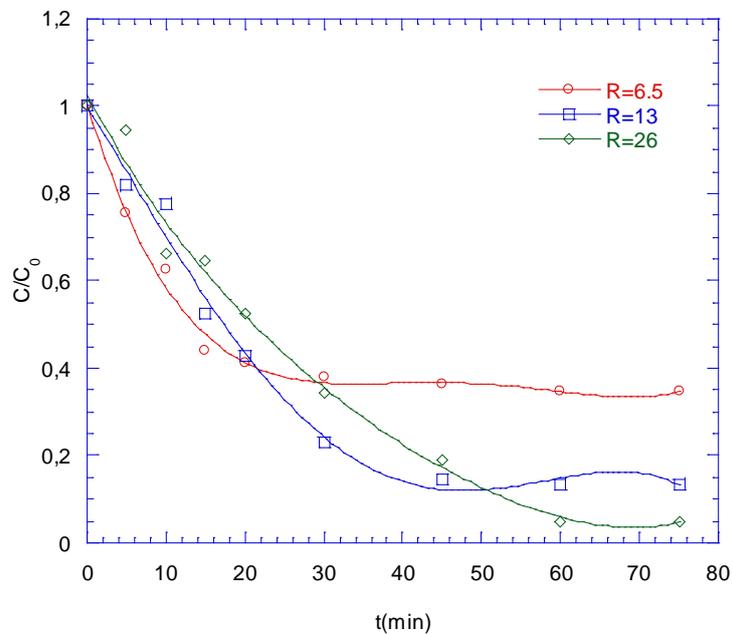


Figure 30 : Oxydation De l'IBP par couplage UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, effet du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[IBP] sur la dégradation du IBP ([IBP]<sub>0</sub> = 20mg/L , pHmilieu , V=300ml, T=23°C)

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

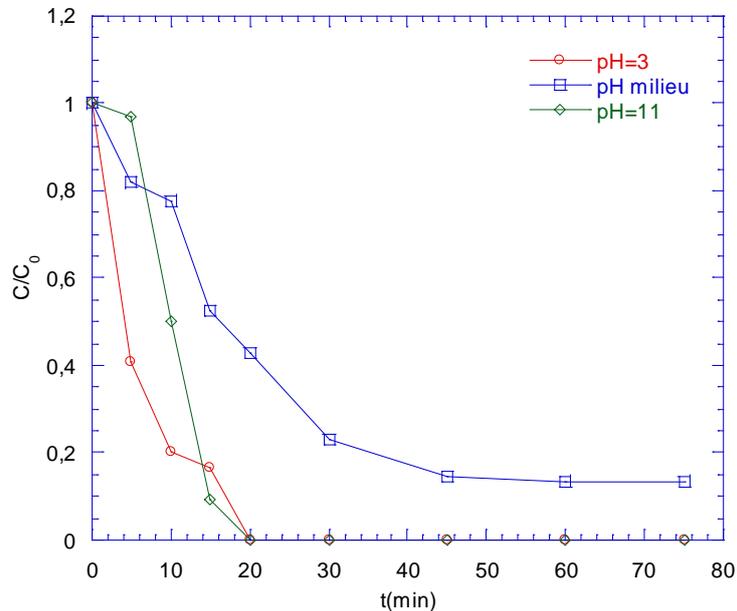
Les résultats obtenus montrent que la dégradation de l'ibuprofène augmente avec la concentration de  $H_2O_2$ , la faible dégradation à  $R=13$  et  $R=6.5$  revient à l'insuffisance de la quantité des  $\cdot OH$  nécessaires pour la dégradation du polluant.

### II.2 Effet de pH

Le pH joue un rôle important et complexe dans le système de couplage UV/ $H_2O_2$ . En effet, le pKa de  $H_2O_2$  est de 11,7 et à partir de pH 8,5-8,7, l'effet de la présence de  $HO_2^-$  est significatif. Il y a donc deux effets antagonistes :

- l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de  $HO_2^-$  ( $\sigma_{HO_2^-} = 240 M^{-1}.cm^{-1}$  et  $\epsilon_{H_2O_2} = 18,6 M^{-1}.cm^{-1}$ ), donc à l'augmentation de la production de radicaux  $\cdot OH$  ;
- la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique compte tenu de la compétition plus élevée de la réaction des radicaux  $\cdot OH$  avec  $HO_2^-$ , puisque la constante de vitesse du radical  $\cdot OH$  avec l'ion  $HO_2^-$  est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène.

Pour un rapport  $R = [H_2O_2] / [IBP] = 26$ , On constate une augmentation dans le taux de dégradation de l'IBP pour un pH acide jusqu'à la 20<sup>ème</sup> minutes, au-delà de cette valeur, un pH acide et un pH alcalin donne le même taux de dégradation.



**Figure 31 : Oxydation de l'IBP par couplage UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, effet de pH sur la dégradation de IBP ([IBP]<sub>0</sub> = 20mg/L, v=300ml, T=23°C)**

### III. Dégradation sono-chimique de l'IBP

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe).

L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et O<sup>•</sup>) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. Ainsi, les ultrasons peuvent s'appliquer à l'éradication des pathogènes et à l'élimination des composés responsables des odeurs malodorantes présents dans les boues d'épuration. L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels. En effet, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation,

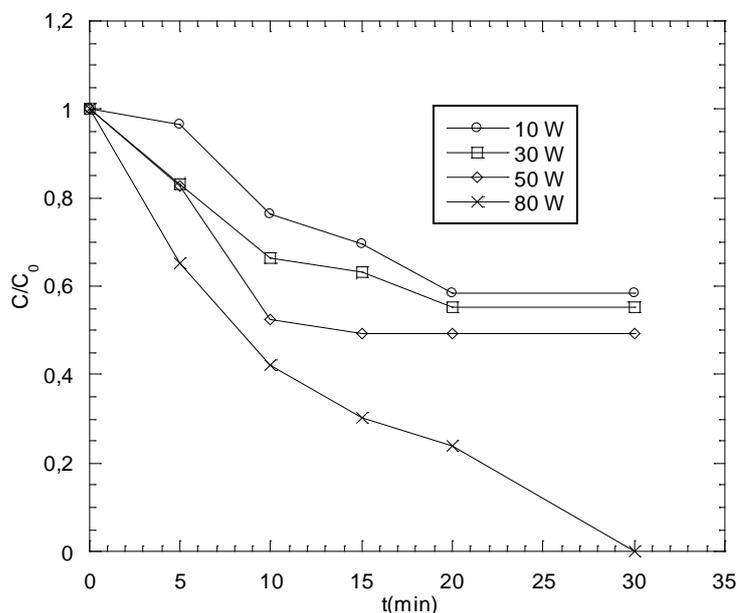
## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Les ultrasons peuvent avoir aussi dans l'eau des effets biocides induits par ces phénomènes de cavitation qui brisent les cellules bactériennes. Lorsqu'une bulle de cavitation s'effondre (implosion), cela entraîne une élévation locale de température de plusieurs milliers de degrés (2 000 à 5 000 °C) et une pression de plusieurs centaines d'atmosphère (500 atm). Dans ces conditions extrêmes, des radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution. Les bulles de cavitation agissent alors comme des microréacteurs. En effet, lors du phénomène de cavitation, la destruction/oxydation des polluants peut se faire de deux manières différentes, soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse. Les mécanismes contrôlant la destruction dépendent de la nature du polluant, mais aussi de l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sono-chimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences variant entre 16 kHz et 3 MHz.

### III.1 Effet de la puissance

Les paramètres les plus importants pour l'application de sonolyse sont la puissance et la fréquence. Dans cette étude, nous avons travaillé à une fréquence de 500 kHz. L'effet de quatre puissances différentes 10, 30, 50 et 80 W a été étudié sur la dégradation de 20 mg.L<sup>-1</sup> de l'IBP, 49,8% de la puissance est transmise au réacteur, tandis que le reste est perdu principalement sous forme de chaleur. La figure suivante illustre l'effet de la puissance acoustique appliquée sur la dégradation de l'IBP



**Figure 32 : Effet de la puissance appliquée pour la dégradation de IBP ( $[IBP] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5.2$ ,  $f = 500 \text{ kHz}$ )**

Les Résultats montrent que la dégradation de l'IBP est très dépendante de la puissance appliquée. Un taux initial plus élevé de dégradation a été atteint environ  $4,6 \mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  pour 80W de puissance appliquée, alors qu'il était de  $2,99 \mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  seulement pour 50W,  $1,92 \mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  pour 30W et  $1,65 \mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  pour 10W. Une dégradation plus élevée a été atteinte autour de 100% de dégradation de l'IBP à 30min de traitement pour 80W.

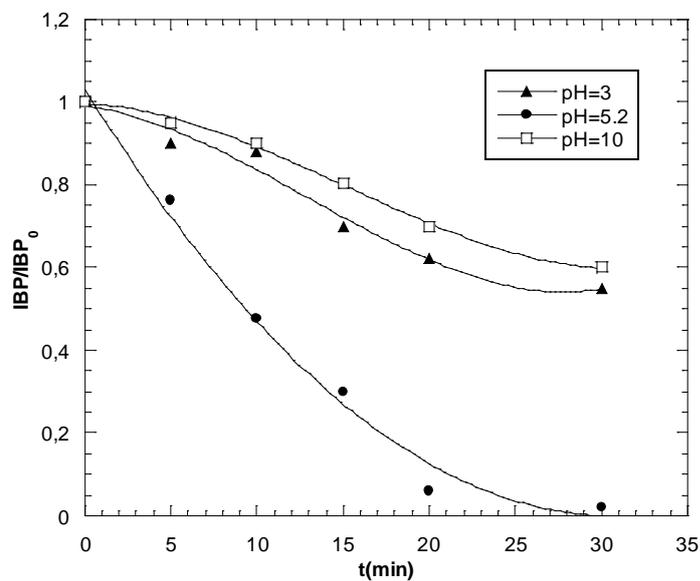
Une Amélioration de la dégradation de l'IBP avec l'augmentation de puissance des ultrasons peut être expliquée par l'augmentation du nombre de bulles de cavitation actifs. Lorsque la puissance augmente, la transmission d'énergie ultrasonore dans le réacteur augmente. En raison de cette énergie le nombre de bulles de cavitation augmente, conduisant à une concentration plus élevée de radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans la solution aqueuse de l'IBP

### III.2 Effet de pH

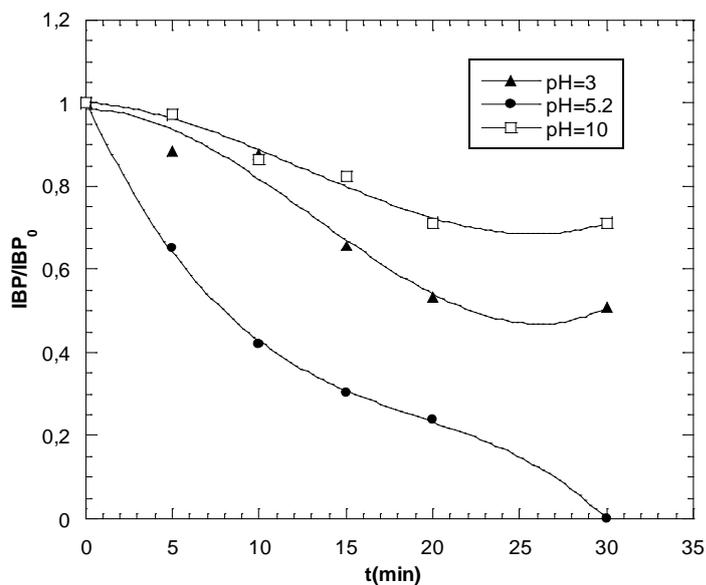
Le pH de la solution est un paramètre important à étudier sachant que l'IBP est un acide faible, avec une valeur de pKa de 4,9. Pour étudier l'action sonochimique et photolytique sur les différentes structures de l'IBP, à savoir les formes ioniques et neutres,

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

des expériences ont été effectuées à pH = 3, 5,2 et 1. Les résultats obtenus apparaissent sur la figure suivante :



a)



b)

Figure 33 : Effet de pH sur la dégradation de l'IBP ( $[IBP] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ , fréquence = 500 kHz,  $P = 80 \text{ W}$ , UV (254nm, 25W)), (a) Sonolyse, (b) Photolyse

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

**Tableau 23.** Effet de pH sur la vitesse initiale de la dégradation de l'IBP

pH	Vitesse initiale de dégradation de l'IBP par sonolyse ( $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	Vitesse initiale de dégradation de l'IBP par photolyse ( $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
3	2,97	2,10
5.2	4,6	2,88
10	1,64	0,82

Les résultats montrent que la vitesse de dégradation de l'IBP la plus basse a été observée à pH 10, tandis que la plus élevée est observée à pH 5,2. C'est à pH 3 que la dégradation est totale au bout de 30 minutes de traitement.

La vitesse de dégradation diminue à un pH de 10 car un plus grand nombre de  $\cdot\text{OH}$  se recombinaient à  $\text{H}_2\text{O}_2$  et ne pas interagir avec IBP et à un pH de 3, la faible valeur de vitesse de dégradation peut être expliquée par la réaction d'une partie de  $\cdot\text{OH}$  avec des ions sulfates provenant de l'acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) utilisé pour ajuster le pH pour former des radicaux sulfates  $\text{SO}_4\cdot^-$ .

### III.3 Effet de la concentration initiale de l'IBP

La figure (34) montre l'effet de la concentration de IBP sur le taux de dégradation sonochimique à 500 kHz et 80 W de puissance pour des concentrations initiales de 5, 10 et 20  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Les résultats montrent que la vitesse de dégradation augmente lorsque la concentration initiale augmente.

La vitesse de dégradation est de pseudo-premier ordre, équations (56), (57), (58)



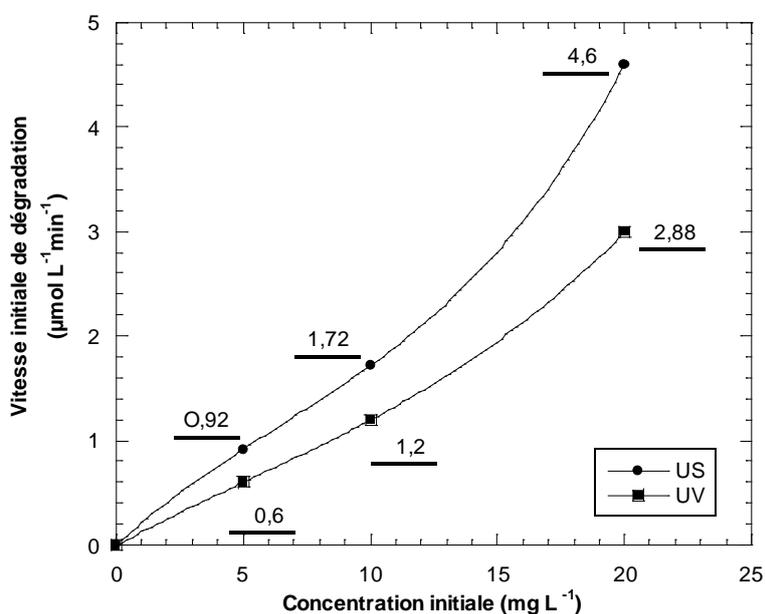


Figure 34: Vitesse initiale de dégradation de l'IBP par US et UV pour différentes concentration de l'IBP

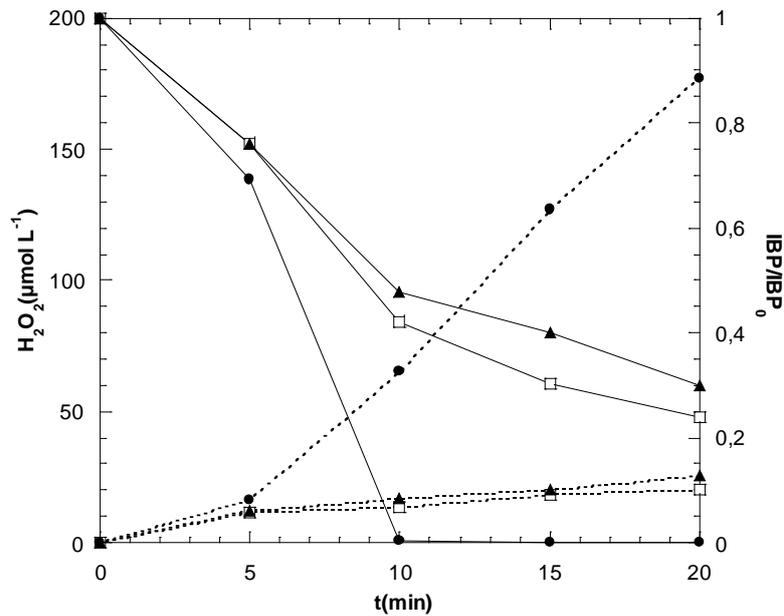
### III.4 Dégradation de l'IBP et formation du peroxyde d'hydrogène

La dégradation de l'IBP par photolyse seulement (UV «contrôle»), (US) seul, et une combinaison des deux procédés (UV + US) a eu lieu dans les conditions expérimentales suivantes:  $[IBP] = 20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,2$ ,  $V = 300\text{ ml}$ . Les résultats des différentes expériences sont présentés sur la Figure 35. Cette figure montre la formation de peroxyde d'hydrogène. Pour le traitement photolytique, la dégradation totale de l'IBP a été obtenue au bout de 60 min. Pour les systèmes soumis à des ultrasons, IBP a été totalement éliminé après 30 min de réaction. Lorsque les ultrasons et UV ont été combinés, une amélioration significative de la dégradation de l'IBP a été observée: 99,65% au bout de 10 minutes de traitement, comme il est indiqué sur la figure (35) La sonophotolyse augmente considérablement la vitesse de dégradation de l'IBP. La synergie (S) (Eq. (59)) a été calculée à partir des taux de sonolyse R (US) photolyse R (UV) de dégradation et sonophotolyse R (US + UV). Les taux de dégradation obtenus pour US, UV et US + UV étaient 0,28; 0,45 et 1,02 respectivement

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

$$S = (R(US + UV)) / (R(US) + R(UV)) \quad (59)$$

Il a été déduit sur la base de la valeur de l'indice de synergie ( $S= 1,40$ ) que la combinaison de sonolyse et la photolyse seulement conduit à un léger effet synergique. En outre, la formation de peroxyde d'hydrogène a été observée au cours des premières minutes de l'expérience avec les différents traitements.



**Figure 35 : dégradation de l'IBP et dosage de peroxyde d'hydrogène**

Il est à noter que, pendant les cinq premières minutes d'expériences, les concentrations de peroxyde d'hydrogène étaient très similaires quel que soit le traitement. Ensuite, la vitesse de formation de peroxyde d'hydrogène dans le processus photo-sonolyse était de  $0,04 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{min}^{-1}$  (Figure 35), alors que pour US seul le taux était de seulement  $0,014 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{min}^{-1}$  et  $0,0016 \mu\text{mol.L}^{-1} \text{min}^{-1}$  pour la photolyse seule. Après l'élimination du polluant, une diminution de la formation de peroxyde d'hydrogène a été observée.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### III.5 Dosimétrie de Frick

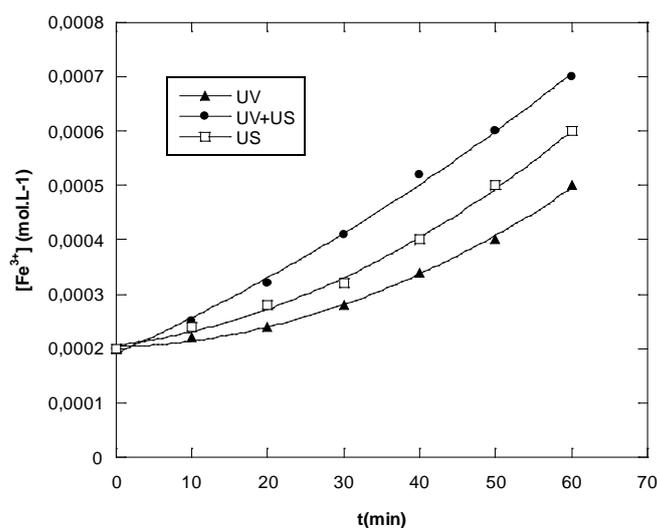
Le tableau ci-dessous montre l'évolution du G ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pour chaque procédé étudié:

**Tableau 24.** L'évolution du G ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pour chaque procédé étudié:

	G( $\text{Fe}^{3+}$ ) (mol/j)
UV	$3.30 \cdot 10^{-6}$
US	$1.10 \cdot 10^{-5}$
UV+US	$1.64 \cdot 10^{-5}$

La quantité des radicaux formés est plus grande pour le couplage (UV+US) (Figure 36).

Dans notre étude nous avons travaillé à une puissance électrique de 80 W ( $P_{\text{cal}} = 49.8 \text{ W}$ ).



**Figure 36 :** Développement de la quantité de  $[\text{Fe}^{3+}]$  formée pour chaque procédé étudié

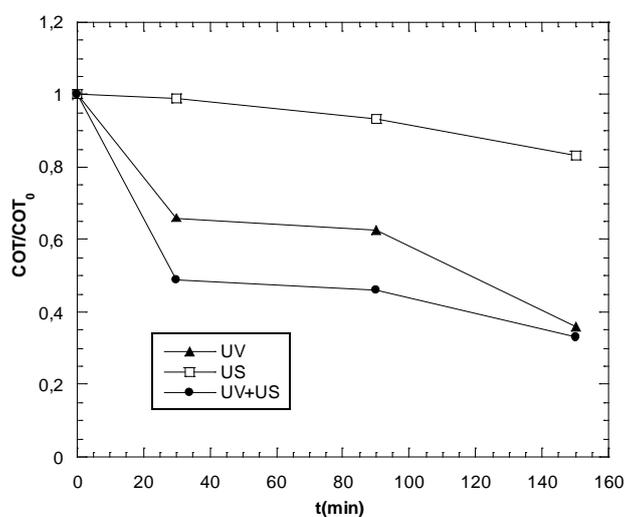
## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### III.6 Minéralisation de l'Ibuprofène

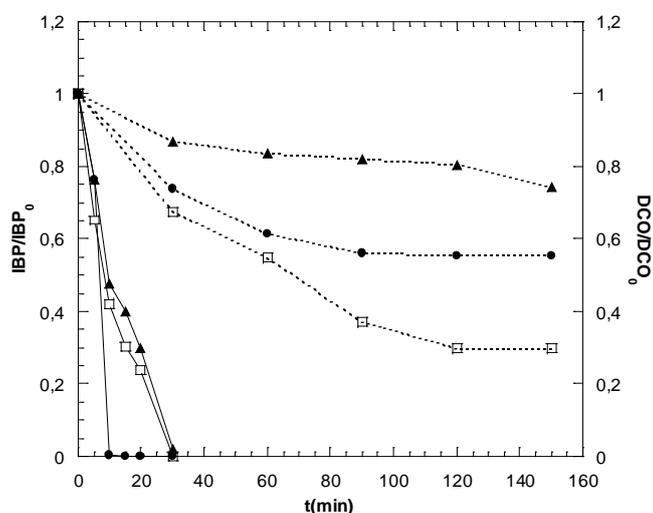
Il a été largement rapporté que certains produits intermédiaires de dégradation sont plus toxiques et cancérigènes que les molécules mères [74, 75]. Par conséquent, la dégradation complète des polluants doit être garantie avant de les rejeter dans l'écosystème. Une comparaison de carbone organique total (COT) a été réalisée à partir des expériences étudiées dans des conditions identiques,  $[IBP] = 20\text{mg.L}^{-1}$  et pH de 5,2, pour sonolyse (US), photolyse(UV) et sono-photolyse (UV / US), les résultats obtenus sont présentés sur la Figure (37)

Sur la base des valeurs de COT, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

UV / US : une élimination de COT (67% de 150 min), US seul (16,8% en 150 minutes) et la photolyse UV (63,8% en 150 minutes).



**Figure 37 : Carbone organique total pour les procédés US, UV et (UV+US) ( $[IBP] = 20\text{mg.L}^{-1}$ ,  $p=80\text{W}$ , UV : 254nm (25W)  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $f=500\text{kHz}$ )**



**Figure 38: Demande chimique en Oxygène et dégradation de l'IBP pendant 150min de traitement pour les procédés US, UV et UV+US (pH=5.2, 20mg.L<sup>-1</sup>, Pc=49.8 W and 500kHz, UV (25W and 254nm)),  
(▲ ) US, (□ ) UV, (● ) UV+US**

Un taux d'abatement plus élevé de la DCO de 70,2% a été remarqué pour la photolyse par rapport à la sonolyse(27%) et le couplage (UV+US) (44%).

