



**HAL**  
open science

**Étude des propriétés physiques et du comportement  
mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique  
et toxicologique de l'oxydation dégradante de  
l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et  
photochimique**

Silvia Loaiza Ambuludi

► **To cite this version:**

Silvia Loaiza Ambuludi. Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1145 . tel-00807532

**HAL Id: tel-00807532**

**<https://theses.hal.science/tel-00807532v1>**

Submitted on 3 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITÉ PARIS-EST**  
**ÉCOLE DOCTORALE SIE**

**THÈSE**

pour obtenir le grade de **DOCTEUR EN SCIENCES**

Spécialité : **Géomatériaux**

*Présentée par*

**Silvia 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**

---

**Directeur de thèse : Mehmet A. OTURAN (UPE)**

**Co-directeur : Yves GUEGUEN (ENS)**

*Soutenue publiquement le 18 décembre 2012*

**Devant le jury:**

<b>M. Fetah PODVORICA</b>	Université de Prishtina, Kosovo	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Guy VASSEUR</b>	Université Paris-VI (UPMC)	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Jérôme FORTIN</b>	Ecole Normale Supérieure, Paris	<b>Examinateur</b>
<b>Mme Nihal OTURAN</b>	Université Paris-Est	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme Sophie VIOLETTE</b>	Université Paris-VI (UPMC)	<b>Examinatrice</b>



# Résumé

**La première partie** de ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques persistants et plus en particulier par les résidus pharmaceutiques. Des techniques alternatives telles que les procédés d'oxydation avancée (POA) qui utilisent comme agent oxydant les radicaux  $\cdot\text{OH}$ , ont été appliquées à la dégradation et/ou à la minéralisation d'un polluant médicamenteux, l'Ibuprofène, en milieu aqueux. Il a été choisi comme molécule modèle 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. Notre étude a consisté notamment à la recherche d'optimisation des paramètres opératoires tels que la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que leur rapport pour générer les radicaux hydroxyles par le procédé photo-Fenton, et la concentration (et nature) de l'électrolyte de support et l'intensité du courant appliqué pour les procédés électrochimiques électro-Fenton et oxydation anodique. En outre, l'évolution de la toxicité de cette molécule a été suivie par la méthode Microtox au cours du traitement par le procédé d'oxydation anodique. La cinétique d'oxydation et de minéralisation de l'ibuprofène a été étudiée. La constante de réaction d'oxydation de l'ibuprofène avec les radicaux hydroxyles a été déterminée par la méthode de cinétique de compétition comme  $3,84 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nos résultats montrent que l'application de ces procédés est efficace pour éliminer ce produit pharmaceutique de l'eau. On atteint la dégradation complète du polluant, et une minéralisation quasi-totale de la matière organique.

**Mots clés :** Ibuprofène, électro-Fenton, oxydation anodique, BDD, radicaux hydroxyles, dégradation, minéralisation, toxicité.

**La deuxième partie** englobe une étude expérimentale sur les propriétés physiques (à différentes échelles) et le comportement mécanique des Basaltes. On a étudié le comportement mécanique et les modes de rupture d'un basalte poreux des Açores. Les résultats sont obtenus lors d'essais en contrainte triaxiale, en conditions totalement drainées et à température ambiante. Ce basalte présente deux modes de déformation. À faible pression de confinement, les échantillons présentent un comportement mécanique fragile et une déformation localisée (bande de cisaillement). Pour des pressions de confinement plus élevées, le basalte présente un comportement ductile et des compactions localisées (bandes de compaction). Les données mécaniques ont permis de déterminer l'enveloppe complète du domaine élastique.