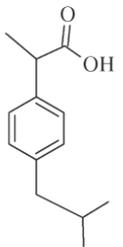
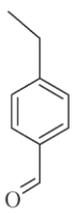
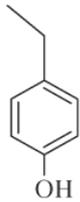
### III.7 Identification des sous-produits formés

Afin d'identifier les sous-produits de la réaction de dégradation IBP, les échantillons prélevés à différents intervalles de temps ont été analysés par HPLC. Les résultats indiquent que la dégradation de l'IBP par sonolyse conduit à la formation d'un certain nombre de produits intermédiaires, dont nous avons pu identifier quatre composés (tableau 25)

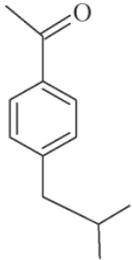
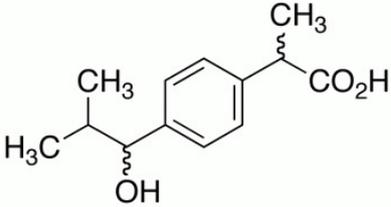
## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

Pour une dégradation sono-chimique de 20mg/ de concentration initiale en IBP, une puissance de 80W et une fréquence de 500kHz, nous avons pu détecter par HPLC (phase mobile : Acétonitrile/Eau : 65/35) et par comparaison avec les temps de rétention des solutions standards des composés présentés sur le tableau suivant avec les différents temps de rétention:

**Tableau 25.** Identification de quelques produits intermédiaires:

	Products	Retention time
	 Ibuprofen	15,597
1	 4-ethylbenzaldehyde	8,137
2	 4-ethyl phenol	5,767

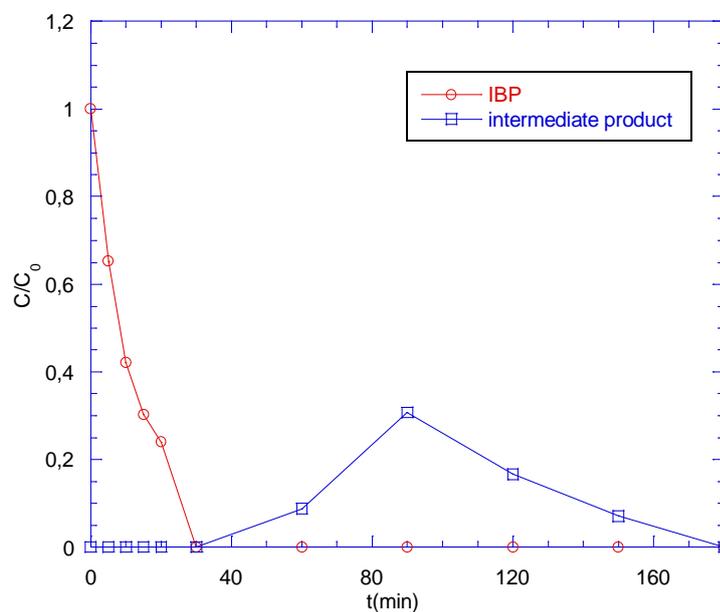
## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

3	 <p>4-isobutylacetophenone</p>	2,110
4	 <p>1-hydroxy Ibuprofen</p>	3,190

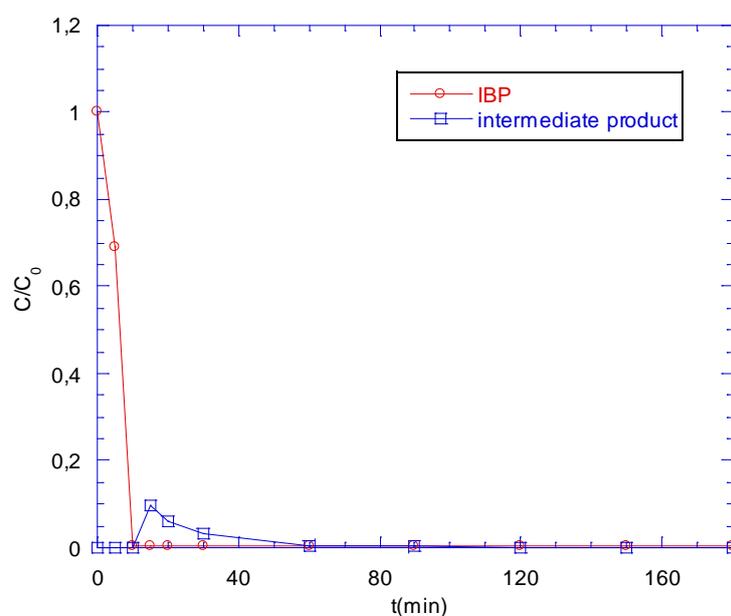
Nous avons trouvé aussi que la dégradation de l'IBP par les procédés US et UV/US conduit à la formation d'autres produits intermédiaires que nous n'avons pas pu les identifier.

Par sonolyse et sonophotolyse nous avons remarqué l'apparition des nouveaux produits qui se forment après la dégradation de l'Ibuprofène jusqu'à ce qu'ils atteignent leur maximum, au-delà de cette valeur, on remarque qu'ils commencent à se dégrader avec le temps comme le montre les figures ci-dessous.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 39 : Sonolyse de l'IBP (formation des produits intermédiaires)**  
( $[IBP]=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$  fréquence=500kHz, puissance=80W)



**Figure 40 : Sonophotolyse de l'IBP (formation des produits intermédiaires)**  
( $[IBP]=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ , fréquence=500kHz, puissance=80W)

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

**Tableau 26.** DCO de chaque composé intermédiaire :

<b>20 mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>IBP</b>	<b>4- Ethylbenzal dehyde</b>	<b>4- Ethylphenol</b>	<b>1- Hydroxyibu profen</b>	<b>4- Isobutylacet ophenone</b>
<b>DCO(exp)</b>	<b>48.5</b>	<b>31</b>	<b>39</b>	<b>22</b>	<b>16</b>
<b>DCO(th)</b>	<b>54.29</b>	<b>52.53</b>	<b>52.45</b>	<b>46.12</b>	<b>56.36</b>

**Tableau 27.** Evolution des produits de dégradation de l'IBP :

	<b>0 min</b>	<b>30 min</b>	<b>60 min</b>	<b>90 min</b>	<b>120min</b>
[IBP](mg.L <sup>-1</sup> )	20	0	0	0	0
[C 1](mg.L <sup>-1</sup> )	0	15.98	5.75	3.24	1.05
[C 2](mg.L <sup>-1</sup> )	0	0	0	0	0.29
[C 3](mg.L <sup>-1</sup> )	0	1.72	1.15	1.01	0.99

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

[C 4](mg.L <sup>-1</sup> )	0	5.50	0.18	0.16	0
DCO(mg.L <sup>-1</sup> )	48.5	32.8	26.5	18	14.5
IBP DCO(mg.L <sup>-1</sup> )	48.5	0	0	0	0
4Ethylbenzaldehyde DCO(mg.L <sup>-1</sup> )	0	24.76	8.91	5.02	1.62
4-Ethylphenol DCO(mg.L <sup>-1</sup> )	0	0	0	0	0.56
1-Hydroxyibuprofen DCO(mg.L <sup>-1</sup> )	0	6.05	0.19	0.17	0
4-Isobutylacetophenone DCO(mg.L <sup>-1</sup> )	0	1.37	0.92	0.80	0.79
Autres DCO (mg.L <sup>-1</sup> )	0	0.62	16.48	12.01	11.53

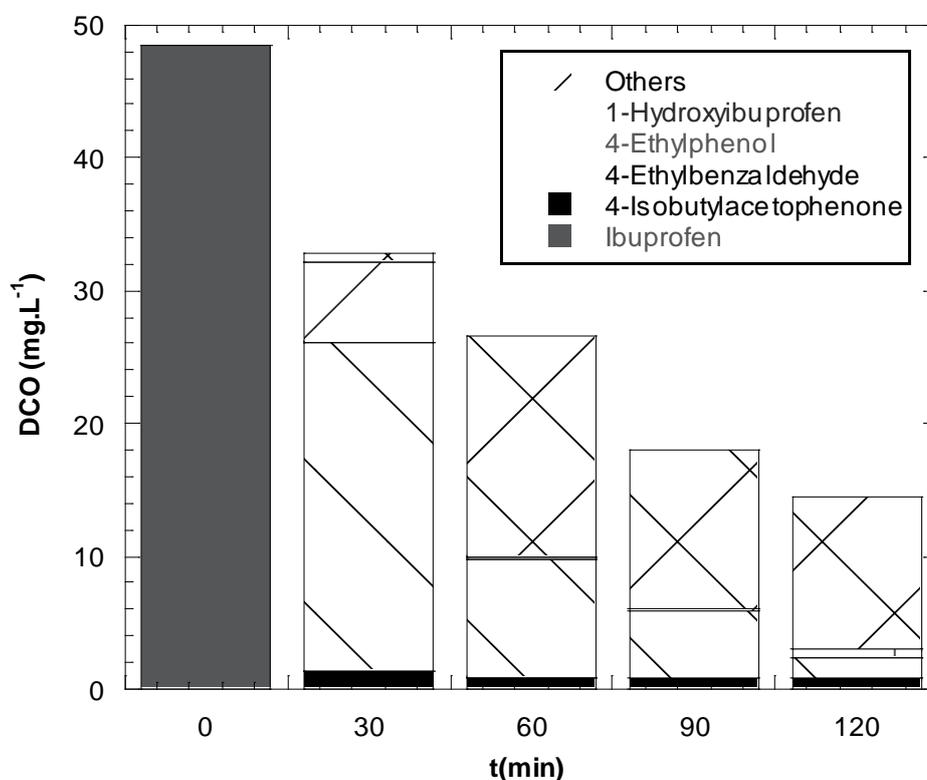


Figure 41 : Demande Chimique en Oxygène de l'IBP et les produits intermédiaires du traitement par sonolyse ( $pH=5.2$ ,  $20mg.L^{-1}$ ,  $P_c=49.8 W$  and  $500kHz$ )

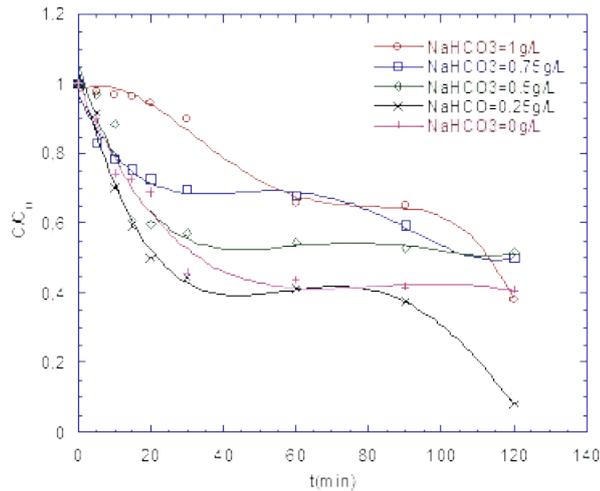
### III.8 Effet de sels sur la dégradation de l'IBP par Ultrasons

#### a. Effet des bicarbonates

Nous avons étudié l'effet de bicarbonates sur la dégradation de l'IBP par US seul, pour un rapport fixe de  $[H_2O_2]/[IBP]=13$ , et pour une concentration initiale en IBP de 20 mg/L, les résultats obtenus apparaissent sur la figure ci-dessous. L'addition du bicarbonate de sodium, pour un pH environ 8 n'a pas un effet significatif sur la dégradation d'une concentration initiale de 20 mg/L en IBP [74], ce résultat est similaire à celui trouvé par Christian Pétrier et

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

al. [74]. L'effet défavorable des bicarbonates de sodium à des concentrations élevées en IBP, revient au radical carbonate qui se forme à un rythme beaucoup plus lent en raison des différences de vitesse de réaction.

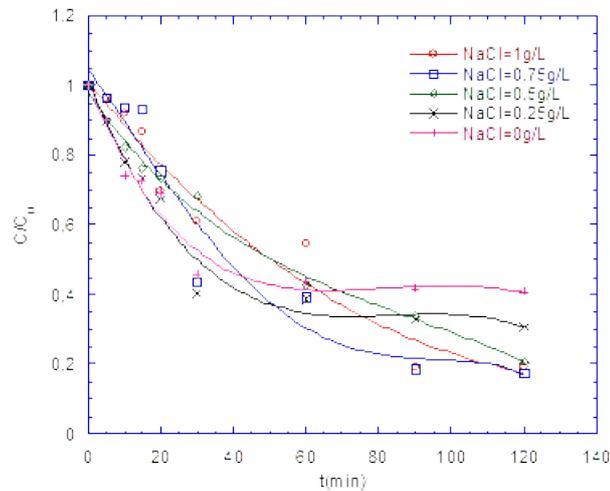


**Figure 42 : Effet de concentration des bicarbonates sur la dégradation de IBP par US ( $[IBP]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $pH_{milieu}$ ,  $f=500\text{kHz}$ ,  $p=80\text{W}$ ,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )**

### b. Effet des Chlorures

Nous avons étudié l'effet de chlorures sur la dégradation de l'IBP pour un rapport fixe de  $[H_2O_2]/[IBP]=13$ , et pour une concentration initiale en IBP de 20mg/L, les courbes de la figure suivante montrent une augmentation de la dégradation de l'IBP par rapport à la dégradation en absence des chlorures, car ce qui peut être expliqué par l'activation des radicaux hydroxyles par les chlorures, et par la suite provoquent l'augmentation de la dégradation de l'Ibuprofène

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée



**Figure 43 : Effet de concentration des Chlorures sur la dégradation de IBP par US**  
( $[IBP]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $pH_{\text{milieu}}$ ,  $F=500\text{kHz}$ ,  $p=80\text{W}$ ,  $V=300\text{mL}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )

### c. Effet des sulfates

Nous avons étudié l'effet des sulfates sur la dégradation de l'IBP, pour un rapport fixe de  $[H_2O_2]/[IBP]=13$ , et pour une concentration initiale en IBP de 20mg/L, les courbes de la figure qui suit montrent que l'ajout des sulfates provoque une augmentation de la dégradation de l'IBP par rapport au traitement en absence de sulfates, on remarque aussi que le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la quantité des sulfates, cela est peut être expliqué par la formation des radicaux sulfates qui se comportent comme des pièges à radicaux hydroxyles ce qui diminue la dégradation du polluant .

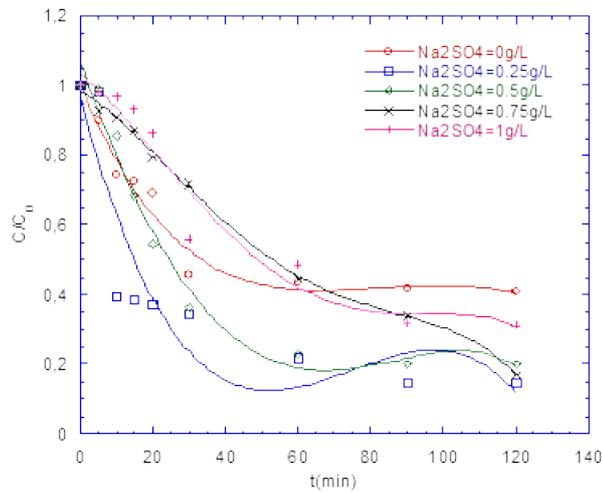


Figure 44 : Effet des concentrations des sulfates sur la dégradation de IBP par US ( $[IBP]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $pH_{milieu}$ ,  $F=500\text{kHz}$ ,  $p=80\text{W}$ ,  $V=300\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )

#### IV. Dégradation photo-catalytique de l'Ibuprofène par (UV/ $H_2O_2$ / $Fe^{+3}$ )

Ce procédé a été développé afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton chimique par catalyse photochimique. En effet, la régénération photo-catalytique d'ions ferreux par photo-réduction d'ions ferriques (produits par la réaction de Fenton) permet de catalyser le procédé. A pH optimal de 3, les ions ferriques se trouvent sous forme  $Fe(OH)^{2+}$ , la spéciation de fer qui absorbe le mieux l'irradiation UV dans la gamme de 300-400 nm.

Cette opération permet aussi d'utiliser une faible quantité d'ions ferreux (catalyseur) et de produire des radicaux  $\cdot OH$  supplémentaires (équations 60 et 61):



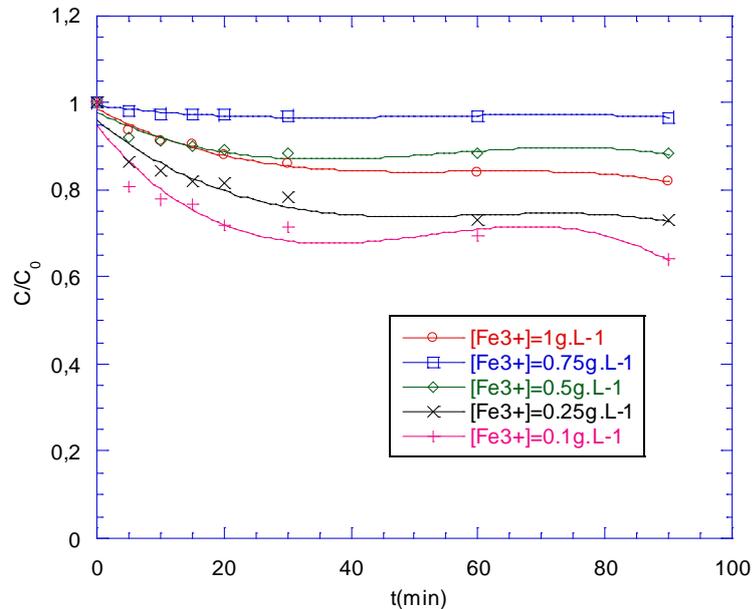
##### IV.1 Dégradation de l'IBP par $Fe^{3+}/H_2O_2$

###### IV.1.1 Influence de la concentration de $Fe^{3+}$ en fixant la concentration de $H_2O_2$

Afin d'évaluer l'effet de la concentration d'ions ferriques (catalyseur), sur la dégradation de l'ibuprofène au cours du procédé Fenton, des solutions polluées synthétiquement par  $20\text{mg.L}^{-1}$  d'ibuprofène ont été soumises à la photolyse pour une durée de

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

90 minutes. Ces expériences ont été menées avec un rapport fixe R ( $[H_2O_2]/[IBP]$ )=13 et  $pH=3$ , en variant la concentration de  $Fe^{3+}$  de 0,1 à  $1g.L^{-1}$ .



**Figure 45 : Oxydation de IBP par  $Fe^{3+} / H_2O_2$  : Effet de  $[Fe^{3+}]$  sur la dégradation de IBP ( $[IBP]_0 = 20mg/L$ ,  $pH = 3$ ,  $v=300ml$ ,  $T=23^{\circ}C$ ),**

La figure (45) montre que pour une concentration de  $H_2O_2$  donnée, une augmentation de la concentration d'ions ferriques conduit à la perte d'efficacité du procédé à cause de la réaction parasite suivante qui devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la concentration du  $Fe^{3+}$  (62):



Ainsi, lorsque  $[H_2O_2] / [IBP]=13$  la valeur optimale de la concentration de  $Fe^{3+}$  correspond à  $0,1 g.L^{-1}$ .

### IV.1.2 Influence de pH

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. Ceci est dû à la spéciation du fer, car la disponibilité du métal libre

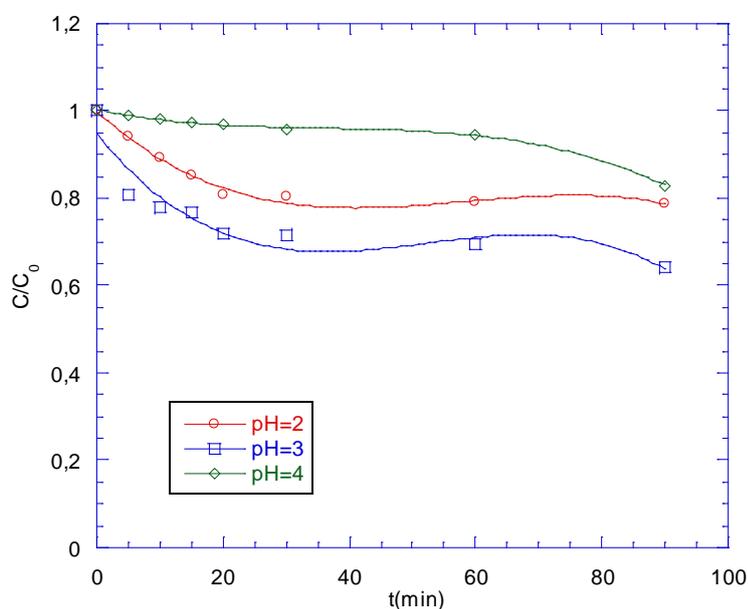
## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

dépend du pH du milieu. On constate que pour un rapport  $[H_2O_2] / [IBP]=13$  et une concentration de  $Fe^{3+}$  de  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  nous avons eu un meilleur rendement de dégradation.

La faible dégradation obtenue à  $pH=2$  et  $pH=4$ , probablement due au faible taux de régénération du  $Fe(II)$  à ce  $pH$ , le tableau ci-dessous résume les résultats de dégradation obtenus en faisant varier le  $pH$  :

**Tableau 28.** Effet du  $pH$  sur le rendement de dégradation obtenu lors de l'oxydation de l'IBP par le peroxyde d'hydrogène.

	pH=2	pH=3	pH=4
<b>Rendement de dégradation</b>	<b>20%</b>	<b>36%</b>	<b>16%</b>



**Figure 46 :** Oxydation de l'IBP par  $Fe^{3+} / H_2O_2$  : Effet de  $pH$  sur la dégradation de IBP ( $[IBP]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe^{3+}] = 0.1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $V = 300 \text{ ml}$ ,  $T = 23^\circ \text{C}$ ),

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### IV.1.3 Influence de la concentration de $H_2O_2$ en fixant la concentration de $Fe^{+3}$

Dans le but d'établir l'effet de la concentration de  $H_2O_2$  dans ce procédé, une série d'expériences a été réalisée avec une solution de  $20mg.L^{-1}$  d'ibuprofène.

La concentration du catalyseur a été fixée à la valeur de  $0.1g.L^{-1}$  (valeur optimale déterminée pour un  $pH=3$ ). Des rapports  $[H_2O_2]/[IBP]$  varient entre 6,5, 13 et 26 respectivement ont été étudiés, les résultats sur la figure suivante montre que  $R=13$  est le rapport optimal pour la dégradation de l'IBP:

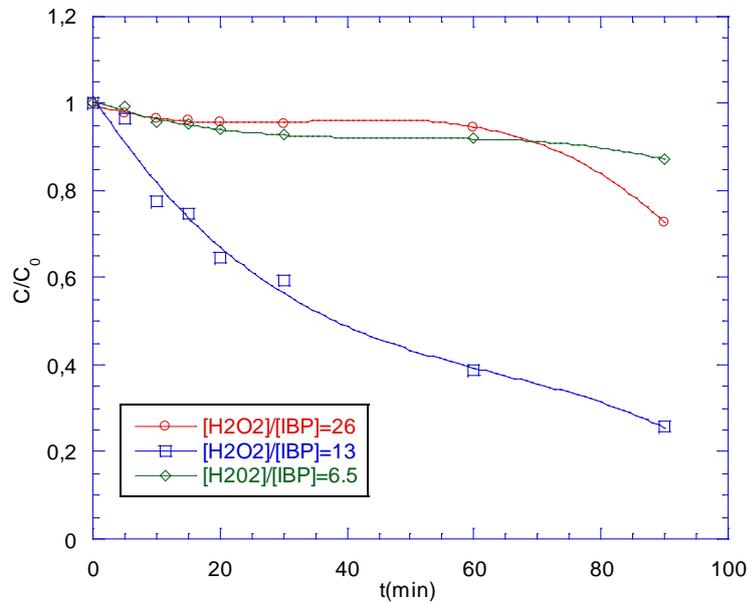


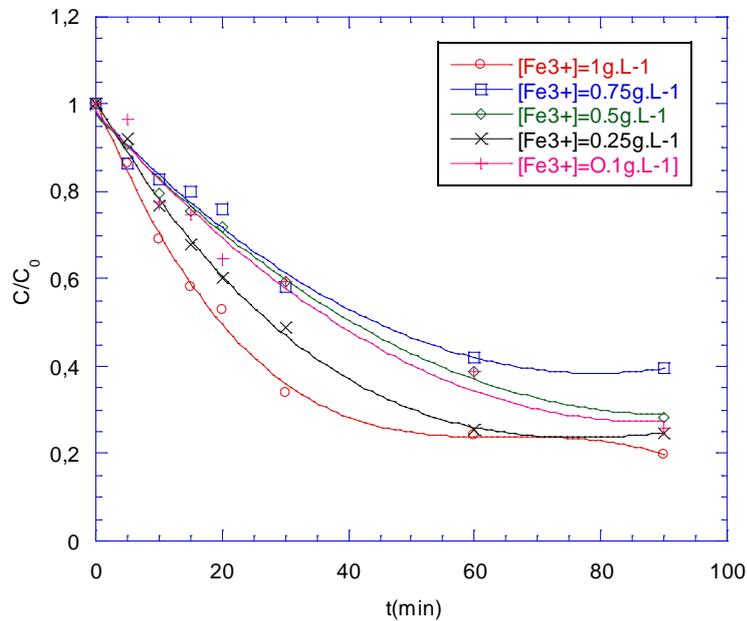
Figure 47 : Oxydation de IBP par  $Fe^{3+} / H_2O_2$  : Effet de rapport  $[H_2O_2] / [IBP]$  sur la dégradation de IBP ( $[IBP]_0 = 20mg/L$ ,  $pH = 3$ ,  $[Fe^{3+}] = 0.1g.L^{-1}$ ,  $V = 300ml$ ,  $T = 23^{\circ}C$ ),

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### IV.2 Dégradation de l'IBP par : $Fe^{3+} / H_2O_2 / UV$

#### IV.2.1 Influence de la concentration de $Fe^{3+}$ en fixant la concentration de $H_2O_2$

Afin d'évaluer l'effet de la concentration d'ions ferriques (catalyseur), sur la dégradation de l'ibuprofène au cours du procédé photo-Fenton, des solutions polluées synthétiquement par  $20mg.L^{-1}$  d'ibuprofène ont été soumises à la photolyse pour une durée de 90 minutes. Ces expériences ont été menées avec un rapport fixe R ( $[H_2O_2]/[IBP]$ )=13, en variant la concentration de  $Fe^{+3}$  de 0,1 à  $1g.L^{-1}$ .



**Figure 48 : Oxydation de IBP par  $Fe^{3+} / H_2O_2 / UV$  : Effet de  $[Fe^{3+}]$  sur la dégradation de IBP ( $[IBP]_0 = 20mg/L$ ,  $pH = 3$ ,  $V=300ml$ ,  $T=23^{\circ}C$ ),**

La figure (48) montre que pour une concentration de  $H_2O_2$  donnée, une augmentation de la concentration d'ions ferriques conduit à une augmentation dans le rendement de dégradation de l'IBP.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

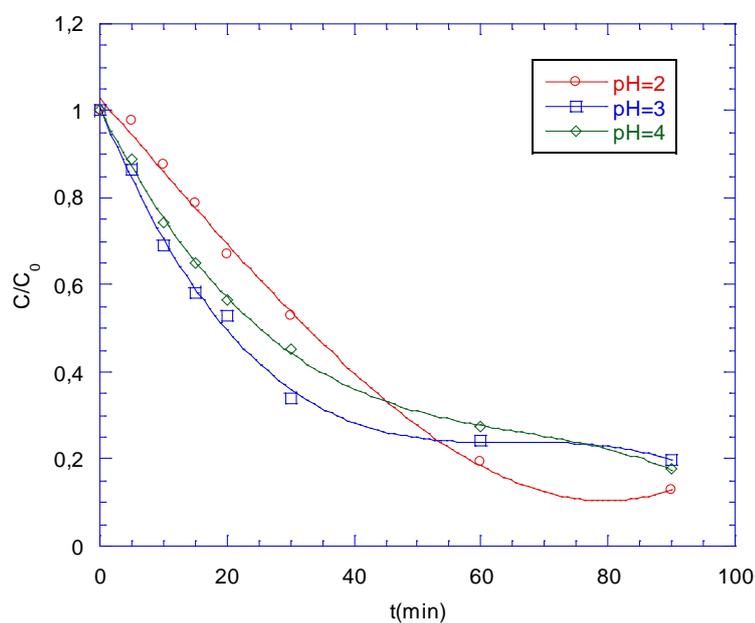
### IV.2.2 Influence de pH

L'effet de pH du milieu a été étudié en fixant le rapport  $[H_2O_2]/[IBP]=13$  et la concentration de  $Fe^{3+}$  à  $1\text{ g.L}^{-1}$ , un meilleur rendement de dégradation a été remarqué à pH 2.

Le tableau (29) résume les résultats des rendements de dégradation obtenu en variant le pH du milieu :

**Tableau 29.** Effet du pH sur le rendement de dégradation obtenu lors de l'oxydation du BPA par le peroxyde d'hydrogène.

pH	pH=2	pH=3	pH=4
Rendement de dégradation	87.2%	80.3%	82.4%



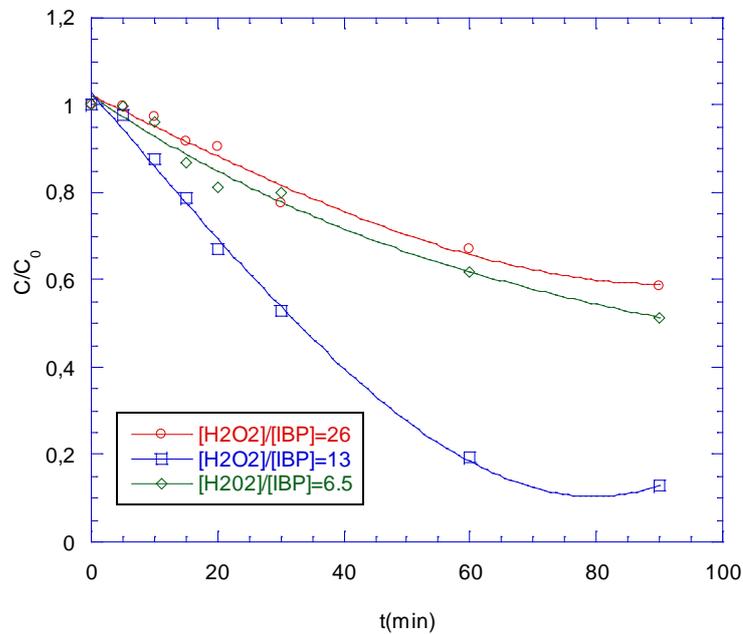
**Figure 49:** Oxydation de IBP par  $Fe^{3+} / H_2O_2/UV$  : Effet de pH sur la dégradation de IBP ( $[IBP]_0 = 20\text{mg/L}$ ,  $[Fe^{3+}] = 1\text{g.L}^{-1}$ ,  $V = 300\text{ml}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ),

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### IV.2.3 Influence de la concentration de $H_2O_2$ en fixant la concentration de $Fe^{+3}$

Dans le but d'établir l'effet de la concentration de  $H_2O_2$  dans le procédé photo Fenton, une série d'expériences a été réalisée avec une solution de  $20mg.L^{-1}$  d'ibuprofène.

La concentration du catalyseur a été fixée à la valeur de  $1g.L^{-1}$  (valeur optimale déterminée pour un  $pH=2$ ). Des rapports  $[H_2O_2]/[IBP]$  varient entre 6,5, 13 et 26 respectivement ont été étudiés, les résultats montrent que  $R=13$  est la valeur optimale de dégradation de l'IBP :



**Figure 50: Oxydation de IBP par  $Fe^{3+} / H_2O_2/UV$  : Effet de rapport  $R=[H_2O_2]/[IBP]$  sur la dégradation de IBP ( $[IBP]_0 = 20mg/L$ ,  $[Fe^{3+}] = 1g.L^{-1}$ ,  $pH = 2$ ,  $V=300ml$ ,  $T=23^{\circ}C$ ),**

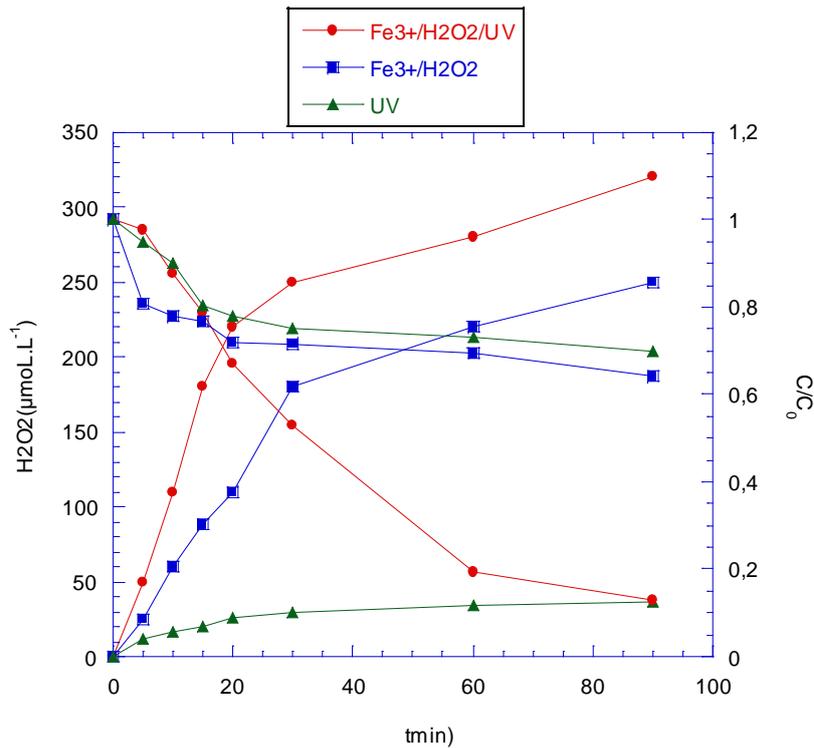
### IV.2.4 Dégradation de l'IBP et la formation du peroxyde d'hydrogène

La cinétique de dégradation de l'IBP est de pseudo-premier ordre cinétique. Pour comparer les différents procédés de dégradation de l'IBP par irradiation UV,  $Fe^{3+} / H_2O_2$ , et une combinaison ( $Fe^{3+} / UV / H_2O_2$ ), les conditions expérimentales suivantes ont eu lieu :  $[IBP] =$

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

20mg.L<sup>-1</sup>, V = 300 mL. Les résultats des différentes expériences sont présentés sur la Figure suivante :

Le taux de formation du peroxyde d'hydrogène pour Fe<sup>3+</sup> / UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était 0,220 μmol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, de seulement 0,086 μmol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> pour UV seul, et 0,139 μmol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> avec Fe<sup>3+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



**Figure 51 : dégradation de l'IBP et la formation du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par différents procédés d'oxydation avancée (UV, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV).**

### IV.3. Comparaison entre les procédés étudiés

Pour R = [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[IBP] = 13, et une concentration en Fe<sup>3+</sup> 0,1 g.L<sup>-1</sup> pour la dégradation de l'IBP par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> et 1 g.L<sup>-1</sup> pour la dégradation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Fe<sup>3+</sup> nous avons comparé les trois procédés à savoir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Fe<sup>3+</sup> and UV :

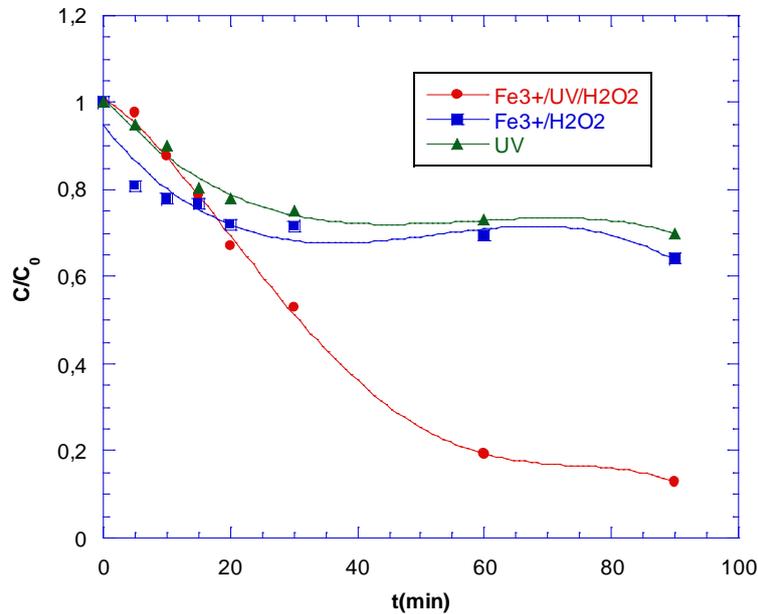


Figure 52. Dégradation de l'IBP par UV,  $Fe^{3+}/H_2O_2$  et  $Fe^{3+}/UV/H_2O_2$

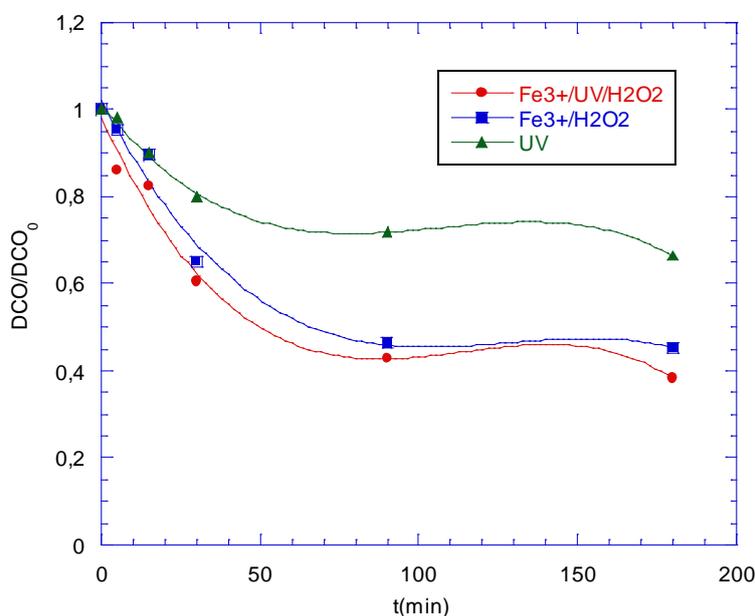
Pour le traitement de l'IBP par irradiation UV 34 % de dégradation de IBP a été obtenu après 90 minutes de traitement, 36% pour  $Fe^{3+}/H_2O_2$  et 87% pour la combinaison  $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$  après la même durée du traitement.

L'efficacité du traitement de l'ibuprofène par ces différents procédés suit l'ordre suivant :

$$UV < H_2O_2 / Fe^{3+} < Fe^{3+} / UV / H_2O_2.$$

#### IV.4. Minéralisation

La demande chimique en oxygène a été étudiée pour  $[IBP] = 20\text{mg.L}^{-1}$ , pour la photolyse (UV),  $H_2O_2/Fe^{3+}$  et la combinaison  $H_2O_2/UV/Fe^{3+}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure qui suit :



*Figure 53: Demande chimique en Oxygène pour les différents procédés étudiés*

Un meilleur pourcentage de DCO de 62% pour 180 minutes de traitement a été obtenu pour la dégradation de l'IBP par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{3+}$ , 55% pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  et uniquement 34% pour UV seul.

### **V. Dégradation de l'IBP par photocatalyse en utilisant un photocatalyseur à base de fer (Fe-JUL-15)**

Le matériau étudié est un matériau silicates mésoporeux modifié par le fer et préparé par ultrasons.

Fe-JUL: avec un rapport Si/Fe = 35

#### **V.1 .Préparation de Fe-JUL-15**

La synthèse du Fe-JUL-15, matériau mésoporeux avec un rapport Si / Fe égal à 35 a été effectuée en utilisant un système ultrasonore Cleaner Branson 5210. La synthèse a été réalisée dans une bouteille en verre scellée. Le mélange de FSO-100 et de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

ajouté et agité à température ambiante pendant 0,5 h. Ensuite, l'ajout de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) sous agitation à température ambiante pendant 3,5 h sous irradiations ultrasonores a été réalisé. Le produit cristallisé a été filtré, lavé, séché à 80 ° C et finalement calciné à 500 ° C pendant 6 h

### V.2. Caractérisations techniques

La structure et la composition du matériau préparé ont été analysées par diffraction des rayons X sur poudre (XRD) en utilisant un diffractomètre à rayons X (Bruker, D8 Advance). XRD équipé d'un rayonnement de cuivre filtré au Ni (1,5406 Å) dans la plage de 10 à 90 °. L'analyse BET a été effectuée avec un analyseur d'adsorption volumétrique SAP2010 M à 77 K. La poudre a été dégazée sous vide à 573 K pendant la nuit avant la mesure. Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été enregistré avec un spectromètre FTIR 1000 de Perkin-Elmer; Le spectre étant enregistré à température ambiante et dans la plage de longueurs d'onde de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>. La morphologie du matériau a été étudiée par microscopie électronique à balayage à émission de champ Quanta TM 250 équipée d'une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (SEM / EDX). Des études spectroscopiques par réflectance diffuse (DRS) ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle UV-2100, équipé d'un accessoire sphère intégrateur. Les données ont été transformées en une grandeur proportionnelle au coefficient d'extinction ( $\alpha$ ) en utilisant l'équation de Munk-Kubelka (M-K) [76]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Pour mesurer la conductivité électrique, la matière a été pressée en pastilles, en appliquant une pression de 3 bars et frittée à 500 ° C. La caractérisation électrique a été réalisée en

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

utilisant des mesures de 5 K dans la plage de température (25 - 200 ° C) par la méthode à deux sondes utilisant le modèle GWINSTEK: GDM-8255.

### V.3. Photo-catalyse de l'ibuprofène

Toutes les expériences ont été effectuées à 25 ° C. Des expériences de photolyse, de photofenton et de photo-catalyse ont été réalisées dans les mêmes conditions. Les dégradations de l'IBP ont été effectuées dans un réacteur cylindrique à double paroi de 500 mL (verre borosilicaté). Le réacteur est équipé d'une lampe UV (25 W), lampe à vapeur de mercure (basse pression) irradiant la solution, avec  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$  enfermé dans un tube de quartz. La température a été réglée en utilisant un bain d'eau équipé d'un régulateur de température. Pour l'expérience de photo-catalyse, 50 mg de catalyseur ont été dispersés dans 300 ml d'une solution aqueuse d'IBP avec une concentration initiale de 50 mg / L.

Pendant l'irradiation, 3 ml de la solution ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers et centrifugés pour séparer les particules de photo-catalyseur (dans le cas de la photo-catalyse). Les concentrations d'IBP ont été déterminées par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), Perkin Elmer à une longueur d'onde de 220 nm avec une colonne C18 en utilisant de l'eau / acétonitrile comme phase mobile avec un rapport 50:50, un débit de 1 mL min<sup>-1</sup> à la température ambiante et un volume d'injection de 20 µl. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (Adwa AD 1030). L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions tampons (pH 4, 7 et 10). La demande chimique en oxygène (DCO) a été réalisée dans un bloc chauffant COD WTW CR 2200 V1.04 et mesurée à l'aide d'un photomètre Loviband MD200 COD VARIO et. Le peroxyde d'hydrogène a été déterminé en mesurant l'absorbance à  $\lambda = 350 \text{ nm}$  en utilisant un spectrophotomètre Lambda 25 UV-Vis.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

### V.4. Méthodes d'Analyses

L'analyse XRD de Fe-JUL-15 présente un large pic à  $2\theta$  et  $22^\circ$  caractéristique du matériau de silicate (Figure 54). D'autre part, on ne peut détecter aucun pic de réflexion caractéristique provenant d'espèces de fer; suggérant que; (i) le fer est incorporé dans la structure de charpente de silice et / ou (ii) les nanoparticules de Fe sont formées avec de très petites tailles de particules qui sont formées avec une très grande dispersion sur la surface de la silice. En général, la phase peut être détectée par une technique XRD lorsque la teneur en phase est supérieure à 1%. En utilisant la voie de synthèse par ultrasons, la plupart des espèces de fer sont tétraédriques incorporées dans la structure méso-structurée en milieu alcalin. La surface spécifique est déterminée par la BET et le volume de pores sont respectivement  $109,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et  $0,282 \text{ cm}^3 / \text{g}$ . Le matériel présente des isothermes d'adsorption de type IV avec des boucles d'hystérésis dans la plage relative de 0,4 à 1,0 (figure 55), indiquant la présence d'une structure mésoporeuse [77].

La présence de boucles d'hystérésis pourrait être accréditée à la condensation de l'azote gazeux dans les pores. La spectroscopie FTIR est une méthode importante pour caractériser les propriétés structurales des tamis moléculaires et elle a été largement utilisée pour l'étude de matériaux mésoporeux. L'étude de la structure du fer dans le cadre mésoporeux a été donnée en étudiant à la fois les régions d'étirement de l'hydroxyle ( $3800\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ ) et de la charpente ( $1350\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) [78]. En général, la bande  $3750\text{-}3700$  et  $3670\text{-}3610 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des silanols libres et des sites acides de Bronsted, respectivement (figure 56). Les modes d'étirement du cadre de la bande Si-O sont situés à 1396, 1093, 946 et  $806 \text{ cm}^{-1}$  peuvent dériver des vibrations d'étirement de l'unité de construction primaire tétraédrique  $[\text{SiO}_4]$  divisée par des effets de champ de cristal. Alors que la bande d'absorption dans l'intervalle de  $800\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  dérive du mode symétrique dans le tétraèdre isolé  $[\text{SiO}_4]$  [79].

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

Cependant, la formation d'une large absorption centrée à 3459 et 3164  $\text{cm}^{-1}$  due à des espèces silanoliques liées à l'hydrogène suggère que l'élimination de matrice par activation thermique est accompagnée d'une certaine extraction de  $\text{Fe}^{3+}$  avec formation d'hydroxyle. Les bandes à 2366, 2331, 1635  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de structure de combinaison. Les pics du motif EDX ont montré que le matériau préparé contenait Fe, Si et O . La composition de l'échantillon vérifiée par EDX montre un rapport atomique Si / Fe autour de 34,13 , ce qui est en accord avec la stoechiométrie théorique du matériau préparé.