La quantification des propriétés physiques de deux types de basaltes des Galápagos a été effectuée à pression et température ambiante. Dans le but d'étudier l'effet de la fissuration sur les propriétés physiques, les échantillons ont été soumis à des traitements thermiques. Enfin, pour étudier la réponse de la roche aux conditions de pression auxquelles elle est soumise en profondeur, des mesures de vitesses des ondes sous pression ont été acquises. Les résultats obtenus et l'utilisation de modèles théoriques ont permis de quantifier la densité de fissures initiales et de celles induites par les traitements thermiques, ainsi que le facteur de forme de celles-ci. L'ensemble des propriétés physiques ont permis de mieux comprendre le rôle du réseau poreux de la roche sur les propriétés physiques. Cette étude de laboratoire a été nécessaire pour l'interprétation des données recueillies in situ par sismique réfraction.

**Mots clés :** Basalte, propriétés physiques, comportement mécanique, sismique réfraction.





# Abstract

**The first part** of this thesis is focused on the remediation of waters contaminated with persistent organic pollutants, in particular pharmaceutical products. Alternative technologies such as the advanced oxidation processes (AOPs), which based on the generation of hydroxyl radicals  $\cdot\text{OH}$ , were applied to the degradation and/or mineralization of a pollutant drug, ibuprofen, in aqueous medium. We chose this pollutant as a model molecule to study due to its large volume of prescription and to its proved presence in the effluents of sewage plants and natural waters. The main objective of this work was the optimization of operational parameters of the applied AOPs. The concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  reagents ratio to generate hydroxyl radicals for photo-Fenton process, and supporting electrolyte concentration (and the nature) and the applied current for both electro-Fenton and anodic oxidation processes. The oxidation and mineralization kinetics of the ibuprofen were studied and the absolute rate constant for the oxidative degradation of ibuprofen was determined by the competition kinetic method, being  $3.84 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Toxicity tests of the drug solutions during the anodic oxidation process were carried out by the Microtox method. Our results show that these methods are effective for the degradation of this pharmaceutical product from water. Ibuprofen was completely degraded and the organic matter was almost completely mineralized after the application of these processes.

**Keywords:** Ibuprofen, advanced oxidation processes, hydroxyl radicals, degradation, mineralization, toxicity.

**The second part** of the thesis includes an experimental study of the physical properties (at different scales) and the mechanical behavior of basaltic rocks. We studied the mechanical behavior and the failure modes of a porous basalt from Azores. Results were acquired under triaxial compression experiments on water saturated samples at room temperature. This basalt presented two modes of deformation. At low confining pressure, the samples exhibited a brittle mechanical behavior and a localized deformation (shear band). For higher confining pressure, this basalt showed a ductile behavior and localized compactions (compaction bands). The mechanical data allows us to plot the full yield surface for the porous basalt.

The quantification of the physical properties of two types of basalts from the Galapagos was performed at room temperature and pressure. In order to study the effect of cracking on the physical properties of these basalts, samples were subjected to thermal treatments to induce thermal crack damage. Finally for the less porous basalt, measures of wave velocities under the pressure at which it is subjected in depth were acquired. The obtained results and the following application of models with them allow quantifying the density of initial cracks and of those induced by thermal treatments, as well as quantifying the aspect ratio of cracks. The studied physical properties led to better understand the role of the pore network of the rock in these physical properties. This laboratory study was necessary for the interpretation of data collected in situ by seismic refraction method.

**Keywords:** Basalt, physical properties, mechanical behavior, seismic refraction.



# Table des matières

Résumé .....	3
Abstract.....	5

## PARTIE I

Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique .....	11
---	----

Résumé.....	13
Introduction.....	15
Contexte .....	17

### 1. Etude Bibliographique..... 19

1.1. Généralités sur les substances pharmaceutiques.....	19
1.1.1. Définition.....	19
1.1.2. Historique .....	20
1.1.3. Les substances pharmaceutiques dans l'environnement.....	20
1.2. Ibuprofène.....	27
1.2.1. Définition.....	27
1.2.2. Propriétés physico-chimiques.....	28
1.2.3. Présence dans l'environnement .....	28
1.2.4. Habitudes de consommation.....	29
1.2.5. Toxicité pour les organismes vivants .....	30
1.3. Procédés d'oxydation avancée.....	31
1.3.1. Définition, principe et classification.....	31
1.3.2. Procédés Photochimiques d'Oxydation Avancée.....	37
1.3.3. Procédés Electrochimiques d'Oxydation Avancée.....	46
1.3.4. Travaux scientifiques précédents .....	51