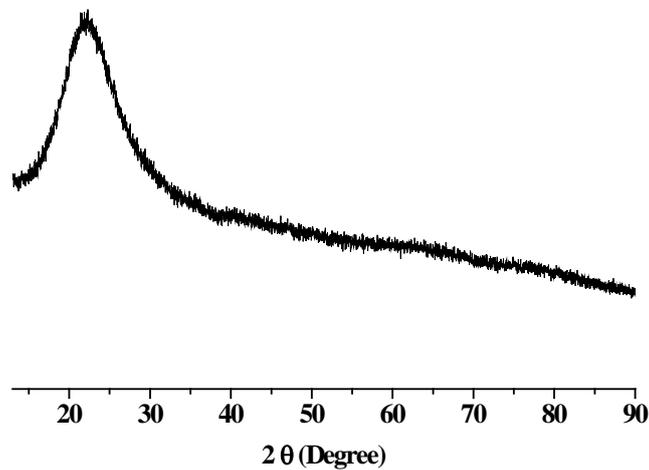
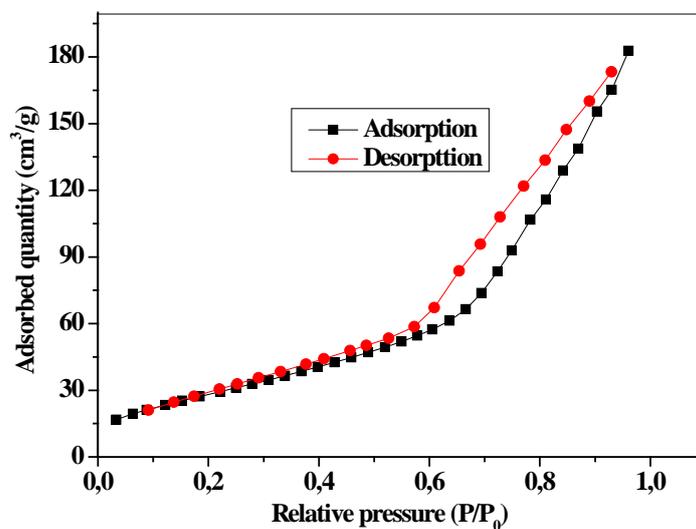


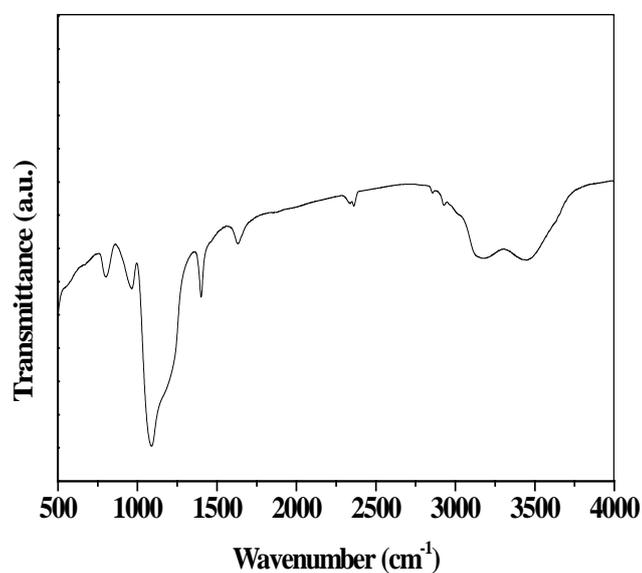
Figure 54: Spectre DRX de Fe-JUL-15



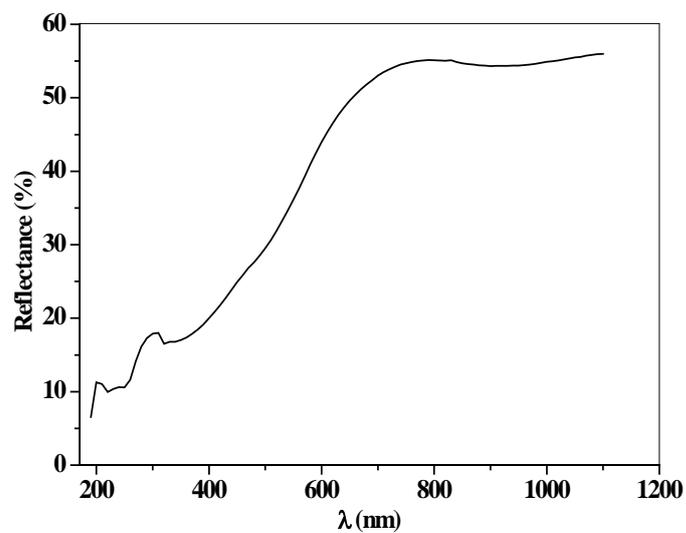
## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

**Figure 55:** isotherme adsorption/desorption de Fe-JUL-15 à 77 K (BET)



**Figure 56:** SpèctreIR de Fe-JUL-15



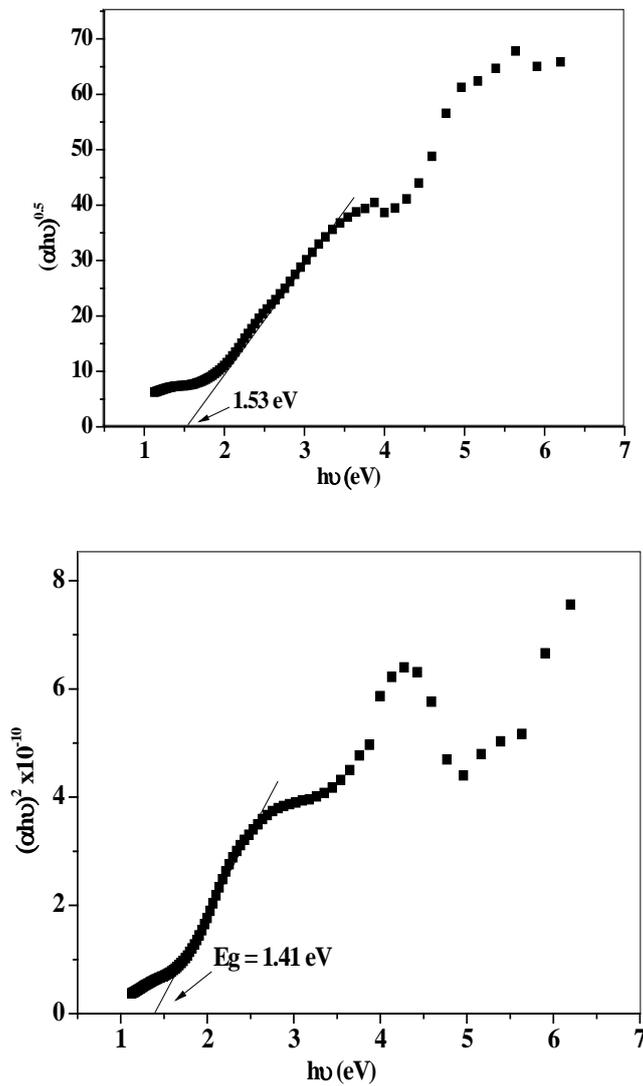


Figure 57: Energie de gap de Fe-JUL-15

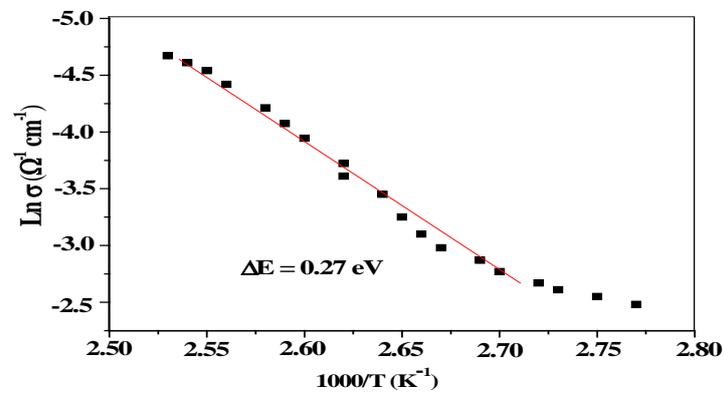


Figure 58: Conductivité électrique de Fe-JUL-15.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

---

### V.5. Propriétés électriques et optiques

Le spectre de réflectance diffuse du Fe-JUL-15 montre trois bandes d'absorption correspondant à l'hématite, soit isolées soit agglomérées, formant des radeaux à la surface de la silice. Les bandes autour de 200 et 300 nm attribuées au transfert de charge  $O^{2-}$ , confirment ceci:  $2p-Fe^{3+}$ :  $3d$  impliqués dans des unités tétraédriques  $FeO_4$  [80]. Il est indiqué la présence d'oligomères de fer extra-structuraux ou de clusters d'oxyde de fer séparés. La seconde transition est caractéristique de l'oxyde de fer;  $2d-FeO_x$  espèces ou espèces ferriques  $3d-Fe_2O_3$  nanoparticules. On sait que l' $\alpha-Fe_2O_3$  en masse présente une large bande d'absorption avec un maximum à 560 nm [81]. Les valeurs de bande interdite ( $E_g$ ) sont calculées avec l'équation de Kubelka-Munk (K-M). On sait que le matériau présente une transition directe permise [82]. Dans notre cas, K-M sont tracés comme  $[F(R) \text{ vs. } hv]^n$ , avec  $n = 1/2$  pour une transition indirecte et  $n = 2$  pour la transition directe. A partir des parcelles K-M, le matériau a un  $E_g = 1.41$  et  $1.53$  eV pour la transition directe et indirecte, respectivement. En général, on estime que les faibles valeurs d'énergie donnent plus de matière photoactive sous irradiation visible. Lorsque le matériau est modifié avec de la silice, l'absorption du fer passe de la zone visible à la zone UV. Le logarithme de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) par rapport à la température réciproque montre clairement un comportement semi-conducteur indiquant que  $\sigma$  est activé thermiquement sur la gamme de température étudiée et l'augmentation de la conductivité avec une température croissante indiquant un comportement semi-conducteur qui obéit à une loi de type Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

L'énergie d'activation ( $\Delta E$ ) calculée à partir de la pente linéaire est de 0,27 eV.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### V.6. Effet de la concentration du photo-catalyseur

L'efficacité de photo-dégradation de nombreux polluants est fonction de la quantité de photo-catalyseur. L'effet de la concentration de Fe-JUL-15 sur l'élimination d'IBP a été étudié sur une plage de quantité de 0,05 g / L à 0,41 g / L avec une concentration de l'IBP de 50 mg / L. Ces expériences ont été conduites à pH neutre de 7 et pendant 210 min d'irradiation. Le rendement d'élimination (environ 73,8%) est le plus élevé avec une concentration de catalyseur de 0,25 g / L (figure 59). La diminution de l'efficacité de dégradation de la concentration de Fe-JUL-15 de 0,41 g / L peut s'expliquer par l'excès de la quantité du catalyseur qui agit comme piège à radicaux hydroxyles et empêche la dégradation de l'IBP. Lorsque la quantité de catalyseur augmente, l'efficacité IBP diminue et passe de 73,8, 65,1 et 30,5 pour 0,25, 0,33 et 0,41 g / L respectivement.

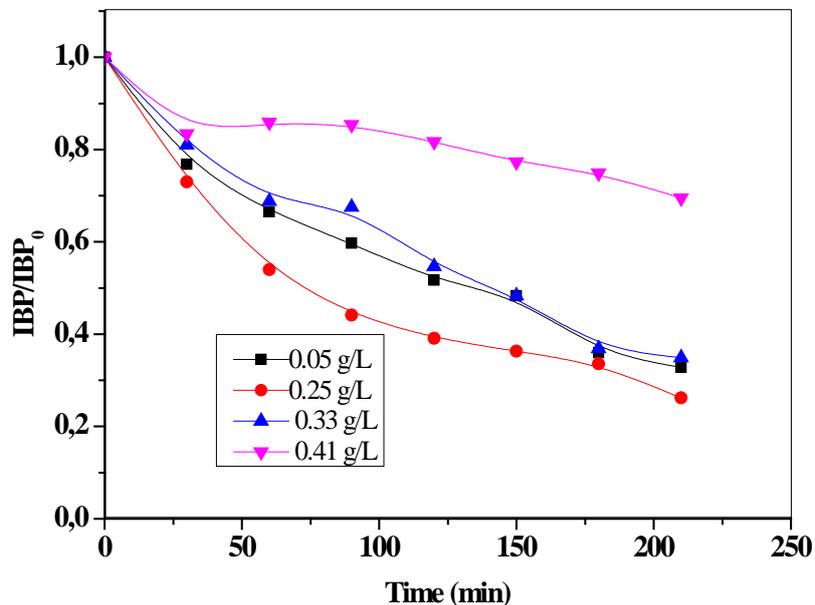


Figure 59: Influence de [Fe-JUL-15] sur la dégradation de l'IBP ([IBP] = 50 mg/L, pH=7).

### V.7. Effet de pH

Dans le traitement des eaux usées, le pH est un paramètre très important, en fonction de sa valeur, l'effluent rejeté peut ou ne peut pas être utilisé pour des stades ultérieurs du traitement.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

La valeur de pKa de l'IBP est de 4,9 où le taux d'élimination est maximisé. Au-dessus de cette valeur, l'IBP ionique est l'espèce prédominante. D'autre part, à des valeurs inférieures, l'IBP se trouve principalement dans sa forme moléculaire. Ainsi, pour étudier l'activité photocatalytique sur les différentes structures d'IBP, on effectue des formes ioniques et neutres d'IBP choisies à des pH 3 et 11 comme valeurs extrêmes. Sur la figure 60, l'effet du pH sur la dégradation de l'IBP est représenté. On observe une augmentation du rendement de dégradation de l'IBP sous milieu alcalin. La conversion atteinte de IBP suit l'ordre: pH 11 > pH naturel > pH 3. La vitesse de dégradation a diminué à pH naturel et acide (pH=3) en raison du fait qu'un plus grand nombre d'espèces OH $\cdot$  se recombinaient en H $_2$ O $_2$  et n'interagissent pas avec IBP. L'accumulation la plus élevée de H $_2$ O $_2$  est observée à pH 3 en raison de la recombinaison des OH $\cdot$  étant plus rapide que l'attaque OH $\cdot$  sur IBP.

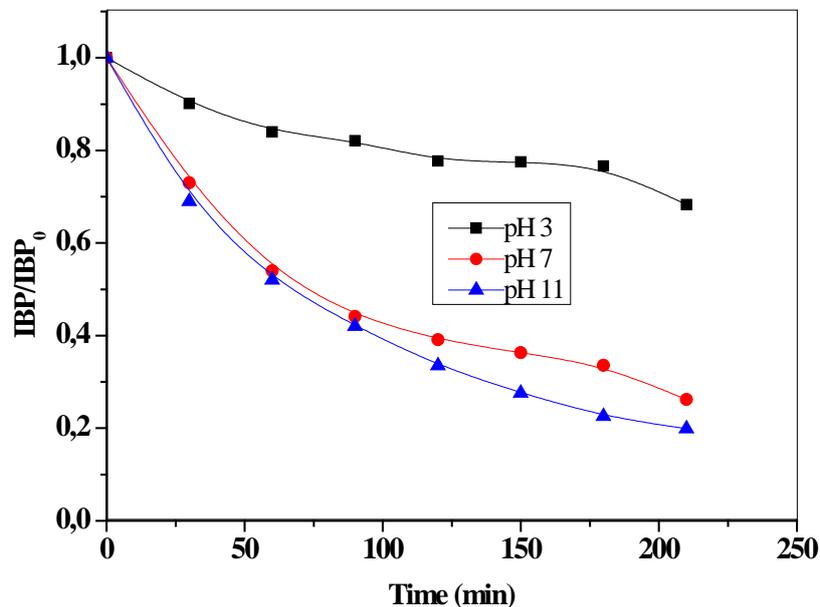


Figure 60: Effet de pH sur la dégradation de l'IBP

([IBP] = 50 mg/L [Fe-JUL-15] = 0.25 g/L)

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

### V.8. Effet de la concentration de l'IBP

Récemment, plusieurs auteurs affirment que la dégradation des composés organiques n'obéit pas à la cinétique du premier ordre [83, 84]. Pour le tester, la dégradation de l'IBP par photo-catalyse (à la concentration de 10, 20 et 50 mg L<sup>-1</sup>) a été suivie en milieu alcalin (pH = 11). Au cours de cette étude, différents parcours sont comparés en utilisant le taux de dégradation initial plutôt que la constante cinétique du pseudo-premier ordre. Pour les concentrations 10 et 20 mg L<sup>-1</sup>, les résultats indiquent un taux de dégradation de 0,0013 et 0,0061 min<sup>-1</sup>, respectivement. À une concentration plus élevée (50 mg L<sup>-1</sup>), le taux de dégradation initial a à peine augmenté et a atteint 0,012 min<sup>-1</sup> (Tableau 30).

**Tableau 30.** Cinétique de dégradation de l'IBP par photocatalyse (UV/Fe-JUL-15) :

[IBP] (mg L <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	0,0013	0,97
20	0,0061	0,994
50	0,012	0,999

**Tableau 31.** Caractéristiques physico-chimiques de Fe-GUL-15:

échantillon	%Masse EDX	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume pores (cm <sup>3</sup> /g)
Fe-JUL-15	Fe: 0.98 Si: 33.45	109.7	0.282

### V.9. Dégradation de l'IBP et la formation du peroxyde d'hydrogène

La cinétique de dégradation de l'IBP est conforme à la cinétique du pseudo-premier ordre [85]. Pour comparer différents traitements physiques, la dégradation de l'IBP par photocatalyse a eu lieu dans les conditions expérimentales suivantes: concentration IBP ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), pH 11 et  $[\text{Fe-JUL-15}] = 0,0015 \text{ g / L}$ . (figure 61). On constate que la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  généré augmente de 0 à  $220 \text{ } \mu\text{mol / L}$  avec une dégradation croissante de l'IBP de 0 à 80%, respectivement [86].

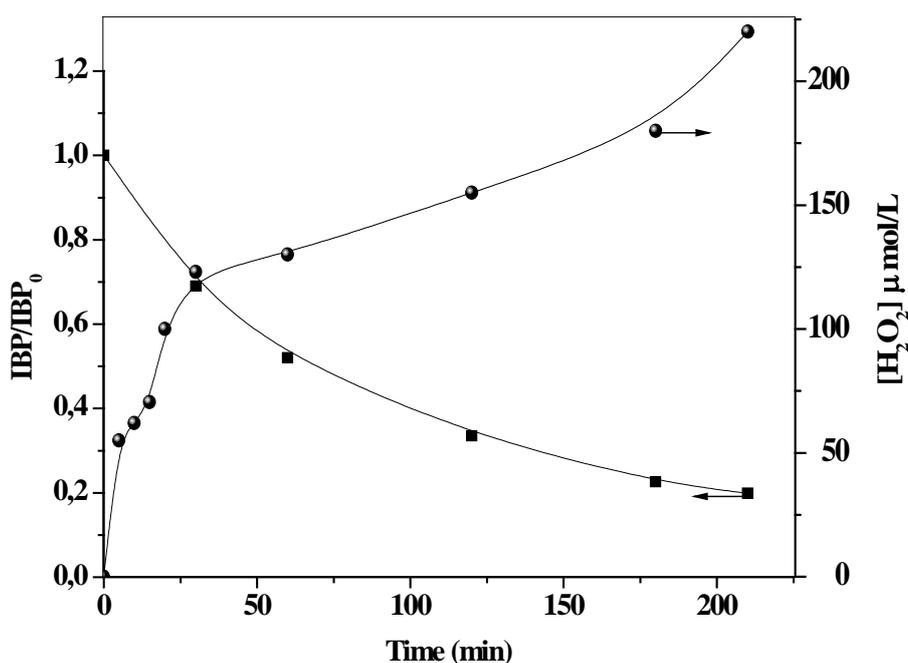


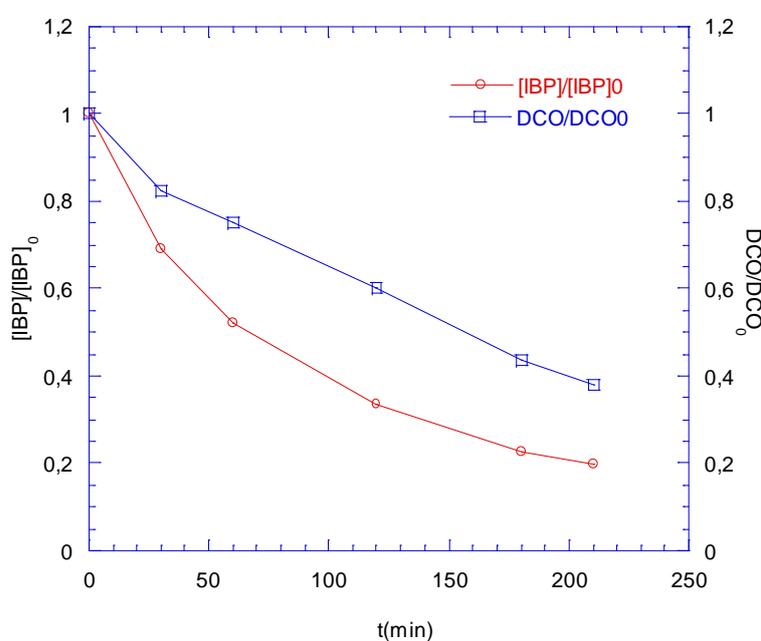
Figure 61: Dégradation de l'IBP et l'évolution de la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{IBP}] = 50 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Fe-JUL}] = 0,25 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 11$ )

### V.10. Minéralisation

Pour évaluer l'activité photo-catalytique du polluant, la destruction d'une solution aqueuse avec une concentration initiale en IBP de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , en présence de Fe-JUL-15 ( $0,25 \text{ g / L}$ ), à

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

pH 11 et sous irradiation UV a été réalisée, Comme le montre la figure 11, environ 80% de l'IBP a été dégradé après 210 minutes d'irradiation. Ce résultat montre que le Fe-JUL-15 a un rendement élevé pour la décomposition photo-catalytique de l'IBP. Pour étudier le degré de minéralisation de l'IBP pendant le processus photo-catalytique hétérogène, la DCO a été également examinée (Figure 62). Sous irradiation UV, l'efficacité d'élimination de la DCO augmente jusqu'à 62% après 210 min de traitement.



**Figure 62:** Dégradation de l'IBP et DCO ( $[IBP] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe-JUL] = 0.25 \text{ g/L}$ ,  $pH = 11$ )

### V.11. Comparaison entre la photolyse de l'Ibuprofène et le procédé photo-Fenton

Pour confirmer davantage l'activité photocatalytique du catalyseur Fe-JUL-15, la dégradation de l'IBP a été étudiée par le procédé UV / Fe-JUL-15 et comparé à UVseul et UV /  $Fe^{2+} / H_2O_2$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 63. On constate qu'après 210 min de traitement, seulement 59,3% de l'IBP ont été dégradés en présence d'irradiation UV, alors que par le procédé UV /  $Fe^{2+} / H_2O_2$  la dégradation est de 62,1%. Ainsi, la dégradation maximale de l'IBP a été observée en présence de UV / Fe-JUL-15 (73,8%) en utilisant une concentration de catalyseur de 0,25 g / L.

## Chapitre III : Partie II : Dégradation de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée

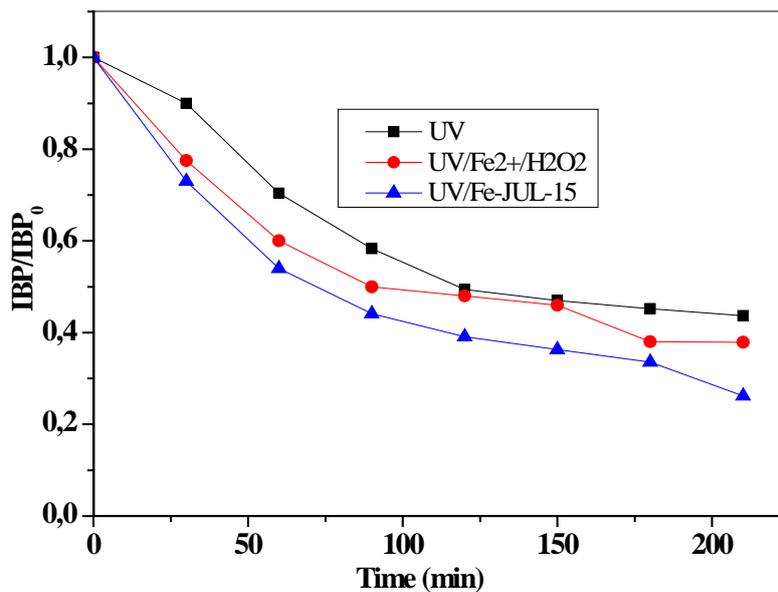


Figure 63: Dégradation de l'IBP par différents procédés ( $[IBP] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $[Fe\text{-}JUL] = 0.0015 \text{ g/L}$ ,  $[Fe^{2+}] = 75 \text{ mg}$ ,  $[IBP]/[H_2O_2] = 13$ ,  $V = 300 \text{ mL}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### VI. Conclusion

Pour la dégradation de l'ibuprofène par le procédé Fenton, une meilleure dégradation pour une valeur de pH de 4 et une concentration en  $Fe^{2+}$  de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ont été remarquées.

L'étude de la dégradation de l'IBP par UV/ $H_2O_2$  a montré que un pH acide et alcalin ont donné un même rendement de dégradation au-delà de la 20<sup>ème</sup> minute de traitement.

La sonolyse de l'IBP a montré qu'une puissance de 80W et à pH milieu d'environ 5,2 ont donné le meilleur rendement de dégradation

Le couplage UV/US est plus efficace que le traitement de l'IBP par US seul.

La dégradation de l'IBP par le couplage  $Fe^{3+}/H_2O_2$  montre qu'une concentration de 0,1g/L et un pH de 3 qui donnent un meilleur rendement de dégradation.

La dégradation de l'IBP par  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$  montre qu'une concentration de 1g/L et un pH de 2 qui donnent un meilleur rendement de dégradation.

L'étude de la dégradation de l'IBP par les procédés UV,  $H_2O_2/Fe^{3+}$  et  $Fe^{3+}/UV/H_2O_2$  donne l'ordre de l'efficacité suivant :  $UV < H_2O_2/Fe^{3+} < Fe^{3+}/UV/H_2O_2$ .

L'étude de la dégradation de l'IBP par photocatalyse hétérogène en utilisant des photocatalyseurs réalisés à base de fer montre que c'est Fe-JUL-15 qui est le plus efficace pour la dégradation de l'Ibuprofène

# *Conclusion générale*

### VII. Conclusion générale

L'oxydation permet de rendre biodégradable ou de détoxifier l'effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels permettent rarement de dégrader totalement les composés organiques et génèrent des sous-produits à caractère parfois toxique et/ou réfractaire à une oxydation poussée. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux usées, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés de dépollution utilisant le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) : procédé chimique (réactif de Fenton), photochimiques (systèmes UV seul, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) ainsi que la sonochimie pour la minéralisation de polluants organiques. Ces procédés ont été appliqués à la minéralisation, en milieu aqueux, des produits phytosanitaires et en particuliers aux solutions aqueuses chargées de polluants organiques telle que le bisphénol-A. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions aqueuses contenant le bisphénol-A et l'ibuprofène avec des concentrations initiales variant entre 10 et 50 mg/L.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur le Bisphénol-A et l'Ibuprofène ainsi que les procédés d'oxydation avancée utilisés actuellement pour la minéralisation des polluants organiques ont été menés.

Dans le second chapitre, nous avons décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux, en étudiant l'influence de chaque paramètre déterminant l'efficacité des POA étudiés pour le Bisphénol-A et l'Ibuprofène.

L'étude de dépollution des solutions de BPA par oxydation en utilisant le procédé Fenton (système  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a montré qu'à pH = 4 une meilleure dégradation de BPA a été observée ce qui est en accord avec d'autres travaux réalisés précédemment.

Pour le procédé photo-Fenton, pH = 4, et une concentration en BPA de 10mg/L ont donné un meilleur rendement de dégradation

Pour la photocatalyse hétérogène, le procédé UV<sub>254nm</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus efficace que le procédé UV<sub>254nm</sub>/TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> qui est à son tour plus efficace que UV<sub>254nm</sub>/TiO<sub>2</sub>

## Conclusion Générale

---

L'étude de la dégradation du BPA par la photocatalyse hétérogène a montré que

- $UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2 \gg UV_{254nm}/TiO_2/Fe^{2+} > UV_{254nm}/TiO_2$
- $UV_{solaires}/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2 \gg UV_{solaires}/TiO_2/Fe^{2+} > UV_{solaires}/TiO_2$

L'effet de sel n'a pas donné un effet significatif sur la dégradation du BPA par le couplage  $UV_{254nm}/TiO_2$ .