### 2. Partie Expérimentale ..... 53

2.1. Produits chimiques et solutions .....	53
2.2. Les dispositifs expérimentaux .....	54

2.2.1.	Cellule Electrochimique .....	54
2.2.2.	Réacteur Photochimique.....	55
2.3.	Les techniques analytiques .....	56
2.3.1.	Analyse du Carbone Organique Totale (COT).....	56
2.3.2.	Analyse par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) .....	58
2.3.3.	Analyse de la toxicité (Méthode Microtox).....	60
<b>3.</b>	<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>63</b>
3.1.	Dégradation de l'Ibuprofène par le procédé d'oxydation anodique.....	63
3.1.1.	Influence du pH de la solution sur la cinétique de dégradation.....	63
3.1.2.	Influence du matériau de l'anode sur la dégradation de l'ibuprofène .....	65
3.1.3.	Effet du courant appliqué et de l'électrolyte de support sur la cinétique d'oxydation	68
3.1.4.	Influence de la concentration initiale d'ibuprofène.....	74
3.1.5.	Influence de la surface de l'anode sur la cinétique de dégradation .....	75
3.1.6.	Comparaison des cinétiques de dégradation des solutions contenant de l'ibuprofène pure et de l'ibuprofène commercial (comprimé) .....	77
3.1.7.	Détermination de la constante absolue de vitesse pour l'oxydation de l'ibuprofène...	79
3.1.8.	Identification d'intermédiaires .....	80
3.1.9.	Suivie de la toxicité lors du traitement .....	82
3.2.	Procédé électro-Fenton .....	84
3.2.1.	Effet de la concentration de $Fe^{+3}$ et du type d'électrolyte .....	85
3.2.2.	Effet du courant appliqué en fonction du type d'électrolyte et du type d'anode .....	87
3.3.	Procédés photo-chimiques .....	91
3.3.1.	Effet de la concentration de $H_2O_2$ dans le système UV/ $H_2O_2$ .....	92
3.3.2.	Procédé photo-Fenton (système UV/ $H_2O_2/Fe^{+3}$ ) .....	93
3.3.3.	Comparaison entre les systèmes UV seul, UV/ $H_2O_2$ et UV/ $H_2O_2/Fe^{3+}$ .....	97
	<b>Conclusions .....</b>	<b>99</b>
	<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>101</b>

## **PARTIE II**

### **Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes ..... 111**

Introduction ..... 113

#### **1. Mécanique des Basaltes Poreux ..... 115**

1.1. Contexte géologique ..... 117

1.2. Généralités de mécanique des roches ..... 118

1.3. Procédure Expérimentale ..... 120

1.3.1. Matériau testé et préparation des échantillons ..... 1200

1.3.2. Essai triaxial ..... 120

1.3.3. Evaluation de la porosité ..... 124

1.3.4. Evolution de la perméabilité : Technique de l'état stationnaire ..... 128

1.4. Résultats ..... 130

1.4.1. Porosité ..... 130

1.4.2. Données hydrostatiques ..... 131

1.4.3. Données obtenues pendant des essais triaxiaux ..... 133

1.4.4. Observations microstructurales ..... 138

1.5. Discussion et conclusions ..... 143

1.5.1. Enveloppes pour la résistance fragile et le seuil de la limite élastique ..... 143

1.5.2. Evolution de la perméabilité au cours de la compaction hydrostatique ..... 144

1.5.3. Les bandes de compaction dans un basalte et la comparaison avec les observations faites dans un grès poreux ..... 146

#### **2. Propriétés physiques des Basaltes des Iles Galápagos – Etude de laboratoire ..... 149**

2.1. Introduction ..... 151

2.1.1. Contexte géologique ..... 151

2.1.2. Propriété physiques des roches, rappel ..... 152

2.2. Méthodes et techniques expérimentales ..... 155

2.2.1. Préparation des échantillons ..... 155

2.2.2. Porosité ..... 155

2.2.3. Propriétés acoustiques ..... 158

2.2.4. Propriétés électriques ..... 160

2.2.5. Perméabilité ..... 161

2.3.	Résultats .....	163
2.3.1.	Description des échantillons .....	163
2.3.2.	Porosité .....	163
2.3.3.	Propriétés acoustiques .....	168
2.3.4.	Propriétés électriques.....	176
2.3.5.	Perméabilité .....	183
2.3.6.	Propriétés acoustiques sous pression.....	185
2.3.7.	Recapitulatif des données expérimentales .....	185
2.4.	Discussion et conclusions .....	189
2.4.1.	Evolution des vitesses des ondes et porosité (densité de fissures) .....	189
2.4.2.	Lien entre l'ouverture moyenne des fissures et la perméabilité .....	193
2.4.3.	Evolution de la densité de fissures avec la pression .....	195
<b>3.</b>	<b>Propriétés physiques des Basaltes des Iles Galápagos – Etude in situ.....</b>	<b>197</b>
3.1.	Introduction.....	199
3.1.1.	Localisation géographique.....	199
3.1.2.	Sismique réfraction, rappel.....	200
3.2.	Protocole expérimental .....	206
3.2.1.	Choix de sites.....	206
3.2.2.	Acquisition de données sismiques .....	208
3.2.3.	Traitement des données sismiques.....	210
3.3.	Résultats .....	211
3.3.1.	Données géophysiques .....	211
3.3.2.	Mesure de perméabilité <i>in situ</i> .....	216
3.4.	Interprétation de mesures sur le terrain.....	218
	<b>Conclusions .....</b>	<b>223</b>
	<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>227</b>
	<b>Publications .....</b>	<b>233</b>

---

---

## **PARTIE I**

# **Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique**

---

---





## Résumé

Les procédés d'oxydation avancée (POA) qui utilisent comme agent oxydant les radicaux  $\cdot\text{OH}$ , permettent la dégradation et/ou la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques indésirables pour l'environnement et en particulier pour l'être humain. Les procédés de photo-Fenton, électro-Fenton et oxydation anodique qui font partie des POA, ont été appliqués dans le cadre de ce travail à la minéralisation d'un polluant médicamenteux, l'Ibuprofène, en milieu aqueux.

Les paramètres opératoires tels que le pH de la solution et la température (température ambiante) sont maintenus constants dans ce travail afin de comparer à mesure du possible, les résultats des différents procédés utilisés ; cependant nous avons fait certaines expériences à différents pH pour confirmer d'ailleurs sa valeur optimale. Notre étude a consisté notamment à la recherche d'optimisation des paramètres opératoires tels que la concentration et le rapport des réactifs utilisés pour générer les radicaux hydroxyles pour procédé photo-Fenton, et la concentration de l'électrolyte de support et l'intensité du courant appliqué pour les procédés électrochimiques électro-Fenton et oxydation anodique.

La cinétique de dégradation de l'Ibuprofène a été suivie par chromatographie liquide à haute performance (CLHP), sauf pour le procédé photo-Fenton puisque l'oxydation de l'Ibuprofène est tellement rapide (2 à 5 min d'irradiation) que le suivi cinétique devient assez difficile. La cinétique de minéralisation a été évaluée par mesure de l'évolution du carbone organique total (COT) lors du traitement, sauf pour le procédé électro-Fenton dû au type de solution utilisée contenant 20 % d'acetonitrile pour faire face à certaines propriétés de l'ibuprofène ne permettent pas l'application normale de ce procédé en milieux aqueux pur. En outre, la toxicité de cette molécule a été suivie par la méthode Microtox au cours du traitement par le procédé d'oxydation anodique, cette analyse toxicologique n'a pas été réalisée pour les deux autres procédés à cause des mêmes raisons indiquées ci-dessus.