L'étude de la dégradation du BPA par sonochimie a donné environ 23% de dégradation du polluant et 20% de DCO pour une puissance de 80W.

Pour la dégradation de l'ibuprofène par le procédé Fenton, une valeur de pH = 4 et une concentration en  $Fe^{2+}$  de  $2 \cdot 10^{-4} M$  ont donné un meilleur résultat de dégradation.

L'étude de la dégradation de l'IBP par  $UV/H_2O_2$  a montré que c'est pH acide qui a donné un bon rendement de dégradation

La sonolyse de l'IBP a montré qu'une puissance de 80W et un pH de milieu d'environ 5,2 qui ont donné le meilleur rendement de dégradation

Le couplage UV/US est plus efficace que le traitement de l'IBP par US seul.

La dégradation de l'IBP par le couplage  $Fe^{3+}/H_2O_2$  a montré qu'une concentration de 0,1g/L et un pH de 3 donnent un meilleur rendement de dégradation.

La dégradation de l'IBP par  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$  a montré qu'une concentration de 1g/L et un pH de 2 qui donnent un meilleur rendement de dégradation.

L'étude de la dégradation de l'IBP par les procédés UV,  $H_2O_2/Fe^{3+}$  et  $Fe^{3+}/UV/H_2O_2$  donne l'ordre de l'efficacité suivant :  $UV < H_2O_2/Fe^{3+} < Fe^{3+}/UV/H_2O_2$ .

L'étude de la dégradation de l'IBP par photocatalyse hétérogène en utilisant le photocatalyseur réalisé à base de fer montre que FeJUL-15 est efficace pour la dégradation de l'Ibuprofène.

*Références  
bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] D. GUETTAIA, Elimination du Bisphénol-A par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de Magister (2010). Université de Tlemcen, Algérie.
- [2] A. Dianin. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin 3(1892) 334-337.
- [3] Vogel SA. Am J Public Health. 99 (2009) 559-566
- [4] H. Katsumata, S. Kawabe, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta. Chemistry 162 (2004) 297-305
- [5] J-M Lee, M-S Kim, B-W Kim. Water Research 38 (2004) 3605-3613
- [6] X. Bin, G. Naiyun, R. Min, W. Hong, W. Haihui. Front. Environ. Sci. Engin. China 1(2007) 350-356
- [7] N. Watanabe, S. Horikoshi, H. Kawabe, Y. Sugie, J. Zhao, H. Hidaka. Chemosphere 52 (2003) 851-859
- [8] S. Tanaka, Y. Nakata, T. Kimura, Y. Yustiawati, M. Kawasaki, H. Kuramitz. Journal of Applied Electrochemistry 32 (2002) 197-201
- [9] Y. Yoon, P. Westerhoff, Shane A. Snyder, M. Esparza. Water Research 37 (2003) 3530-3537
- [10] G. Crini et P.M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses universitaires de Franche-comté, 2007
- [11] R. A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet and C. Pulgarin. Environ. Sci. Technol. 41(2007) 297-302
- [12] Z. Manjun, Y. Xi, Y. Hongshen, K. Lingren. Front. Environ. Sci, China 1(2007) 311-315
- [13] K. Chiang, T. M. Lim, L. Tsen, C. Chow Lee. Applied Catalysis A: General 261 (2004) 225-237
- [14] J. Sajiki, T. Masumizu. Chemosphere 57(2004) 241-252
- [15] M. Inoue, Y. Masuda, F. Okada, A. Sakurai, I. Takahashi, M. Sakakibara. Water research 42 (2008) 1379-1386
- [16] S. Mahalingaiah, John D. Meeker, Kimberly R. Pearson, Antonia M. Calafat, X. Ye, J. Petrozza and R. Hauser. Environmental Health Perspectives 116 (2008) 173-177
- [17] Se-B. Lee, J. Choi. Ecotoxicology and Environmental Safety 68 (2007) 84-90
- [18] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 546-551
- [19] H.H. Le, E.M. Carlson, J.P. Chua, S.M. Belcher. Toxicol Lett. 176(2008) 149-56
- [20] F.S. vom Saal, W. Welshons. Environmental Research, 100 (2006) 50-76
- [21] Lyndsey Layton, Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA, Washington Post, 16 janvier 2010

- [22] A false sense of security , Chicago Tribune, 24 janvier 2009
- [23] D.Andrew Crain ,M.Eriksen, T.Iguchi, S.Jobling ,H.Laufer ,Gerald A. LeBlanc ,Louis J.Guillette Jr .Reproductive Toxicology 24 (2007) 225-239
- [24] D.Podlipna ,M.Cichna-Marki .Eur Food Res Technol 224(2007) 629-634
- [25] P.Alonso-Magdalena, AB.Ropero, S. Soriano, I. Quesada, A.Nadal .Bisphenol-A: a new diabetogenic factor 9 (2) (2010)118–26.
- [26] « Seul le Canada s'inquiète des biberons au bisphénol A », dans *Le Monde* du 22 octobre 2008
- [27] E.Zuccato ,S.Castiglioni , R.Fanelli . Journal of Hazardou Materials 122 (2005)205-209.
- [28] M.Klavarioti, D.Mantzavinos ,D.Kassinis .Environment International 35(2009) 402-417.
- [29] M.Isidori, M.Bellotta ,M.Cangiano , A.Parrella. Environment International 35(2009) 826-829.
- [30] R.Andreozzi ,M.Raffaele , P.Nicklas . Chemosphere 50(2003)1319-1330.
- [31] K.M.Fent ,A.A.Weston , D.Caminada .Aquatic Toxicology 76(2006) 122-159.
- [32] H.J.Richardson and J.M.Bowron. J. Pharm. Pharmacol. 37(1985) 1–12.
- [33] I.M.Sebastine, R.J.Wakeman. Process Safety and Environmental Protection, 81(2003) 229-235.
- [34] M.Cleuvers. Ecotoxicology and Environmental Safety 59(2004) 309-315.
- [35] T.Dagnac ,S.Bristeau , C.Coton , C.Leroy , N.Fleury and R.Jeannot . Etude réalisée dans le cadre de la convention Région Centre et BRGM, Février (2015) 20-28.
- [36] C.De Palma, R.Di Paola, C.Perrotta, E.Mazzon, D.Cattaneo, E.Trabucchi, S.Cuzzocrea ,E.Clementi . Pharmacological Research 60(2009) 221-228.
- [37] J.VAranda, and R.Thomas . Systematic Review: Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns. Seminars in Perinatology, 30(2006)114-120.
- [38] S.LOAIZA AMBULUDI Partie I: Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique, Partie II: Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes .Thèse de doctorat(2012) Université Paris Est, école doctorale SIE.
- [39] G.Caviglioli,P.Valeria , P.Brunella ,C.Sergio ,A.Attilia ,B.Gaetano. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 30(2002)499-509.
- [40] C.S.Yong , C.H.Yang , J-D.Rhee , B-J.Lee , D-C.Kim , D-D.Kim , C-K.Kim , J-S.Choi , H-G.Choi . International Journal of Pharmaceutics 269(2004)169-176.

- [41] N. Lindqvist, T. Tuhkanen, L. Kronberg. *Water Research* 39(2005) 2219–2228
- [42] J.M Pépin. Impacts Ecotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Essai pour l'obtention du grade de maître en environnement (2006) Centre Universitaire de Formation en Environnement, Université de Sherbrooke.
- [43] K. Takacs-Novak, K.J. Box, A. Avdeef. *International Journal of Pharmaceutics* 151(1997) 235-248.
- [44] T. Scheytt, P. Mersmann, R. Lindstädt, T. Heberer. *Chemosphere* 60(2005) 245-253.
- [45] A. Ginebreda, I. Muñoz, M. Lopez de Alda, R. Brix, J. Lopez-Doval, D. Barcelo. *Environment International* 36(2010) 153-162.
- [46] W. H. Glaze, J. W. Kwang & D. H. Chapin. *Ozone Science and Engineering* 9(1987) 335-352.
- [47] M. Litter. *The Handbook Environmental Chemistry*. 2(2005) 325-366.
- [48] M. Skoumal, R. Rodriguez, P. Cabot, F. Centellas, J. Garrido, C. Arias, E. Brillas. *Electrochimica Acta* 54(2009) 2077-2085.
- [49] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke. *Journal of Hazardous Materials* 103(2003) 247-26.
- [50] M. Sievers. Advanced oxidation processes, in *Treatise on Water Science*, 4.13(2011) 377-408.
- [51] M. A. Oturan. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(2000) 477-482.
- [52] E. Brillas, I. Sirés, M. A. Oturan. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. 109(2009) 6570-6631.
- [53] E. Isarain-Chavez, P. Cabot, F. Centellas, R. Rodriguez, C. Arias, J. Garrido, E. Brillas. *Journal of Hazardous Materials* 185(2011) 1228-1235.
- [54] A. F. Martins, T. G. Vasconcelos, C. da Silveira Frank, D. M. Henriques, K. Kümmerer. *Pharmaceuticals in the Environment*, 28(2008) 455-466.
- [55] G. Crini et P. M. Badot, traitement et épuration des eaux industrielles polluées, presses universitaires de Franche-comté (2007).
- [56] *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Edited by Simon Parsons, 2004 IWA Publishing, ISBN 1843390175.
- [57] N. Daneshvar, M. A. Behnajady, Y. Zorriyeh Asghar. *Journal of Hazardous Materials* B139 (2007) 275-279.
- [58] E. Zawlotzki Guivarch, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique avancée « électro-Fenton ». Thèse de doctorat (2004) Université de Marne-la-vallée présentée.

- [59] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay. *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 36(2006)1-84.
- [60] I. Hua, R. H. Hochemer, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2790-2796.
- [61] A. Tauber, H. P. Schuchmann, C.V. Sonntag, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 45-52.
- [62] M. Haddou, *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 en Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire* (2010)
- [63] C. Petrier, Y. Jiang, M. F. Lamy, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1316-1318.
- [64] A. Kesraoui, *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. Thèse de Doctorat* (2008) Université Paris-Est et Tunis El Manar
- [65] C. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang. *Water Research* 35 (2001) 3927-3933.
- [66] A. A. Pradhan, P. R. Gogate. *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 517-522.
- [67] K. De .Asim, Basab Chaudhuri and Bhattacharjee. *J. Chem, Technol Biotechnol.* 74 (1999) 162-168
- [68] I. Ioan, S. Wilson, E. Lundanes, A. Neculai. *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 559-563
- [69] M.C. EDELAHI, *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par des procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurés* Thèse de doctorat (2004) Université de marne-la-vallée
- [70] Harald Jakob, Stefan Leininger, Thomas Lehmann, Sylvia Jacobi, Sven Gutewort (2005), "Peroxo Compounds, Inorganic", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*
- [71] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(2003) 27-36.
- [72] J.M. Herrmann. *Catalysis Today*, 53(1999) 115-129.
- [73] J. Krysa, M. Keppert, J. Jirkovsky, V. Stengl, J. Subrt. *Materials Chemistry and Physics*, 86(2004) 333-339.
- [74] C. Pétrier, R.A. Torres-Palma, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup, C. Pulgarin. *Ultrasonic Sonochemistry* 17 (2010) 111-115
- [75] C. Jakopitsch, G. Regelsberger, P.G. Furtmuller, F. Ruker, G.A. Peschek, C. Biochem. Biophys. Res. Commun. 287 (2001) 682-687.
- [76] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, B. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30(3) (2002), 499-509
- [77] T. Rahman, C. V. Ramana. *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 164-108.

- [78] R. Otero, D. Esquivel, M.A. Ulibarri, F.J. Romero-Salguero, P.V.D. Voort, J.M. Fernandez. *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 92-101.
- [79] A. Boudjemaa, M. Trari, K. Bachari. *Environnemental Progress and Sustainable Energy* 33(2014) 141-146.
- [80] D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 4123-4130.
- [81] Figgis B.N. (1966), *Introduction to Ligand Fields*, Wiley, New York.
- [82] S. Samanta, S. Giri, P.U. Sastry, N.K. Mal, A. A. Manna, Bhaumik; *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3012-3018.
- [83] A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. *Intern. J. Hydrogen Energy* 3:4 (2009) 4268-4274
- [84] R. Torres, C. Petrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (4) (2008) 605–611.
- [85] N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka, E. Pelizetti, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2634–2640.
- [86] A. Tauber, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag. *Ultrason. Sonochem* 7(2000) 45–52.

# *Publications*

## Sonochemical and photochemical elimination of ibuprofen in aqueous solution

D. Guettaia<sup>a,b\*</sup>, M. Mokhtari<sup>a</sup>, J-Y. Hihn<sup>c</sup>, Y. Stortz<sup>c</sup>, M. Franchi<sup>c</sup>, M. Euvrard<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université de Tlemcen, BP 119, 13000 TLEMCEM, Algérie

<sup>b</sup>Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques, BP 384, Siège ex-Pasna Zone Industrielle, Bou-Ismaïl CP 42004, Tipaza, Algérie

<sup>c</sup>Institut UTINAM UMR 6213 CNRS Université de Bourgogne Franche-Comté F- 25030 BESANCON cedex, France

Received 25 Oct 2016,  
Revised 01 Mar 2017,  
Accepted 07 Mar 2017

### Keywords

- ✓ Photolysis,
- ✓ Environment,
- ✓ pollution,
- ✓ treatment,
- ✓ sonolysis,
- ✓ Ibuprofen

GUETTAIA Djalila  
[guettaiadjalila@yahoo.fr](mailto:guettaiadjalila@yahoo.fr)

### ABSTRACT

Ibuprofen (IBP) is a widely used analgesic and anti-inflammatory drug, found as a pollutant in aqueous environments. Sonochemistry offers a new alternative against persistent water organic-pollutants. The aim of this paper is to evaluate the influence of several parameters on degradation of IBP in water solutions (in air saturated): the power of the ultrasonic process, the pH of the solution, the initial concentration of the pollutant. Moreover, the effects of photo irradiation and the combination of both treatments (UV+US) were studied. A higher degradation was observed in lower initial concentration of IBP, while a higher power increased the initial rate of IBP degradation. When sonophotolysis was applied (at a wavelength of 254 nm and ultrasonic power of 80 W), a significant enhancement in the degradation of IBP (99.6 % in 10 min) was observed. Otherwise, elimination of total organic carbon (TOC) was investigated.

## 1. Introduction

The presence of drugs in water constitutes a serious environmental problem. This is because many of them are highly toxic and may accumulate in living organisms, causing severe disorders and diseases [1]. Indeed, municipal wastewater treatment plants (WWTPs) are generally not equipped to deal with complex pharmaceuticals, as they were built and upgraded with the principal aim of removing easily or moderately biodegradable carbon, nitrogen and phosphorus compounds and microbiological organisms [2]. Part of the drugs present in water, the 2-[3-(2-methylpropyl) phenyl] propanoic acid, commercially available as ibuprofen (IBP), is a nonsteroidal anti-inflammatory drug belonging to the group of propionic acid derivatives. It is widely used for painful and inflammatory conditions and is available for over-the-counter (OTC) sale. The usual dose, from 200 to 1200 mg daily, can be increased for prescription use to 3200 mg in divided portions. For instance, Miege et al [3] reported that concentrations of 0.002 and 24.6 µg/L of IBP are present in water discharged from water treatment plants. As classical wastewater treatments do not completely eliminate drugs, alternative processes have been studied in recent years. Advanced oxidation processes (AOPs) generate highly reactive and unstable hydroxyl radicals with a high oxidation potential that can also oxidize drugs [1,4]. Among them, sonochemical treatment has been found to be one of the most successful techniques for degradation of recalcitrant organic pollutants, in the case of organic dyes and pesticides [5, 6]. Particular attention has been paid to the remediation of substances present in the health domain [7] or to pharmaceutical compounds [8-17]. Nevertheless, sonochemical degradation has been found to be efficient for environmental remediation purposes, although complete mineralization of the organic material was not achieved in most cases [18, 19] due to the hydrophilic nature of the degradation intermediates. Therefore, ultrasound is often combined with other processes such as Fenton [5], or recently to electrochemistry [20].

Fang et al. have shown that treatment by photolysis may lead to a degradation of IBP by a direct UV excitation ( $\lambda < 300$  nm). During the treatment, pollutants may exhibit strong absorption of the excitation light and a sufficient quantum yield. Then, compounds oxidized by initial photoexcitation (Eq 01) react with the dissolved oxygen in the water before being converted into products (equations 2 and 3) [21].



Jagannathan Madhavan et al. [22] studied a combined advanced oxidation processes for synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments (US, US+TiO<sub>2</sub>, UV+TiO<sub>2</sub>, US+UV+TiO<sub>2</sub>). While the presence of titanium oxide particles is always difficult to manage, the combination of ultrasound and additional processes is promising.

The aim of the present research concerns the study of degradation of ibuprofen (IBP) using sonochemistry as well as UV, and the combination of both techniques (UV+US). On the one hand, the effect of initial concentration of IBP, pH, and applied ultrasonic power were investigated, while on the other, mineralization studies were carried out to contribute to the knowledge of the IBP degradation mechanism.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals

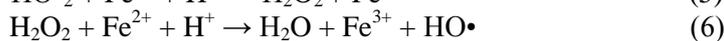
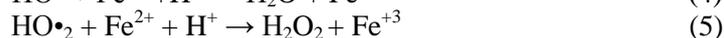
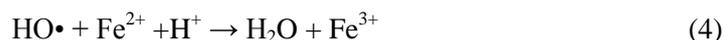
Ibuprofen was purchased from Sigma, 4-ethylphenol 97%, 4-ethylbenzaldehyde 97% and 4-isobutylacetophenone 97% from Alfa Aesar, while 1-hydroxyibuprofen 99.6% is from Fluka. pH was adjusted with solutions of sulfuric acid obtained from Fluka. Water for preparation of the solutions was purelab UHQ ELGA quality.

### 2.2. Ultrasonic and photolysis systems

Sonolysis experiments were conducted at an ultrasound frequency of 500 kHz in a continuous wave mode. The ultrasound unit used was an UNDATIM ULTRASONICS generator coupled with a transducer by impedance with a 55 mm plate diameter; the transducer consists of a piezoelectric disk affixed to a PZT plate protective glass. Power output on the generator for all experiments varies between 10 and 80 W. To verify actual ultrasonic power, the energy dissipated by the apparatus was determined by calorimetry [23]. Actual transmitted power corresponding to an output of 80 W is 49.8 W.

The UV irradiation source was a 25 W low pressure mercury vapor lamp (maximum emission at 254 nm) encased in a quartz tube.

The Fricke dosimetry method allows quantification of free radicals production and hydrogen peroxide produced by homolytic scission of water molecules due to inertial cavitation collapse [24, 25]. Its principle is based on determination of Fe<sup>3+</sup> by spectrophotometry UV from oxidation of Fe<sup>2+</sup> by free radicals (equations 4 and 5) and hydrogen peroxide (equation 6) [26]:



The Fricke solution consists of Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 mM), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.4 M) and NaCl (1 mM). Sampling absorbance (304 nm) is measured by UV spectrometer (HITACHI U-2001<sup>®</sup>), and the Fe<sup>3+</sup> concentration in solution is determined as a function of absorbance. The sonochemical yield (*G*) has been calculated according to the Iida equation  $G(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] \cdot V_T \cdot E_a^{-1}$ , where *E<sub>a</sub>* is the acoustic energy (J) and *V<sub>T</sub>* the volume of solution (dm<sup>3</sup>) [25].

### 2.3. Analytical methods

Chemical oxygen demand (COD) was measured according to the method presented by (Thomas 1986), using a sulphuric acid-potassium dichromate solution in the presence of silver sulphate as a catalyst (from HACH LANGE (LCK 314)). Test solution (2 mL) are mixed with dichromate reagent and digested at 148°C in the thermostat (HT 200 S) in standard program HT for 15 min. Optical density for the color change of dichromate solution was determined at 445 nm with a DR 2800 photometer.

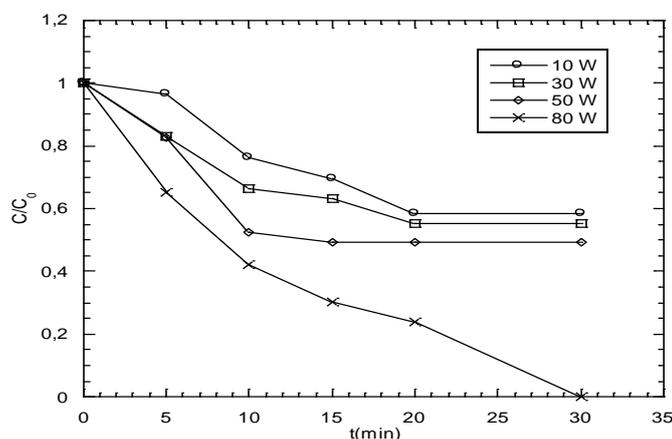
TOC was determined using a total organic carbon analyzer, which uses oxidative combustion followed by infrared detection. The instrument used was a Shimadzu TOC-LCSH. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was analytically determined by spectrophotometric method.

Water/acetonitrile (50/50 v/v) was the mobile phase for quantification of IBP in HPLC UltiMate 3000 with a column C18 \_ 3 μm, at 25°C, 20 μL of volume injection, and recorded at 220 nm. This system is connected to an acquisition and data processing unit using the analysis software Chromeleon.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Effect of the applied ultrasonic power

The most crucial parameters for application of sonolysis are power and frequency. In this study, a frequency of 500 kHz was applied. Thus, the effects of 10, 30, 50 and 80 W of applied ultrasonic power were investigated on degradation of 20 mg.L<sup>-1</sup> of IBP under aerated conditions. Control experiments assessed the power dissipated in the reactor by the calorimetric method. 49.8% of power is transmitted to the reactor, while the rest is lost mainly as heat. Figure 1 depicts the effect of applied ultrasonic power on IBP degradation.



**Figure 1:** Effect of ultrasonic power in sonochemical IBP degradation ([IBP] =20mg.L<sup>-1</sup>, T=25°C, pH=5.2, ultrasonic frequency=500kHz)

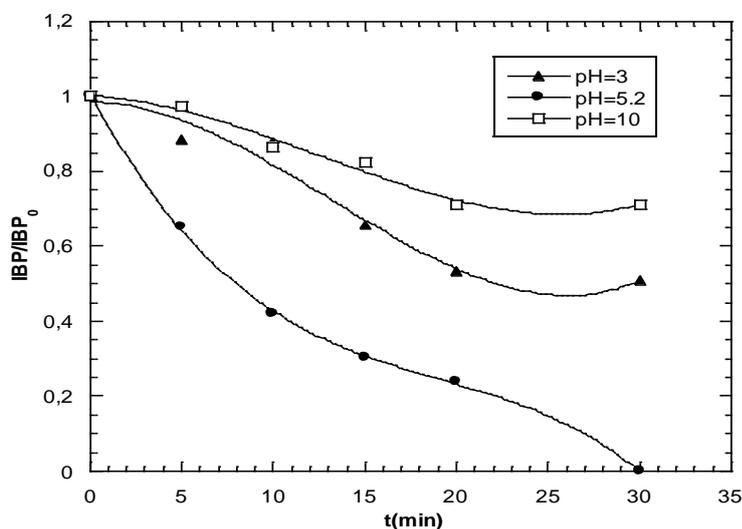
The results show that IBP degradation is highly dependent on the applied power of ultrasound. A higher initial degradation rate was reached around 4.6  $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  for 80W of applied power, whereas it was 2.99  $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  only for 50W, 1.92 $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  for 30W and 1.65 $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$  for 10W, 100% of degradation of IBP was obtained after 30min of treatment under 80W.

Propagation of ultrasound irradiation in liquid promotes a series of compression and rarefaction waves. Bubbles grow in successive cycles forming cavitation bubbles which, at sufficiently high power, reach an unstable size and collapse violently. The concomitant heat release follows formation of the so-called “hotspots” attaining temperature and pressure limits of 2000°C and 200 atm. When water vapor, dissolved gas and/or organic substances are exposed to these extreme conditions, bond rupture may occur [27]. Moreover, sonolysis generates hydroxyl radicals from water dissociation. In the presence of oxygen, the perhydroxyl radical is also formed. The radicals formed are then diffused in the solution, simultaneously with the hydrogen peroxide released from the combination of  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{OOH}$  radicals. During the process, three clearly determined zones can be described: the cavitation bubble, the supercritical interface, and the bulk of the solution. For instance, degradation of volatile compounds takes place in the gas phase of the cavitation bubble and/or in the interface of the hotspot. On the contrary, hydrophilic and non-volatile compounds are mainly degraded once the reactive radical species attain sufficient diffusion mass transfer in the aqueous phase. [28].