Une comparaison de performances de minéralisation entre le procédé photo-Fenton et oxydation anodique a montré que ces deux procédés permettent d'atteindre des taux de minéralisation très élevés, de l'ordre de 95,96 et 96,68 % respectivement, à la fin d'une

durée de traitement de 8 h. Concernant la performance de dégradation, la comparaison entre les procédés électro-Fenton et oxydation anodique, a montré que ces deux procédés permettent d'atteindre un abattement complet de l'ibuprofène au bout de 15 min d'électrolyse.

## Introduction

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 [Scheytt et al., 2005].

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier [Skoumal et al., 2009].

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 [Méndez-Arriaga et al., 2009]. L'oxydation chimique visant à la minéralisation ou la production de composés inoffensifs ou biodégradables par l'utilisation d'oxydants [Kraft et al., 2003] apparaît comme une méthode appropriée. D'autre part, les travaux récents effectués par Procédés d'Oxydation Avancée (POA) portant sur l'élimination de l'ibuprofène ont conduit à des résultats prometteurs [Méndez-Arriaga et al., 2009]. Ces procédés génèrent *in situ* des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) qui sont des oxydants très forts (second oxydant le plus fort après le fluor) et capables de minéraliser n'importe quel polluant organique ou organo-minéral [Martins et al., 2008].

L'élimination des médicaments non utilisés par les lavabos ou les toilettes semble être de moindre importance comparé au bon nombre de produits pharmaceutiques appliqués aux soins de santé de l'homme mais qui ne sont pas complètement éliminés dans le corps humain. Souvent, ils sont excrétés à peine transformés, voire inchangés, principalement conjugués à des molécules polaires (par exemple, glucoronides) [Heberer, 2002]. Dans le cas où ils ont été transformés, leurs métabolites ou autres produits de transformation peuvent avoir des effets négatifs plus importants que la molécule mère. Ainsi les molécules actives, leurs métabolites ou leurs produits de dégradation se trouvent dans les milieux aquatiques naturels, puisque les usines d'épuration municipales ne sont pas capables de les éliminer totalement [Heberer, 2002]. Même si les effets de ces

molécules sur la santé humaine ne sont pas encore bien élucidés, certains effets négatifs sur les espèces aquatiques ont été déjà mis en évidence [Jeffries et al., 2010].

Dans ce travail de thèse de doctorat, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'élimination de l'eau de l'un des polluants médicamenteux, l'Ibuprofène, l'un des anti-inflammatoires non stéroïdiens les plus consommés au niveau mondial. Le travail effectué dans ce cadre est présenté en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons une synthèse bibliographique qui englobe les généralités sur les substances pharmaceutiques et les procédés d'oxydation avancée (POA) que nous avons utilisés dans le cadre de cette étude.

Dans le chapitre 2, les produits et solutions chimiques, les instruments et méthodes d'analyse employés au cours de ce travail ont été présentés.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion en termes d'influence des différents paramètres opératoires sur le temps d'électrolyse ou photolyse nécessaire pour l'oxydation ou la minéralisation de l'ibuprofène par les procédés électrochimiques et photochimiques d'oxydation avancée.

Cette première partie de la thèse se termine par une conclusion générale des résultats obtenus de l'étude effectuée.

## Contexte

La raison pour laquelle les substances médicamenteuses constituent une préoccupation environnementale peut être reliée à leurs effets biologiques spécifiques non seulement sur l'homme, mais aussi sur les organismes aquatiques [Doll et Frimmel, 2003].

Dans l'Union Européenne (UE) environ 3000 différentes substances sont utilisées en médecine humaine et animale comme analgésiques, anti-inflammatoires, contraceptifs, antibiotiques, bêta-bloquants, régulateurs de lipides, composés neuro actifs, etc. [Fent et al., 2006]. Des traces de ces produits pharmaceutiques et de soins personnels ont été récemment trouvées même dans l'eau du robinet [Kümmerer et al., 2000]. La présence de ces polluants constitue une nouvelle préoccupation, même si leurs conséquences et les effets sur la santé humaine ne sont pas encore complètement connus.

Les eaux usées des hôpitaux, les eaux usées 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 boues 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 poissons) [Fent et al., 2006].

La préoccupation environnementale n'est pas nécessairement liée au volume élevé de production de produits pharmaceutiques en soi, mais aussi liée à 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. [Fent et al., 2006]. Par conséquent, il est important de développer des méthodes d'élimination de ces produits afin de 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. Nous avons donc choisi les procédés d'oxydation avancée photo-Fenton, électro-Fenton et oxydation anodique pour étudier les conditions d'une élimination totale de cette molécule du milieu aqueux.

# Etude Bibliographique

---

---

## 1.1. Généralités sur les substances pharmaceutiques

### 1.1.1. 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 [Zuccato et al., 2005].

La notion de **médicament** est précisément définie en France par l'article L5111-1 du code de la santé publique :

*On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. 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. Lorsque, eu égard à 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 [Klavarioti et al., 2009; Isidori et al., 2009]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi le potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [Klavarioti et al., 2009].

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 [Isidori et al., 2009].

### **1.1.2. Historique**

Au début du XXe siècle, n'étaient considérés comme médicaments qu'une douzaine de molécules de synthèse, et une centaine de produits naturels. Le XXe siècle a vu l'essor des médicaments à base de molécules de synthèse produits par des laboratoires pharmaceutiques. Depuis peu, les protéines, sont de plus en plus utilisées comme médicament. Au XXIe siècle, nous utilisons des centaines de molécules de synthèse. Il ne reste que très peu de remèdes courants d'origine exclusivement naturelle.

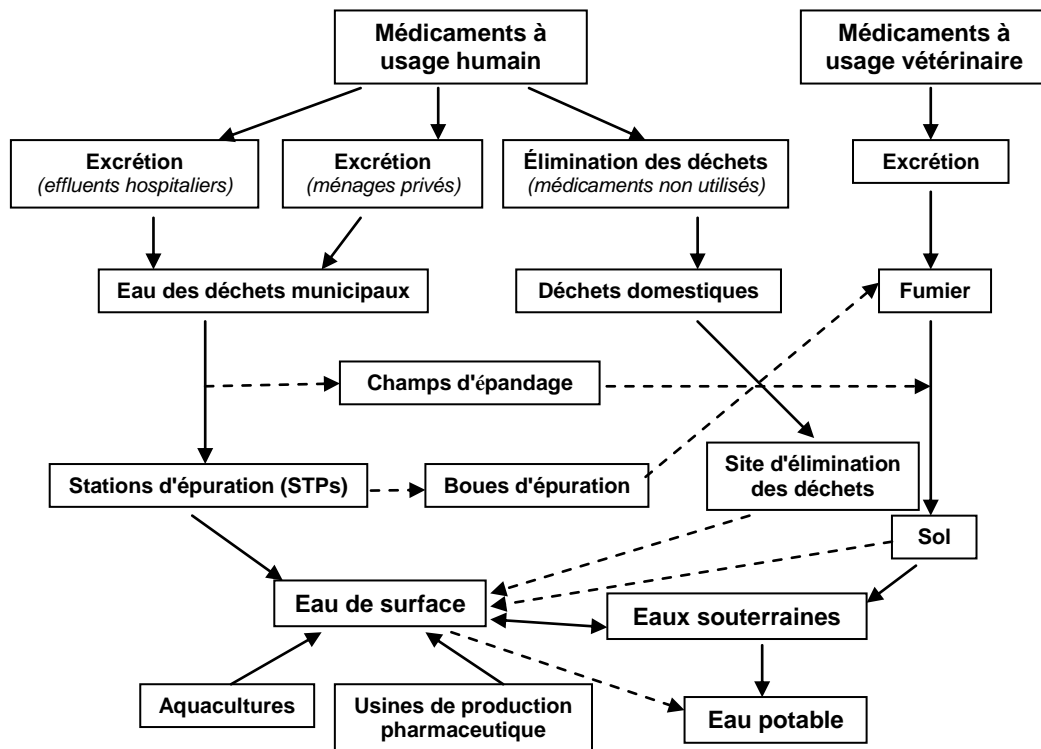
### **1.1.3. Les substances pharmaceutiques dans l'environnement**