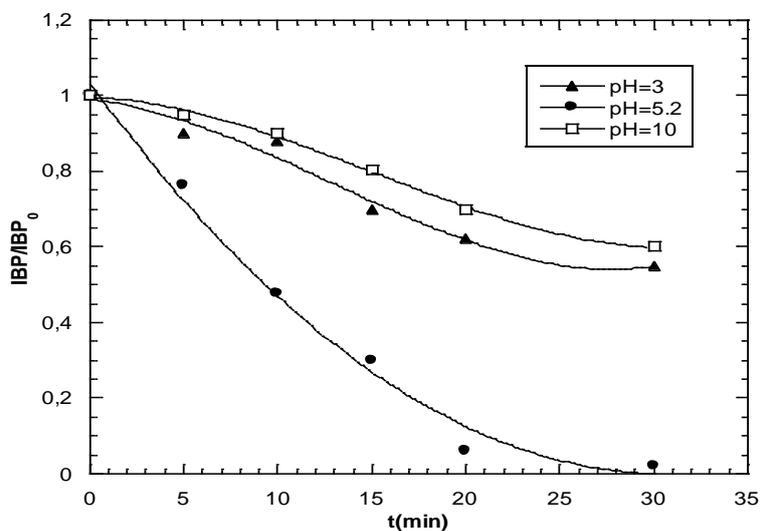
Enhancement of IBP degradation with increase in ultrasonic power can be explained by the increase in the number of active cavitation bubbles. When power increases, transmittance of ultrasonic energy into the reactor increases. Due to this energy, bubble pulsation and collapse are quicker and the number of cavitation bubbles increases leading to a higher concentration of  $\cdot\text{OH}$  radicals in the IBP aqueous solution [29, 30]. Thus, an increase in ultrasonic power results an increase in acoustic amplitude, promoting more violent cavitation bubble collapse because bubble collapse time, transient temperature and internal pressure in the cavitation bubble during collapse all depend on acoustic amplitude [31]. In other words, an increase in sound power leads to sonochemical effects, resulting in quicker and higher IBP degradation rates. It is noteworthy that degradation rates increase with ultrasonic power in the 20–80 W range, because continual increase in power does not necessarily imply continual increase in sonochemical degradation. It is very common that, at very high power, the degradation rate may slow down. Moreover, operation at an ultrasonic power of 100 W is not recommended, since this could damage the piezoelectric disk of the ultrasonic instrument.

### 3.2 Effect of pH

The pH of the solution is an important parameter to study since IBP is a weak acid, with aIBP pKa value of 4.9. To study sonochemical action on the different IBP structures, i.e. ionic and neutral forms, experiments were carried out at pH =3, 5.2 and 10. pH 3 and 10 constitute extreme values for sonolytic and photolytic degradation of IBP. The result is shown in Figure 2.



(a)



(b)

**Figure 2:** Effect of initial pH on IBP degradation ( $[IBP] = 20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ , Ultrasonic frequency = 500 kHz,  $P_c=49.8\text{W}$ , UV (254nm, 25W)), (a) Sonolytic degradation, (b) Photolytic degradation

The results show that the degradation rate of IBP is a function of pH, the lowest degradation rate of IBP was observed at pH 10, whereas the highest occurred at pH 5.2. Otherwise pH 3 present similar trends at pH 10. At pH 5.2, the slope of the curve is the highest of all, and IBP degradation is observed to be total after 30 minutes of sonolytic and photolytic treatments. A comparison of both treatments shows that ultrasound leads to higher initial degradation rates.

The degradation rate decreases at pH 10 due to the fact that a higher number of  $\cdot\text{OH}$  recombine to  $\text{H}_2\text{O}_2$  and do not interact with IBP (Table1).

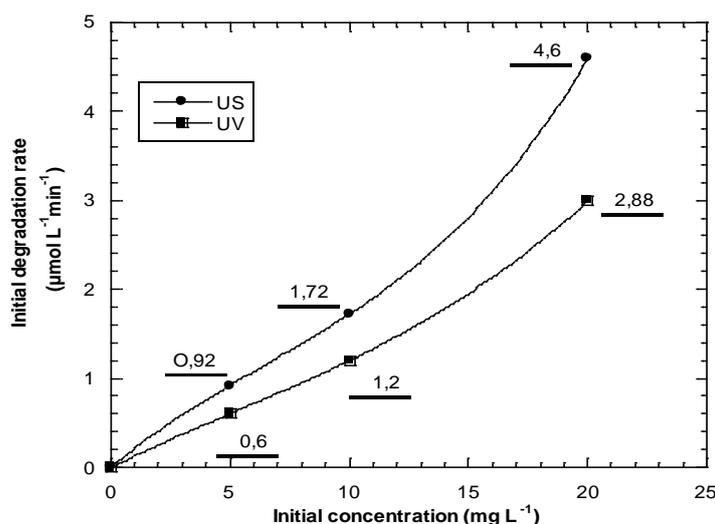
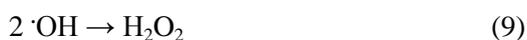
**Table 1:** Effect of pH on the sonolytic and photolytic IBP degradation rate

pH	Initial Sonolytic IBP degradation rate ( $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	Initial Photolytic IBP degradation rate ( $\mu\text{mol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
3.0	2.9	2.1
5.2	4.6	2.9
10.0	1.6	0.8

### 3.3 Effect of initial concentration of IBP

Figure 3 shows the effect of IBP concentration on the sonolytic degradation rate at 500 kHz and 80 W power for initial concentrations of 5, 10 and 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . The results show an increase in the degradation rate as initial concentration increases.

The observed first-order kinetics and the dependence of rate on the initial concentration can be accounted for by the following reactions (8), (9), (10), which take place during the sonolytic process.



**Figure 3:** Initial degradation rate as a function of the initial concentration of IBP. ( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ , ultrasonic frequency=500 kHz,  $P_c = 80 \text{ W}$ , UV (254nm, 25W))

Generally, in a sonochemical process, micro-sized bubbles readily form due to acoustic cavitation. Then they grow and subsequently collapse with the generation of extreme temperatures and pressures.

This creates three regions for high energy chemical reactions: (i) the region inside the bubble cavity where the volatile and hydrophobic molecules are degraded via pyrolytic reactions; (ii) the bubble-liquid interfacial region where the hydroxyl radical reactions are predominant; (iii) the liquid bulk region where the free radicals that migrate from the bubble-liquid interface into the liquid, create secondary sonochemical reactions. In the case of IBP, Mendez-Arriaga et al. [33] suggested that pyrolytic degradation of IBP is not possible due to its hydrophobic and low volatility character at a pH lower than its  $\text{pK}_a$  (4.9) [32]. Hence, degradation of IBP can occur as a result of the hydroxyl radicals present in the bubble-liquid interface. The degradation rate is expected to be dependent on the concentration of  $\cdot\text{OH}$  produced by water thermolysis (Reaction (8)) and the concentration of IBP molecules at the interface of the cavitation bubble. In the absence of IBP, the recombination of hydroxyl radicals predominate (Reaction (9)) and form hydrogen peroxide. However, in the presence of IBP, a fraction of the hydroxyl radicals produced attack IBP molecules and initiate its degradation.

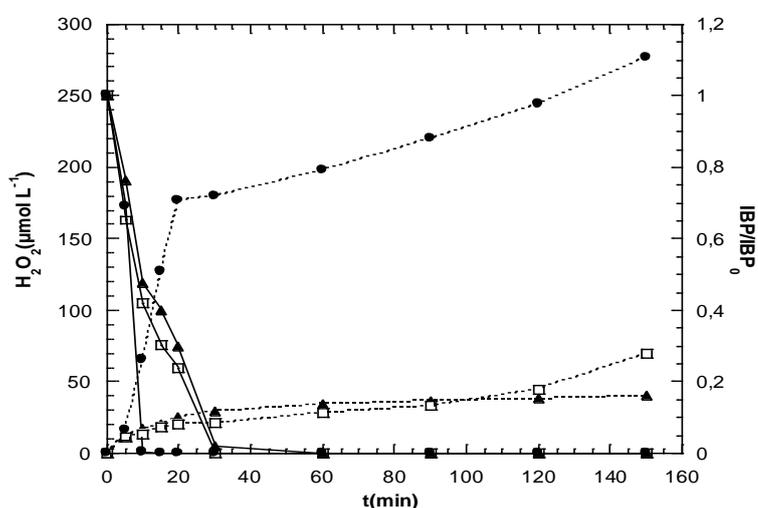
As IBP concentration increases, Reaction (10) dominates leading to an increase in IBP degradation rate. Recently, Mendez-Arriaga et al. [32] also observed similar results for degradation of IBP in a 500 kHz batch reactor, and observed a reduction in the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation at higher IBP concentrations.

### 3.4 IBP degradation and hydrogen peroxide formation

Taking into account the above results, the IBP degradation kinetics complied with first-order kinetics [32] and to compare different physical treatments, degradation of IBP by photo irradiation only (UV–“control”), ultrasound only (US), and a combination of both (UV+US) took place under the following experimental conditions: [IBP] = 20mg.L<sup>-1</sup>, pH =5.2, V=300mL . The results of the different experiments are shown in Figure 4. This figure reveals the formation of hydrogen peroxide.

For photo-irradiation treatment, total degradation of IBP was obtained after 60 min. Then, with sonicated systems, IBP was totally eliminated after 30 min. When the ultrasound and UV treatments were combined, a significant enhancement of IBP degradation was observed: 99.65 %after 10 minutes of treatment as shown in Figure 4. Sonophotolysis dramatically increases IBP degradation rate.

Furthermore, the formation of hydrogen peroxide was observed within the first minutes of the experiment with the different treatments.



**Figure 4:** Comparative IBP degradation and evolution of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) concentration (μM) when applying various advanced oxidation processes (UV, US, US/UV). ([IBP] =20mg.L<sup>-1</sup>, pH=5.2, T=25°C, Pc =49.8 W, ultrasonic frequency=500 kHz, UV (254nm, 25W)), (▲) UV, (□) US, (●) UV+US

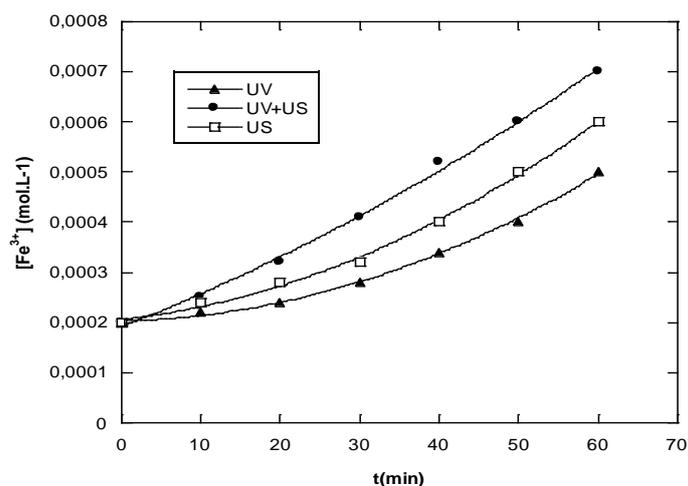
It should be noted that during the first five minutes of experiments, hydrogen peroxide concentrations were quite similar whatever the treatment. Then, the rate of hydrogen peroxide formation in the sonophotochemical process was 0.04 μM min<sup>-1</sup> (Figure 4), whereas with the sonolytic process alone the rate was only 0.014μM min<sup>-1</sup>, and 0.0016 μM min<sup>-1</sup> with the photolysis process alone. After elimination of IBP, a decrease in hydrogen peroxide formation was noticed.

In the combined system, the net rate of hydrogen peroxide formation reached a steady state after 150 min. This matches the results of Wu et al. [33] and Kidak and Ince [34], who also reported that significant IBP degradation was observed in the presence of excess hydroxyl radicals. The presence of this oxidant leads to a major degradation of ibuprofen.

### 3.5 Frick dosimetry

The results confirmed the presence of oxidizing agents: HO•, HO•<sub>2</sub>. Their formation is greater during sonolytic treatment than photolytic treatment. Moreover, the amount of formed radicals is highest when UV+US treatments were combined (Figure 5).

The presence of radicals contributes to elimination of IBP. With respect to peroxide hydrogen, their increased formation during sonophotolysis may account for the higher IBP degradation rate.



**Figure 5:** Development of the  $[\text{Fe}^{3+}]$  formed for each process studied

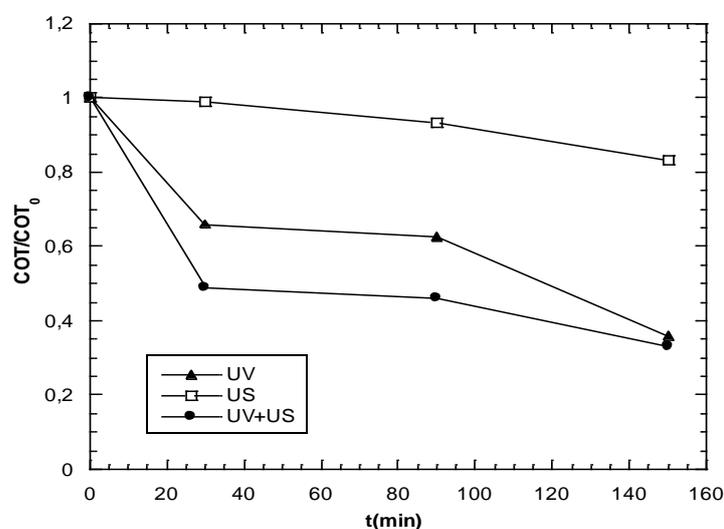
A quantification by sonochemical yield determination is shown in table 2 for each process studied.

**Table2:** Evolution of sonochemical yield for each process studied.

	$G(\text{Fe}^{3+})$ (mol/j)
UV	$3.30 \cdot 10^{-6}$
US	$1.10 \cdot 10^{-5}$
UV+US	$1.64 \cdot 10^{-5}$

### 3.6. Mineralization studies

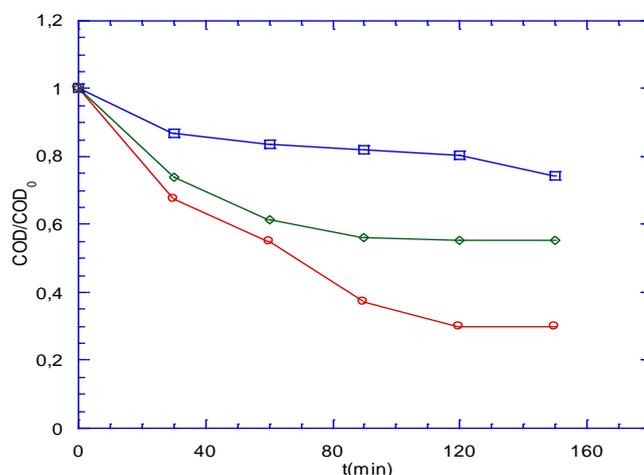
It has been widely reported that some intermediate products of a degradation process are more toxic and carcinogenic than the parent organic compounds [35, 36]. Hence, complete degradation of the pollutants should be guaranteed before discharging them into the ecosystem. A comparison of total organic carbon (TOC) was conducted from the experiments carried out under identical conditions,  $[\text{IBP}] = 20\text{mg.L}^{-1}$  and pH of 5.2, for sonolysis, photolysis and (UV/US), the results obtained are shown in Figure 6.



**Figure 6:** Total organic carbon (TOC) ratio content of IBP during sonolysis, photolysis and (UV+US)

Based on TOC data, the following conclusions can be drawn: UV/US achieves higher TOC elimination (67% in 150 min) than sonolysis (16.8% in 150 minutes) and photolysis UV (63.8% in 150 minutes).

It is known that complete degradation of IBP does not mean that the pollutant is completely degraded, and so the degradation of this pollutant in terms of COD removal was investigated. Figure 7 depicts the evolution of COD/COD<sub>0</sub> during sonication of 20mgL<sup>-1</sup> of IBP at 500 kHz and 49,8W.

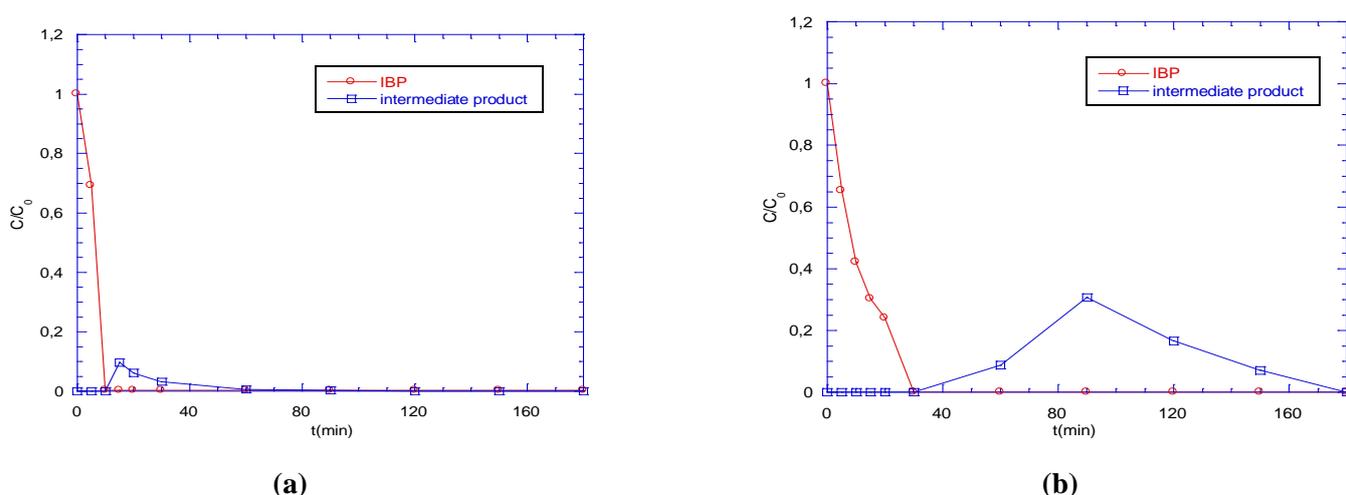


**Figure 7:** Chemical oxygen demand of IBP during 150min of US, UV irradiations and UV+US (pH=5.2, 20mg.L<sup>-1</sup>, Pc=49.8 W and 500kHz, UV (25W and 254nm))(◇) UV, ( □ ) US, ( ● ) UV+US

The COD removal was higher in combined process than sonolysis and photolysis. The maximum COD removal of 70, 2 % was observed for UV+US process.

The formation of more hydrophilic substrates explains the low efficiency of the ultrasonic action for COD removal. Several works have clearly indicated that in water sonochemistry, the efficiency of the HO• radical scavenging of an organic compound is related to its hydrophobicity.

In both cases (UV + US and US only), it is interesting to note that after complete degradation of IBP, a new intermediate products appear, with different retention times close to IBP ones (15.4 min). Figure 8 shows that degradation of IBP leads to the formation of other intermediate products that has not been identified, before leading to degradation for both processes (US figure 8.a) and (UV/US figure 8.b).



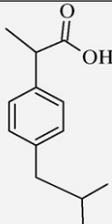
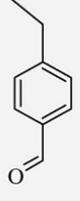
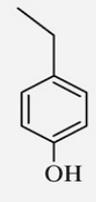
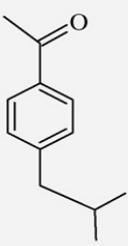
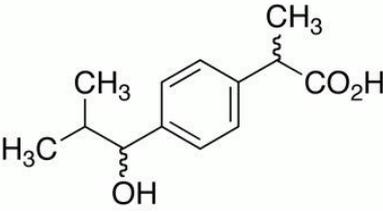
**Figure 8:** a) Sonolysis US: 500kHz, ultrasonic power=80W and b) sonophotolysis US: 500kHz, ultrasonic power=80W + UV= 25W of IBP (formation of intermediate products) ([IBP]=20mg.L<sup>-1</sup>, T=25°C, pH=5.2)

Quantification and complete mass balance of all degradations are very difficult to analyze, whatever the operating conditions. Some information is missing, e.g. identification of some intermediate products. Thus, the

decision was taken to propose an original evaluation method, formulating the degradation product concentrations in an “equivalent COD”. On this basis, the following facts were set forth:

- Each compound can be quoted in a COD value. This value was measured by a calibration prior to the degradation tests. It will be measured for all compounds identified by their retention times: IB, 4-Ethylbenzaldehyde, 4-Ethylphenol, 1-Hydroxyibuprofen, 4-Isobutylacetophenone. Values obtained by experimental measurements on a synthetic solution were compared in the theoretical COD.
- The global amount of COD is the sum of all the compounds, whether or not they are identified. Therefore, the residue consists of the COD of all unknown compounds, hereinafter referred to as “others”.

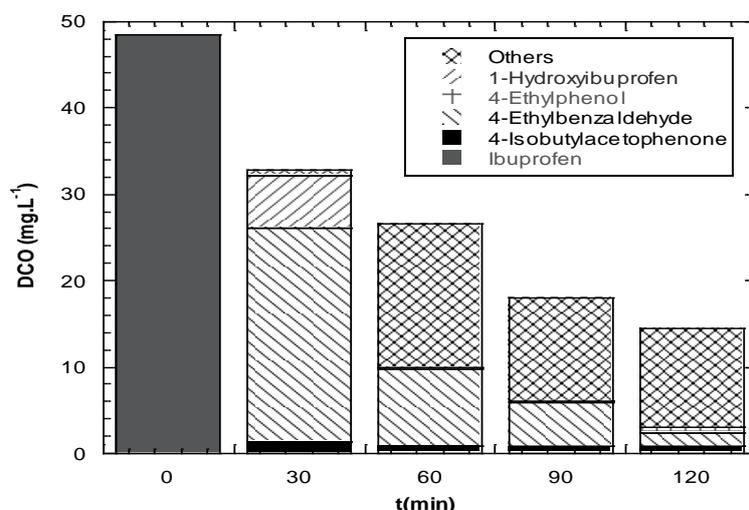
**Table 3:** Degradation products identified for IBP during sonolysis.

	Products	Retention time (min)
	 Ibuprofen	15.6
1	 4-ethylbenzaldehyde	8.1
2	 4-ethyl phenol	5.8
3	 4-isobutylacetophenone	2.1
4	 1-hydroxy Ibuprofen	3.2

A final experimental degradation of IBP at 20 mg.l<sup>-1</sup> was carried out by 500 kHz ultrasound at 49.8 W and pH=5.2. Then, degradation of Ibuprofen took place, with samples taken every 30 min for 2 hours. For each sample, the following measurements were taken:

- global Chemical Oxygen Demand (COD)
- Analysis by HPLC, giving the concentration of the degradation product identified at various retention times: IB, 4-Ethylbenzaldehyde, 4-Ethylphenol, 1-Hydroxyibuprofen, 4-Isobutylacetophenone.

Then, all concentrations are converted into their equivalent COD, and the difference between the sum of the COD from the identified compounds and the global COD measured at a given time is used to calculate the COD of the “others”. The results give the histogram shown in figure 9. After 30 min of sonication, it is interesting to note that, nearly all of IBP has been removed, degradation is not complete and the 4 main degradation products are present: 4-Ethylbenzaldehyde, 4-Ethylphenol, 1-Hydroxyibuprofen, 4-Isobutylacetophenone, with a preponderant percentage of 4-Ethylbenzaldehyde. These compounds are representative of organic content after 30 min. After this time, the presence of 4-Isobutylacetophenone is constant, 4-Ethylbenzaldehyde continues to decrease, while 4-Ethylphenol and 1-Hydroxyibuprofen disappear. Except in rare cases, organic content will consist of non-identified compounds, which seem to undergo a lower degradation rate.



**Figure 9:** Chemical oxygen demand of IBP and intermediate products during sonolytic treatment (pH=5.2, 20mg.L<sup>-1</sup>, Pc=80 W and 500kHz)

## Conclusion

Degradation of ibuprofen in water by ultrasonic irradiation was investigated and compared with a treatment by UV irradiation and a sonophotolytic process.

The study has shown that IBP is effectively eliminated under ultrasonic irradiation (500 kHz) and was more efficient than photolytic treatment. The degradation rate increased proportionally as ultrasonic power increased from 10 to 80 W. The extent of degradation was inversely proportional to the initial concentration of substrate. The initial sonolytic degradation rate of IBP at different concentrations shows that, the higher the substrate concentration, the higher the initial decomposition rate. IBP sonochemical degradation in water occurs mainly through reactions with hydroxyl radicals at the bubble/solution interface.

A combination of UV and ultrasonic treatments leads to a significant enhancement of the IBP degradation rate. In this case, the higher rate of hydrogen peroxide formation may account for the results. The most favorable condition for degradation was observed at pH 5.2.

## References

1. Klavarioti M., Mantzavinos D., *Environ. Int.* 35 (2009) 402-417
2. Verlicchia P., Al Aukidya M., Zambello E., *A review, Science of The Total Environment.* 429 (2012) 123–155.
3. Miede C., Choubert J-M., Ribeiro L., Eusebe M., Coquery M., In Andrea Köhl editor, *Proceedings of the 5th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/Hazardous Substances in Water.* Micropol & Ecohazard. DECHEMA e.V. Frankfurt/Main, Germany.(2008).

4. Loaiza-Ambuludi S., Panizza M., Oturan N., Özcan A., Oturan M A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 702 (2013) 31.
5. Singla R., Grieser F., Ashokkumar M., *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 28.
6. Lorimer J.P., Mason T.J., Plattes M., and Phull S.S., *Ultrasonics Sonochemistry*.7(2000)237.
7. Chiha M., Hamdaoui O., Baup S., Gondrexon N., *Ultrasonics Sonochemistry*.18(5) (2011)943.
8. Villaroel E., Silva-Agreto J., Petrier C., Taborda G., Torres-Palma R.A., *Ultrasonics Sonochemistry*.21(5) (2014) 1763.
9. Villegas-Guzman P., Silva-Agreto J., Giraldo-Aguirre A.L., Flórez-Acosta O., Petrier C., Torres-Palma R.A., *Ultrasonics Sonochemistry*.22 (2015)211.
10. Ai Z, Lu L., Zhang L., Qiu J., Wu M., *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 7430.
11. Emery R.J., Papadaki M., Freitas dos Santos L.M., Mantzavinos D., *Environ. Int.* 31 (2005) 207.
12. Isariebel Q.P., Carine J.L., Ulises-Javier J.H., Anne-Marie W., Henri.,*D.Ultrason. Sonochem.*16 (2009) 610–616.
13. Hartmann J., Bartels P., Mau U., Witter M., Timpling W.V., Hofmann J., Nietzsche E., *Chemosphere*, 70 (2008) 453.
14. Chen Y.C., Vorontsov A.V., Smirniotis P.G., *Photochem. Photobiol. Sci.* 2 (2003) 694.
15. Naddeo V., Meric S., Kassinos D., Belgiorno V., Guida M., *Water Res.* 43 (2009) 4019.
16. Neddeo V., Belgiorno V., Kassinos D., Mantzavinos D., Meric S., *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 179.
17. Joseph J.M., Destailats H., Hung H.M., Hoffmann M.R., *J. Phys. Chem. A*. 104 (2000) 301.
18. Peller J., Wiest O., Kamat P.V., *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1926.
19. Hirano K., Nitta H., Sawada K., *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 271.
20. Thokchom B., Kim K., Park J., Khim J., *Ultrasonics Sonochemistry*.22 (2015)429.
21. Yuan F., Hu C., Hu X., Qu J., Yang M., *Water Research*.43(6)(2009)1766.
22. Madhavan J., Grieser F., Ashokkumar M.,*Journal of Hazardous Materials*. 178(2010)202.
23. Mason T.J., Lorimer J.P., Bates D.M., *Ultrasonics Sonochemistry*.30(1)1 (1992)40.
24. Mandroyan A., Viennet R., Bailly Y., Doche M.L., Hihn J.Y., *Ultrasonics Sonochemistry*.16 (2009) 88.
25. Iida Y., Yasui K., Tuziuti T., Sivakumar M., Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal*, 80 (2005) 159.
26. Hatanaka S.I., Yasui K., Kozuka T., Tuziuti T., Mitome H., *Ultrasonics*.40 (2002) 655.
27. Mason T.J., Lorimer J.P., The applications and uses of ultrasound chemistry,*Sonochemistry*.(1988).
28. Périer C., Combet E., Mason T., *Ultrasonics Sonochemistry*.14(2) (2007) 117.
29. Emery R., Papadaki M., Freitas dos Santos L.M., Mantzavinos D.,*Environment International*.31 (2005) 207.
30. Lim M.H., Kim S.H., Kim Y.U., Khim J., *Ultrasonics Sonochemistry*.14 (2007) 93.
31. Hamdaoui O., Naffrechoux E., *Ultrasonics Sonochemistry*.15 (2008) 981.
32. Mendez-Arriaga F., Torres-Palma R.A., Petrier C., Esplugas S., Gimenez J., Pulgarin C., *Water Research*.42 (2008) 4243.
33. Wu C., Liu X., Wei D., Fan J., Wang L., *Water Research*. 35 (2001) 3927.
34. Kidak R., Ince N.H., *Journal of Hazardous Material*. 146 (2007) 630.
35. Weisburger J.H., *Mutat., Res.* 506–507 (2002) 9–20.
36. Jakopitsch C., Regelsberger G., Furtmuller P.G., Ruker F., Peschek G.A., Obinger C., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 287 (2001) 682.

(2017) ; <http://www.jmaterenvironsci.com/>

# Enhanced Performance of Fe-JUL-15 Prepared by Ultrasonic Method through the Photo-Degradation of Ibuprofen

D. Guettaia,<sup>a,b</sup> A. Boudjemaa ,<sup>a</sup> K. Bachari,<sup>a</sup> and M. Mokhtari<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Siège ex-Pasna Zone Industrielle, Bou-Ismaïl CP 42004, Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques, BP 384, Tipaza, Algérie; amel\_boudjemaa@yahoo.fr; guettaidjalila@yahoo.fr (for correspondence)

<sup>b</sup>Inorganic Chemistry and Environment Laboratory, University of Tlemcen. P.O. Box 119, 13000, Tlemcen, Algeria

Published online 00 Month 2017 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI 10.1002/ep.12748

*The present study involves the degradation of ibuprofen (IBP) anti-inflammatory drug used in the pharmaceutical sector by photo-catalysis, photolysis and photo-Fenton processes. IBP degradation through these processes was investigated under UV irradiation used a catalyst based on iron incorporated in mesoporous silica framework (JUL-15). The catalyst was characterized by XRD, BET, FTIR, diffuse reflectance UV-Vis, SEM/EDX, and electrical conductivity. The photo-catalytic properties of this material were evaluated via IBP degradation by varying different parameters as the pH levels, the concentration of IBP and the catalyst amount. The IBP abatement was monitored by UV-visible spectrophotometry and HPLC. The characterization results indicated that the material has a small particles size and a specific surface area above 109 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The optical band gap (~ 1.4 eV) obtained from Kubelka-Munk equation was well suited in the UV region. A higher degradation was observed with an initial catalyst concentration of 0.25 g/L. Moreover, the catalyst demonstrates significant photo-degradation after 210 min under UV light (lamp's wavelength of 254 nm). © 2017 American Institute of Chemical Engineers Environ Prog, 00: 000–000, 2017*

*Keywords:* Fe-JUL-15, ultrasonic method, IBP degradation, UV irradiation, photo-catalysis

## INTRODUCTION

The elimination of toxic compounds present in aquatic environment is the most challenges facing scientists. Among of these pollutants present are pharmaceuticals compounds which constituted a large group of human and veterinary pharmaceutical compounds. In this light, several works have been made over the last two decades to improve the environmental pollution by developing sustainable methods for the wastewater treatment. Among of these methods is the advanced oxidation processes (AOPs). This process has attracted researcher's attention due to their higher efficiency to remove a low levels concentration (µg/L or ng/L) of various kinds of organic compounds [1–4]. The main advantage of AOPs is the ability to mineralize the organic pollutants to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and water (H<sub>2</sub>O) [5]. Also, AOPs, is a low-cost and environmentally friendly process such as

ozonation, Fenton, photo-catalysis, dielectric barrier discharge...etc. There are different methods for the elimination of organic pollutants from wastewater as physicochemical and biological processes but AOPs is the improved one for the elimination of various kinds of organic and inorganic compounds. Usually, AOPs methods depend on the use of material and light for photo-catalysis and heterogenous photo-Fenton processes which is the subject of the present work [6]. Also, it can base on dielectric barrier discharge (plasma method) at the interface gas/water used for the decomposition of organic contaminated in the wastewater [7]. The advantage of plasma treatment compared to the conventional methods is the mineralization of pollutants, whereas in physical methods, pollutants transferred from step to another one [8,9].

Conversely, among the AOPs is a photo-catalysis process, heterogeneous and homogeneous photo-catalysis which is based on the irradiation [9] and on the catalyst with a semiconductor property [10,11]. An efficiency and successful application of photo-catalysis depend on the interaction between pollutant and catalyst at the interface semiconductor/electrolyte and also on the irradiation source.

The major sources of the pharmaceutical pollutants in the wastewaters are the origin of the pharmaceutical industries [12]. Thus, it has been found in natural water; as surface and drinking water. This attendance is due to the (i) incomplete elimination of these products and (ii) the process used is not an effective to mineral and/or decompose a low pollutant's concentration [13–17]. As a result, the pollution has become an emerging environmental problem [18]. On the other side, 2-[3-(2-methylpropyl) phenyl] propanoic acid is known with a commercial name ibuprofen (IBP). It is usually used as an anti-inflammatory drug for the treatment of fever, migraine, muscle aches, arthritis and toothaches. It is found as a pollutant in aqueous environments due to it incomplete consumption by the human body. Several amount of IBP have been fabricated around the world due to the increasing of the human consumption [19]. Therefore, the environmental results coming from industrial and domestic waste are identified IBP as a major contamination in aquatic and soil environments [20–22]. The main advantage of the present study is the preparation by ultrasonic route the material based on the silicate material modified by the iron particles. The active

species, iron localized in JUL-15 structure are characterized by several techniques, and their catalytic performances are investigated by photolysis, photo-Fenton and photo-catalysis processes. The main goal is to evaluate the removal of IBP through heterogeneous photo-catalysis under UV light on the new photo-catalyst Fe-JUL-15. Such choice is motivated by the low cost, easy preparation and optical gap, close to the optimal value for solar applications.

## MATERIALS AND METHODS

### Reagents

Zonyl (FSO-100), FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O, ethanol and tetraethylorthosilicate (TEOS) were purchased from Sigma Aldrich, Merck and Aldrich, respectively. Ibuprofen was purchased from Sigma, sulfuric acid (99%) and ammonium molybdate (99%) was obtained from Aldrich and Sigma-Aldrich, respectively. Potassium iodide was acquired from Hepta and water for the preparation of the solutions was purelab UHQ ELGA quality.

### Preparation of Fe-JUL-15 Material

Ultrasonic synthesis of mesoporous molecular Fe-JUL-15 with a Si/Fe molar ratio equal to 35 was performed using an ultrasonic Cleaner Branson 5210 system. The synthesis was performed in a sealed glass bottle. The mixture of FSO-100 and FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O (0.8 g) was dissolved in 30 mL of water under stirring vigorous at room temperature for 0.5 h. After homogenizing, 5.6 mL of TEOS was drop wise added into the first solution under ultrasonic irradiating (frequency = 40 kHz, power = 250 W) at room temperature for 3.5 h. The precipitated product was collected by filtration, washed thoroughly with acidified ethanol solution for removal of the surfactant template. Finally, the sample was dried in an oven at 80°C and calcined at 500°C in air for 6 h. The material was labelled Fe-JUL-15.

### Characterization Techniques

The structure and the composition of the prepared material were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) using the diffractometer Bruker (D8 Advance). XRD equipped with Ni-filtered copper radiation (1.5406 Å) in the range 10–90°. BET analysis was performed with a Micromeritics ASAP2010 volumetric adsorption analyzer at 77 K. The powder was degassed under vacuum at 573 K over night before measurement. The Fourier transform infrared (FTIR) spectrum was recorded with a Perkin-Elmer FTIR 1000 spectrometer; the spectrum recorded at room temperature and in the frequency range of 400–4000 cm<sup>-1</sup>. The morphology of the material was studied by field emission scanning electron microscopy Quanta TM 250 equipped with an energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX). Diffuse reflectance spectroscopic (DRS) studies were performed using a Shimadzu model UV-2100 spectrophotometer, equipped with an integrating sphere accessory. The reflectance (R) was ranged from 200 to 1100 nm. The data were transformed to a magnitude proportional to the extinction coefficient (α) using the Munk-Kubelka (M-K) equation [23]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

To measure the electrical conductivity, the material was pressed into pellets, by applying a pressure of 3 bars and sintered at 500°C. The electrical characterization was performed using 5 K-step measurements in the temperature range (25–200°C) by the two-probe method using GWIN-STEK model: GDM-8255.

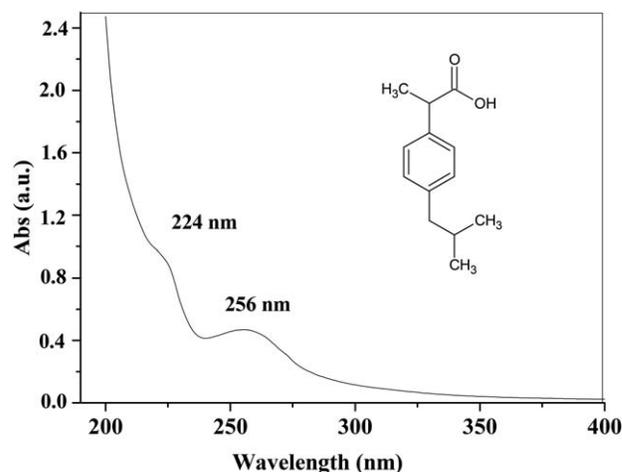


Figure 1. UV-vis Spectrum of IBP.

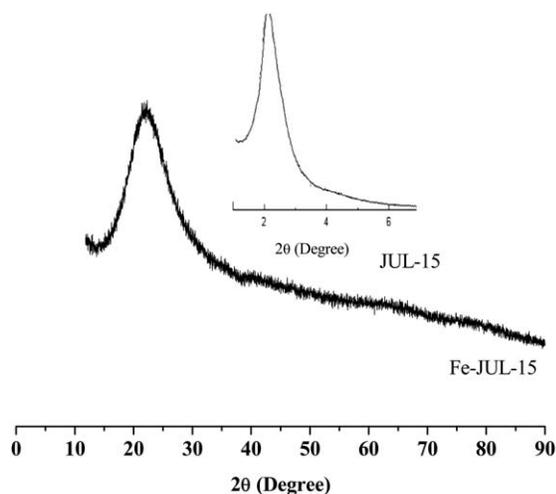
### Photo-Catalytic Degradation of Ibuprofen

All the experiments were performed at 25°C. Photolysis, photo-Fenton and photo-catalysis experiments were performed in the same experiments setup. The IBP degradations were performed in 500 mL cylindrical double walls reactor (borosilicated glass). The reactor was equipped with UV lamp (25 W, low pressure mercury vapor lamp, λ<sub>max</sub> = 254 nm) encased in a quartz tube. The temperature was regulated using a water bath equipped with temperature controller. For the photo-catalysis experiment, 50 mg of catalyst was dispersed in 300 mL of aqueous IBP solution with an initial concentration of 50 mg/L. During irradiation, 3 mL of the solution was taken at regular time intervals and centrifuged to separate the photo-catalyst particles (in the case of photo-catalysis). All the experiments were replicated three times. The wavelength of the IBP absorption was determined with a UV-visible spectrophotometer (Perkin Elmer) (Figure 1). IBP concentrations were determined with High performance liquid chromatography (HPLC) system Perkin Elmer at a fixed wavelength of 224 nm with a column C18 using water/acetonitrile as mobile phase with a ratio 50:50, a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup> at room temperature and injection volume of 20 μL. pH measurements were made with a pH meter (Adwa AD 1030). Calibration of the apparatus was provided with standard buffer solutions (pH 4, 7, and 10). Chemical oxygen demand (COD) was measured using a Loviband MD200 COD VARIO photometer and COD WTW CR 2200 V1.04 heating block. Hydrogen peroxide was monitored by measuring the absorbance at λ = 350 nm using a Lambda 25 UV-Vis spectrophotometer.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Structural Properties

The XRD pattern of Fe-JUL-15 exhibits a broad peak at 2θ ~ 22° characteristic of silicate material (Figure 2). Conversely, no characteristic reflection peaks of iron species can be detected suggesting that; (i) iron is incorporated into the silica framework structure and/or (ii) Fe nanoparticles is formed with very small particle sizes with highly dispersed on the surface of silica. In general, the phase can be detected by XRD technique when the phase content is higher than 1%. Therefore, it was difficult to identify the crystalline phases of iron. In the low angle, XRD pattern of the solid showed a broad peak at 2θ = 2° characterizing a mesoporous material not well-crystallized (Figure 2 insert). Using ultrasonic synthesis route, most of iron species are tetrahedral incorporated into the meso-structured framework in



**Figure 2.** XRD pattern of Fe-JUL-15 prepared by ultrasonic method. Inset XRD of JUL-15.

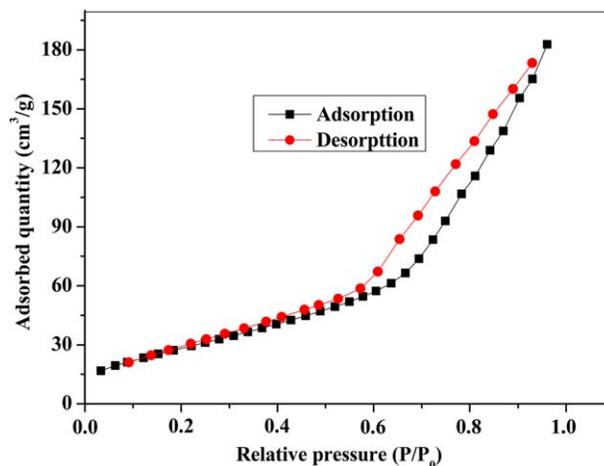
**Table 1.** Physico-chemical characteristics of the catalyst.

Sample	Mass % by EDX	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Fe-JUL-15	Fe: 0.98 Si: 33.45	109.7	0.282

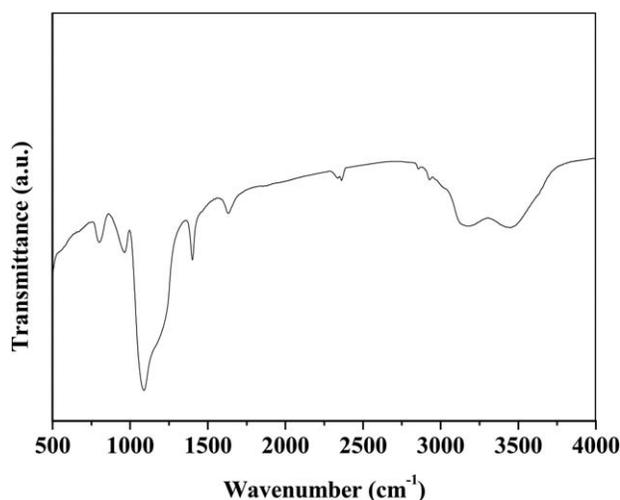
alkaline media. The surface area of the sample calculated by the BET method is shown in Table 1. The surface area and the pore volume are 109.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 0.282 cm<sup>3</sup>/g, respectively. Also, the material showed type IV adsorption isotherms with hysteresis loops in the relative range of 0.4–1.0 (Figure 3), indicated the presence of mesoporous structure [24]. The presence of hysteresis loops might be accredited to the condensation of the nitrogen gas in the pores. FTIR spectroscopy is an important method to characterize the structural properties of molecular sieves and it has been largely used for the study of mesoporous materials. The survey of iron structure in the mesoporous framework has been given by investigating both the hydroxyl stretching (3800–3400 cm<sup>-1</sup>) and framework (1350–400 cm<sup>-1</sup>) regions [21,22,25]. In general, the band absorbed at 3750–3700 and 3670–3610 cm<sup>-1</sup> characteristic of free silanols and Bronsted acid sites, respectively (Figure 4). Framework stretching modes of Si-O band are located at 1396, 1093, 946, and 806 cm<sup>-1</sup> can derive from the stretching vibrations of [SiO<sub>4</sub>] tetrahedral primary building unit split by crystal field effects. While the absorption band in 800–700 cm<sup>-1</sup> interval derives from the symmetric mode in the isolated [SiO<sub>4</sub>] tetrahedron [26]. However, the formation of a broad absorption centered at 3459 and 3164 cm<sup>-1</sup> due to hydrogen bonded silanolic species suggests that the template removal by thermal activation is accompanied by some extraction of Fe<sup>3+</sup> with formation of hydroxyl. The bands at 2366, 2331, and 1635 cm<sup>-1</sup> are attributed to the combination framework modes. Figure 5 showed the EDX results, revealing the presence of Fe, Si and O in the sample. The material composition checked by EDX show Si/Fe atomic ratio around 34.13, which is in agreement with the theoretical stoichiometry (Si/Fe = 35) (Table 1).

### Optical and Electrical Properties

The diffuse reflectance spectra of Fe-JUL-15 shows three absorption bands corresponding to hematite either isolated

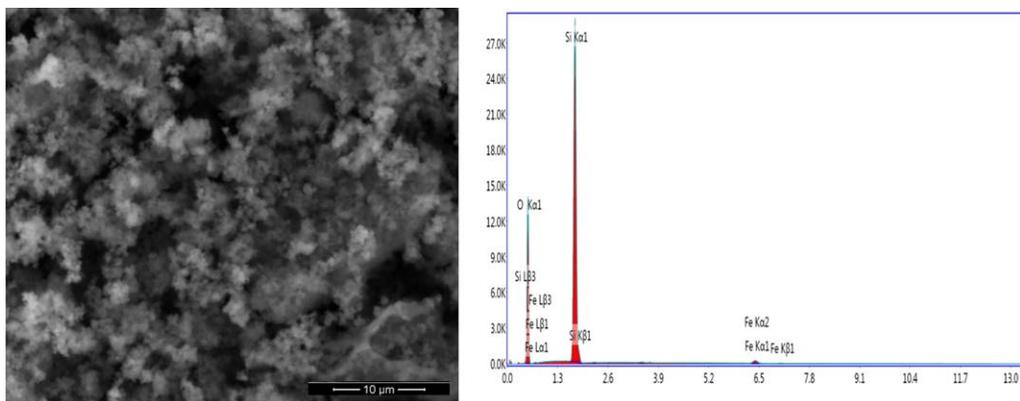


**Figure 3.** Nitrogen adsorption/desorption isotherm of Fe-JUL-15 at 77 K. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

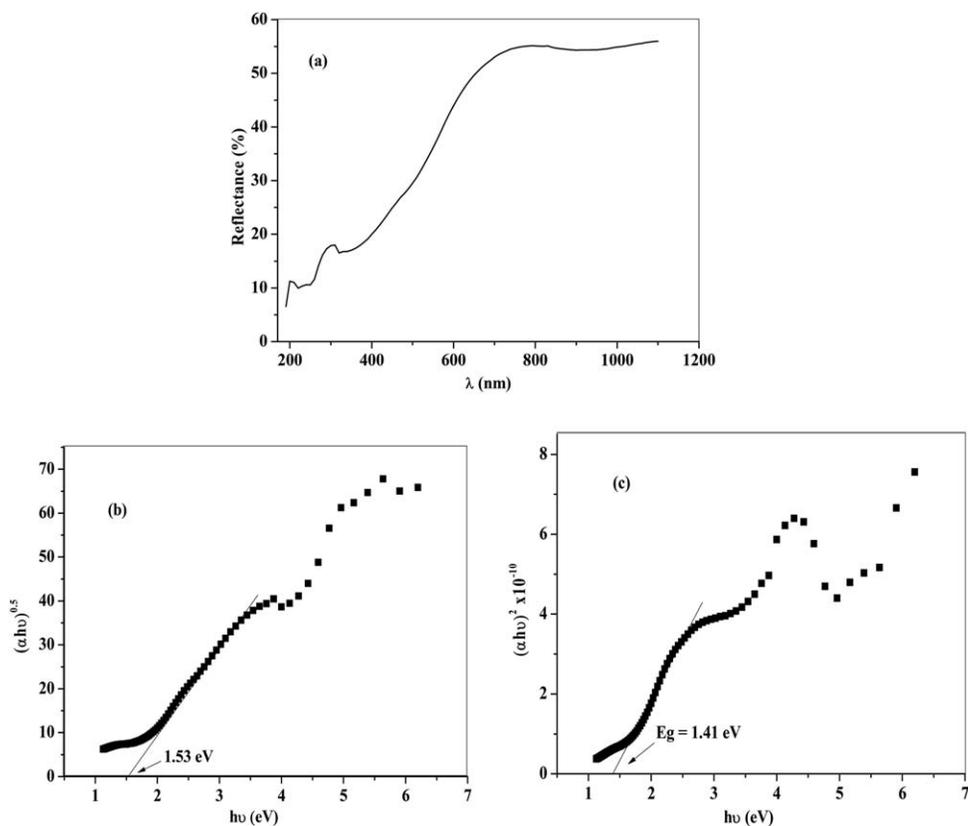


**Figure 4.** FTIR Spectrum of Fe-JUL-15 sample.

or agglomerated forming rafts at the silica surface (Figure 6a). The bands around 200 and 300 nm attributed to the charge transfer O<sup>2-</sup>: 2p – Fe<sup>3+</sup>: 3d involved in FeO<sub>4</sub> tetrahedral units [27]. It is indicated the presence of either extra-framework iron oligomers or segregated iron oxide clusters. The second transition is characteristic of iron oxide; 2d-FeO<sub>x</sub> species or ferric species 3d-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. It is known that the bulk α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited a broad absorption band with a maximum at 560 nm [28]. The band gap (E<sub>g</sub>) values are calculated with the Kubelka-Munk (K-M) equation. It is known that material presents a direct allowed transition [29]. In our case, K-M plots are plotted as [F(R) vs. hν]<sup>n</sup>, with n = 1/2 for an indirect transition and n = 2 for direct transition (Figure 6b,c). From the K-M plots, the material has a gap E<sub>g</sub> ~1.41 and 1.53 eV for direct and indirect transition, respectively. Generally, it is estimated that the low energy values result in more photoactive material under visible irradiation. When, the material is modified with silica the iron absorption move from visible to UV region. The logarithm of the electrical conductivity (σ) vs. reciprocal temperature (Figure 7) clearly shows a semi-conducting behavior indicating that σ is thermally activated over the investigated temperature range and the increasing of



**Figure 5.** SEM surface morphology and EDX spectrum for synthesized material. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



**Figure 6.** UV-Vis diffuse reflectance spectrum (a) and the indirect (b) and the direct (c) band gap transition.

the conductivity with increasing temperature indicating semi conducting-like behavior which obeys to an Arrhenius type law:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

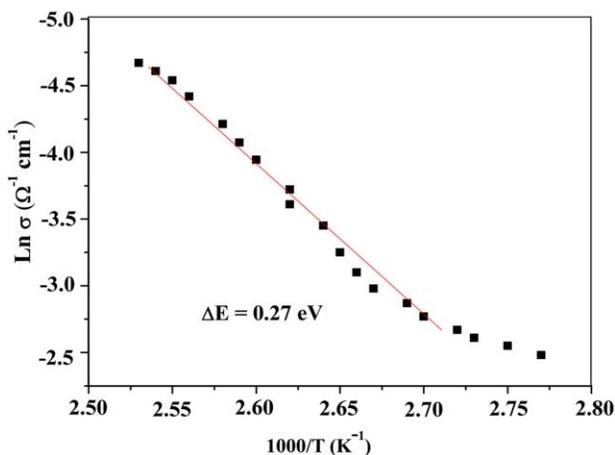
The activation energy ( $\Delta E$ ) calculated from the linear slope is 0.27 eV.