#### **1.1.3.1. 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 [Andreozzi et al., 2003 ; Fent et al., 2006 ; Zuccato et al., 2005]. Ils peuvent remonter la chaîne trophique aquatique dans les eaux de surface, souterraines et sont même trouvés dans l'eau du robinet [Isidori et al., 2009].

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 [Zuccato et al., 2005].

Les eaux usées municipales sont la route principale qui amène les produits pharmaceutiques, après leur utilisation et l'élimination des médicaments non utilisés dans l'environnement [Fent et al., 2006]. 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.



**Figure 1.1.** Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. D'après Heberer, [2002].

On peut également remarquer que les animaux constituent une source de pollution de l'environnement par des produits vétérinaires (notamment les antiparasitaires et antibiotiques), soit par le biais de leurs excréments (épandage du purin, contamination des sols de prairies), soient par les produits qui leur ont été administrés en usage externe. Ces

produits et leurs métabolites se retrouvent alors sur les sols, puis dans les eaux superficielles par ruissellement et les eaux souterraines par lixiviation. Dans le cas où les boues d'épuration sont répandues dans les champs agricoles, la contamination des sols peut se produire par le ruissellement dans les eaux de surface mais aussi par le drainage. En outre, les produits pharmaceutiques vétérinaires peuvent entrer dans le système aquatique via l'épandage du fumier dans les champs mais aussi via l'application directe dans l'aquaculture (élevage de poissons) où les produits administrés se retrouvent directement dans les eaux superficielles et peuvent être adsorbés dans les sédiments [Fent et al., 2006].

Les eaux usées des hôpitaux, les eaux usées des usines de production et les lixiviats de décharges peuvent contenir des concentrations importantes de produits pharmaceutiques qui ne sont pas facilement dégradés/éliminés dans les usines de traitement des eaux usées (STPs) et sont déversés dans les effluents traités, conduisant à la contamination des rivières, lacs, estuaires et, eaux souterraines et même l'eau potable dans certains cas [Fent et al., 2006].

#### **1.1.3.2. Devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration**

Les stations d'épuration (STPs, sewage treatment plants) sont conçues pour nettoyer les eaux usées urbaines et industrielles. La qualité de l'eau sortant est généralement mesurée à l'aide de paramètres qui quantifient l'élimination de l'azote, du phosphate, des agents pathogènes, des matières particulaires et des ions métalliques. Cependant, ces usines d'exploitation ne sont pas conçues pour éliminer efficacement des polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques [Zorita et al., 2009].

D'autre part, les résidus de produits pharmaceutiques présents dans les réseaux d'eaux usées domestiques sont traités dans les stations d'épurations. Ils y sont éliminés partiellement et les métabolites formés peuvent même être hydrolysés lors du traitement biologique pour donner à nouveau le composé parent. Le rendement d'élimination des molécules pharmaceutiques dans les stations d'épuration est fonction des caractéristiques des stations, mais également des propriétés physico-chimiques des molécules en question et celles de leurs métabolites [Dagnac et al., 2005].