### Photo-Catalytic Reactivity

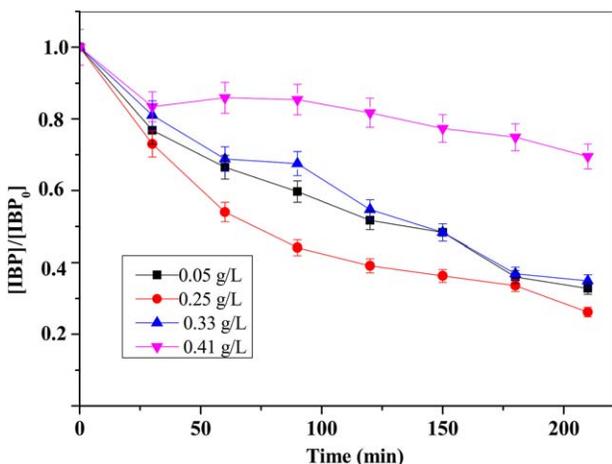
#### Effect of Catalyst Concentration

The photo-degradation efficiency of many pollutants is a function of the photo-catalyst amount. The effect of Fe-JUL-

15 concentration on the IBP removal is studied over the amount range of [0.05–0.41 g/L] with IBP concentration of 50 mg/L. These experiments are conducted at neutral pH  $\sim$  7 and during 210 min of irradiation. The removal yield (around 73.8%) is the highest with a catalyst concentration of 0.25 g/L (Figure 8). The decrease in the degradation efficiency for Fe-JUL-15 concentration of 0.41 g/L may be explained by the excess of catalyst amount that acts as trap hydroxyl radicals and prevents the IBP degradation. When the catalyst amount increased, IBP efficiency decreases and passed from 73.8, 65.1, and 30.5 for the catalyst concentration 0.25, 0.33, and 0.41 g/L, respectively. The light's scattering and absorption's also accounts for the regression of the photo-activity.



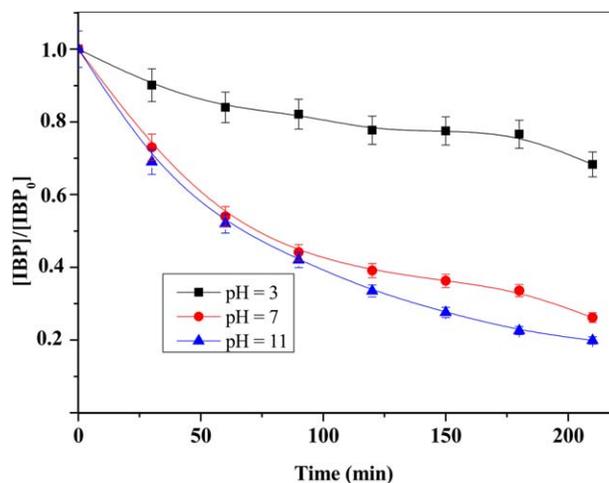
**Figure 7.** Logarithm of the electrical conductivity vs. reciprocal temperature of Fe-JUL-15. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](#)]



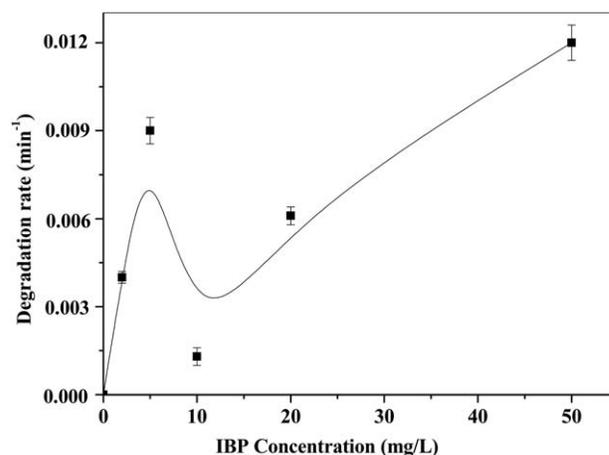
**Figure 8.** Influence of catalyst amount on IBP removal: [IBP] = 50 mg/L and at neutral pH. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](#)]

#### Effect of pH

In the wastewater treatment, a crucial parameter is the pH because depending on its value the discharged effluent can or cannot be able for subsequent stages in the treatment. The logarithm of acid dissociation constant (pKa) value of IBP is 4.9 where the removal rate is maximized. Above this value ionic IBP is the predominant specie. Conversely, at lower values, IBP is principally found in its molecular form. Thus, to study the photo-catalytic activity effect on the different IBP structures both ionic and neutral forms three pH values are selected pH = 3, 7, and 11 (Figure 9). An increase in the yield of IBP degradation under alkaline media is observed. The IBP conversion reached follows the order: pH 11 > natural pH > pH 3. The degradation rate decreased at natural and acidic (~ 3) pH due to the fact that a higher number of OH<sup>•</sup> species recombine to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and do not interact with IBP. The highest accumulation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is observed at pH 3 due to the recombination of OH<sup>•</sup> being faster than OH<sup>•</sup> attacked on IBP. These results confirmed the efficiency of the process for the elimination of pollutants over a wide pH range with much less iron loss than in the homogeneous Fenton process [30].



**Figure 9.** Effect of the pH on photo-degradation of IBP: [IBP] = 50 mg/L and catalyst amount = 0.25 g/L. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](#)]



**Figure 10.** Photo-catalytic degradation rates obtained as function of IBP concentration.

#### Effect of IBP Concentration

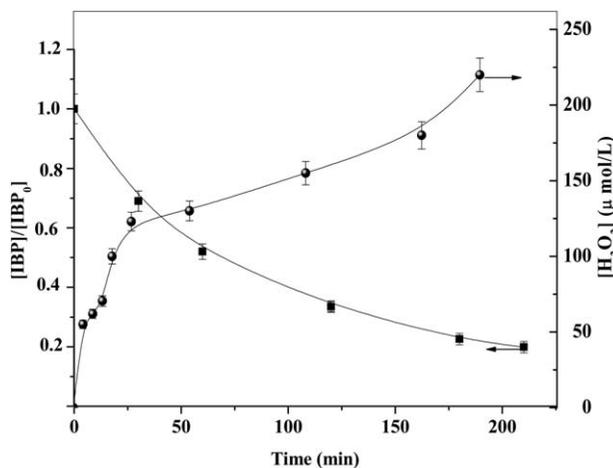
Recently several authors claim that the degradation of organic compounds does not obey first order kinetics [31,32]. To test this, IBP degradation by photo-catalysis with the concentration of 2, 5, 10, 20, and 50 mg L<sup>-1</sup> are followed in the alkaline medium (pH ~ 11). Figure 10 depicts the effect of IBP concentration on the photo-catalysis degradation rate. For the concentration 2, 5, 10, 20, and 50 mg L<sup>-1</sup>, the kinetic constants of IBP degradation are 0.004, 0.009, 0.0013, 0.0061, and 0.012 min<sup>-1</sup>, respectively. The highest kinetic constant is obtained with the concentration of 50 mg L<sup>-1</sup> (Table 2). So, it is observed that, the degradation rate increased with an increase of initial concentration, in agreement with Madhavan et al. [33]. Compared the rate constants of the present system, the better efficiency is similar for the BiVO<sub>4</sub> photo-catalyst [34].

#### IBP Degradation and Hydrogen Peroxide Formation

The IBP degradation kinetics is complied with pseudo-first-order kinetics [34]. To compare different physical treatments, the degradation of IBP by photo-catalysis took place under the following experimental conditions as IBP concentration (50 mg L<sup>-1</sup>), pH 11 and [Fe-JUL-15] = 0.25 g/L. The

**Table 2.** Kinetic parameters of IBP photo-catalytic degradation.

[IBP] (mg L <sup>-1</sup> )	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	<i>R</i> <sup>2</sup>
2	0.004	0.960
5	0.009	0.968
10	0.0013	0.97
20	0.0061	0.994
50	0.012	0.999



**Figure 11.** Removal of IBP and variation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: [IBP] = 50 mg/L; [Fe-JUL] = 0.25 g/L, at pH = 11.

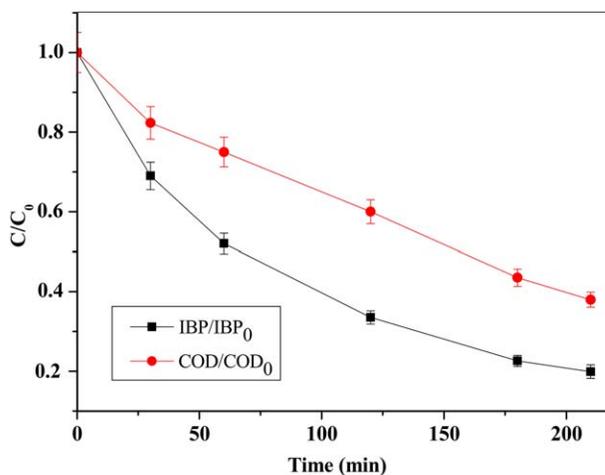
results regrouped in Figure 11 revealed the formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. It can be seen that the concentration of generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> increased from 0 to 220 μmol/L with increasing IBP degradation from 0 to 80%, respectively [35].

#### Mineralization Study

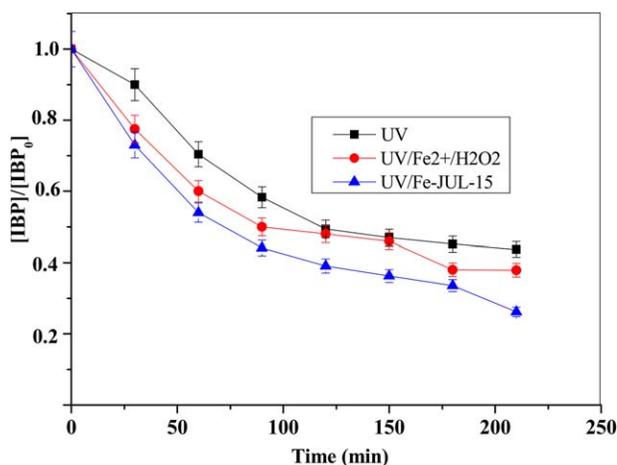
To evaluate the photo-catalytic activity of the product, destruction of IBP (with an initial concentration of 50 mg L<sup>-1</sup>) in aqueous solution (pH ~ 11) in the presence of Fe-JUL-15 (0.25 g/L) and under UV irradiation is monitored. As shown in Figure 11, around 80% of IBP is destroyed after 210 min of irradiation. This result shows that the Fe-JUL-15 has high efficiency for photo-catalytic decomposition of IBP. To investigate the mineralization degree of IBP during the heterogeneous photo-catalytic process, the removal of chemical oxygen demand (COD) is also examined (Figure 12). Under UV irradiation, COD removal efficiency is observed to increase to 62% after 210 min of treatment. However, only a maximum of 80% of IBP removal is obtained which corresponded to 10% of the total organic content (TOC) reduction.

#### Photolysis and Photo-Fenton Reactivity

To further confirm the photo-catalytic activity of Fe-JUL-15 catalyst, the degradation of IBP as a model persistent of organic pollutant is investigated by the UV/Fe-JUL-15 process in comparison with the UV irradiation and the UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conducted in acidic medium (pH ~ 3). The photo-catalytic results are displayed in Figure 13. It can be seen that, after 210 min of irradiation, only 59.3% of IBP has been destroyed in the presence of UV irradiation, while with UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process it is achieved 62.1%. Therefore, the main active species responsible to the photo-degradation are °OH, h<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>°</sup> which followed the sequence °OH > h<sup>+</sup> > O<sub>2</sub><sup>°</sup> [36]. Thus, the maximum degradation of IBP is observed in



**Figure 12.** Removal of IBP and the variation of COD: [IBP] = 50 mg/L, [Fe-JUL] = 0.25 g/L, at pH = 11. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



**Figure 13.** Removal of IBP under various processes; [IBP] = 50 mg/L, [Fe-JUL] = 0.25 g/L, [Fe<sup>2+</sup>] = 0.25 g/L, [IBP]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 13, V = 300 mL, T = 25°C. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

presence of UV/Fe-JUL-15 (73.8%) using a catalyst concentration of 0.25 g/L.

#### CONCLUSION

The silicate mesoporous material modified with iron is prepared by the ultrasonic method and characterized with different techniques. The photo-catalytic performance of the material prepared has been assessed for IBP photo-catalytic degradation and compared their performance with photolysis and photo-Fenton process. It is observed that the UV system is less efficient than the two other processes. The material with a porous structure showed a high efficiency via IBP degradation under UV light which followed a pseudo-first-order kinetics. The treatment efficiency increased in the sequence: UV < UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < UV/Fe-JUL-15.

#### REFERENCES

- Borges, M., García, D., Hernández, T., Ruiz-Morales, J., & Esparza, P. (2015). Supported photocatalyst for removal

- of emerging contaminants from wastewater in a continuous packed-bed photoreactor configuration, *Catalysts*, 5, 77–87.
2. Rao, Y.F., Xue, D., Pan, H., Feng, J., & Li, Y. (2016). Degradation of ibuprofen by a synergistic UV/Fe(III)/Ozone process, *Chemical Engineering Journal*, 283, 65–75.
  3. Yuan, C., Hung, C.-H., Li, H.-W., & Chang, W.-H. (2016). Photodegradation of ibuprofen by TiO<sub>2</sub> co-doping with urea and functionalized CNT irradiated with visible light: Effect of doping content and pH, *Chemosphere*, 155, 471–478.
  4. Xiang, Y., Fang, J., & Shang, C. (2016). Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, *Water Research*, 90, 301–308.
  5. Carp, O., Huisman, C.L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177.
  6. Calza, P., Hadjicostas, C., Sakkas, V.A., Sarro, M., Minero, C., Medana, C., & Albanis, T.A. (2016). Photocatalytic transformation of the antipsychotic drug risperidone in aqueous media on reduced graphene oxidized TiO<sub>2</sub> composites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 96–106.
  7. Manoj Kumar Reddy, P., Rama Raju, B., Karuppiah, J., Linga Reddy, E., & Subrahmanyam, C. (2013). Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor, *Chemical Engineering Journal*, 217, 41–47.
  8. Kumar Reddy, P.M., Dayamani, A., Mahammadunnisa, S., & Subrahmanyam, C. (2013). Mineralization of phenol in water by catalytic non-thermal plasma reactor – an eco-friendly approach for wastewater treatment. *Plasma Processes and Polymers*, 10, 1010–1017.
  9. Reddy, P.M.K., & Subrahmanyam, C. (2012). Green approach for wastewater treatment-degradation and mineralization of aqueous organic pollutants by discharge plasma, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 11097–11103.
  10. Boudjemaa, A., Bachari, K., & Trari, M. (2013). Photo-induced hydrogen on iron hexagonal mesoporous silica (Fe-HMS) photo-catalyst, *International Journal of Energy Research*, 37, 171–178.
  11. Boudjemaa, A., Bachari, K., & Trari, M. (2013). Photo-electrochemical characterization of porous material Fe-FSM-16. Application for hydrogen production, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 838–844.
  12. Daughton, C.G., & Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107, 907–938.
  13. Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., & Weyhenmeyer, G.A. (2010). Winter accumulation of acidic pharmaceuticals in a Swedish river, *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 908–916.
  14. Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., Prevost, M., & Weyhenmeyer, G.A. (2010). Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river-lake system, *Chemosphere*, 80, 301–309.
  15. Yu, C.-P., & Chu, K.-H. (2009). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA, *Chemosphere*, 75, 1281–1286.
  16. Zhao, J.L., Ying, G.G., Liu, Y.S., Chen, F., Yang, J.F., Wang, L., Yang, X.B., Stauber, J.L., & Warne, M.S.J. (2010). Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the pearl river system, South China, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, 1377–1384.
  17. FernandezGonzalez-Doncel, C., Pro, M., Carbonell, J.G., & Tarazona, J.V. (2010). Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the Henares-Jarama-Tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization, *Science of the Total Environment*, 408, 551.
  18. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35, 402–417.
  19. Buser, H.-., Poiger, R.T., & Muller, M.D. (1999). Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater, *Environmental Science & Technology*, 33, 2529–2535.
  20. Richardson, M.L., & Bowron, J.M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37, 1–12.
  21. Tolls, J. (2001). Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review, *Environmental Science & Technology*, 35, 3397–3406.
  22. Vulava, V.M., Cory, W.C., Murphey, V.L., & Ulmer, C.Z. (2016). Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water, *Science of the Total Environment*, 565, 1063–1070.
  23. Rahman, T., & Ramana, C.V. (2014). Impedance spectroscopic characterization of gadolinium substituted cobalt ferrite ceramics, *Journal of Applied Physics*, 116, 164–108.
  24. Otero, R., Esquivel, D., Ulibarri, M.A., Romero-Salguero, F.J., Voort, P.V.D., & Fernandez, J.M. (2014). Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbon for the removal of S-Metolachlor and Bentazon herbicides, *Chemical Engineering Journal*, 251, 92–101.
  25. BoudjemaaTrari, A., & Bachari, M.K. (2014). Photo-electrochemical properties of an active site working on Fe-SBA-15 catalyst: application to the water reduction under visible light irradiation, *Environnemental Progress and Sustainable Energy*, 33, 141–146.
  26. Scarano, D., Zecchina, A., Bordiga, S., Geobaldo, F., Spoto, G., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M., & Tozzola, G. (1993). Fourier-transform infrared and Raman spectra of pure and Al-, B-, Ti- and Fe-substituted silicalites: stretching-mode region, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 4123–4130.
  27. Figgis B.N. (1966). *Introduction to ligand fields*, New York: Wiley.
  28. Samanta, S., Giri, S., Sastry, P.U., Mal, N.K., & Manna, A.A. (2003). Bhaumik; synthesis and characterization of iron-rich highly ordered mesoporous Fe-MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 3012–3018.
  29. Boudjemaa, A., Boumaza, S., Trari, M., Bouarab, R., & Bouguelia, A. (2009). Physical and photo-electrochemical characterizations of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Application for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4268–4274.
  30. Li, X., Huang, Y., Li, C., Shen, J., & Deng, Y. (2015). Degradation of pCNB by Fenton like process using  $\alpha$ -FeOOH, *Chemical Engineering Journal*, 260, 28–36.
  31. Torres, R., Petrier, C., Combet, E., Carrier, M., & Pulgarin, C. (2008). Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 605–611.
  32. SerponeTerzian, N., Hidaka, R., & Pelizzetti, H.E. (1994). Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3- and 4-CP in air equilibrated aqueous media, similarities with irradiated semiconductor particles, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 2634–2640.

- 
33. Madhavan, J., Grieser, F., & Ashokkumar, M. (2010). Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 202–208.
34. Bian, Z.Y., Zhu, Y.Q., Zhang, J.X., Ding, A.Z., & Wang, H. (2014). Visible-light driven degradation of ibuprofen using abundant metal-loaded BiVO<sub>4</sub> photocatalysts, *Chemosphere*, 117, 527–531.
35. A. Tauber, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag. (2000). Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 45–52.
36. X. Li, Z. Huang, Z. Liu, K. Diaoa, G. Fana, Z. Huang, X. Tana. (2016). In situ photocalorimetry: an alternative approach to study photocatalysis by tracing heat changes and kinetics. *Applied Catalysis B*, 181, 79–87.
-

## ملخص

إن البسفنول - أ يستعمل في البوليكربونات، وهو نوع من البلاستيك جامد وشفاف يتم استخدامه في العديد من حاويات المواد الغذائية ، مما قد يؤثر سلبا على الغدة الدرقية ، وقد وجد علماء البيئة أن البسفنول - أ يخلل البيئة عن طريق مياه الصرف الصحي ومخلفات الغسيل . وبالإضافة إلى ذلك يتحلل البسفنول - أ ببطء في البيئة في غياب الأوكسجين . الإيبوبروفين هو مضاد للالتهابات ، ومسكن وخافض للحرارة .

وتمت دراسة تقييم مخاطر الإيبوبروفان بإستخدام ثلاثة إختبارات بيولوجية ، ومنها الأسماك والطحالب ، وبينت هذه الدراسة أن للإيبوبروفان تأثير على هذه الإختبارات

إن الغرض من هذا العمل هو دراسة القضاء على كل من البسفنول أ ، والإيبوبروفان بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة

## Résumé

Le Bisphenol A (BPA) est utilisé dans les polycarbonates, un type de plastique rigide et transparent qui est utilisé dans de nombreux récipients alimentaires. Il agit comme perturbateur endocrinien.

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens.

Les scientifiques d'Environnement ont constaté que le bisphénol A pénètre dans l'environnement par les eaux usées, les résidus de lavage et les percolas de décharge. De plus, le bisphénol A se décompose lentement dans l'environnement en l'absence d'oxygène.

Une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de l'ibuprofène en utilisant trois tests biologiques différents, à savoir, les poissons, les daphnies et les algues.

Cette étude a montré que l'ibuprofène, a une influence dans les trois tests biologiques.

Chez l'homme, en tant que médicament hydrophobe, l'ibuprofène peut avoir une très faible biodisponibilité et une incidence dans la toxicité gastro-intestinale et l'ulcération.

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination des deux polluants organiques, le Bisphénol A et l'Ibuprofène par des procédés d'oxydation avancée tel que  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/TiO_2$ , US, UV/US.....

La minéralisation du BPA et de l'IBP a été suivie par la mesure de la demande chimie en oxygène et le carbone organique totale

## Abstract

BisphenolA (BPA) is used in polycarbonates, a type of rigid and transparent plastic that is used in many food containers. It acts as an endocrine disruptor.

Ibuprofen is a widely used anti-inflammatory, analgesic and antipyretic drug that corresponds to the classification of non-steroidal anti-inflammatory drugs

Environment scientists found that Bisphenol A enters the environment through wastewater, washing residues and leachate from landfill. In addition, bisphenol A is broken down slowly in the environment in the absence of oxygen.

A risk assessment study measured ecotoxicity values of ibuprofen using three different biological tests: fish, daphnia and algae.

This study showed that ibuprofen, has an influence in the three biological tests.

In humans, as a hydrophobic drug, ibuprofen may have very low bioavailability and an incidence in gastrointestinal toxicity and ulceration.

This work consists in the study of two organic pollutants ,Bisphenol A and Ibuprofen by advanced oxidation processes such as  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2 / Fe^{2+}/ UV$  ,  $H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/TiO_2$ ,US,UV/US....

Mineralisations of BPA and IBP have been followed measuring COD, and TOC.