Le devenir des molécules selon leurs propriétés peut se résumer ainsi :

- Les composés biodégradables comme l'aspirine sont minéralisés en CO<sub>2</sub> et en eau,
- Les composés comme le bézafibrate vont s'adsorber dans les boues,
- Les composés comme l'Ibuprofène et le paracétamol se retrouveront directement dans les effluents puis dans les eaux de surface.

Il ne faut pas oublier que la transformation des produits pharmaceutiques ne signifie pas leur destruction complète : ils peuvent être dégradés en produits également actifs et aussi il faut remarquer que les métabolites sont en général plus polaires que les composés parents et se trouvent donc préférentiellement dans l'environnement aquatique [Dagnac et al., 2005].

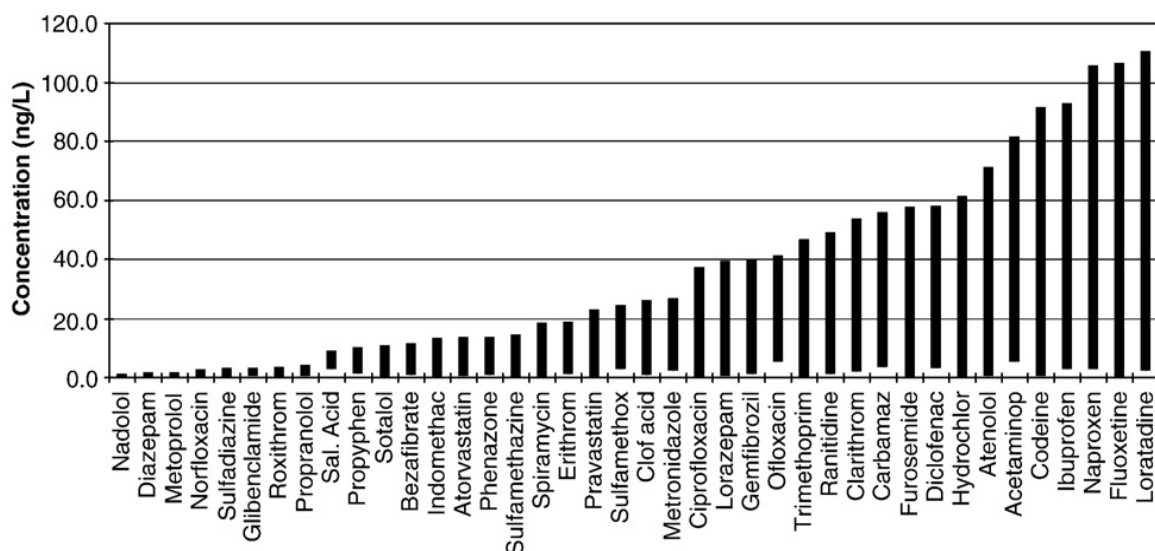
Les ressources d'eau douce constituent un facteur important à considérer. Une attention croissante a été accordée à la présence de ces micropolluants dans l'environnement et dans les effluents des usines de traitement des eaux usées. En particulier dans des zones densément peuplées où de grands volumes d'eau potable sont produits à partir des eaux de rivières, comme, par exemple, à Berlin, Allemagne ou à Paris, France [Joss et al., 2005].

Les stations d'épuration ne font pas disparaître la totalité des résidus de produits pharmaceutiques. L'application des procédés d'élimination centralisés, par exemple, les procédés d'oxydation avancée, peut devenir nécessaire. Actuellement, des technologies telles que la nanofiltration, l'adsorption sur charbon actif et l'ozonation présentent un potentiel pour l'élimination des produits pharmaceutiques. Mais ces procédés ne sont pas dégradatifs ; ils séparent les polluants, et les résultats obtenus nécessitent un traitement supplémentaire pour leur destruction finale.

### **1.1.3.3. 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 [Richardson et Bowron, 1985 ; Androzzzi et al., 2003; Sebastine et Wakeman, 2003]. Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux. Ainsi, Reddersen

et al. [2002], ont détecté trois produits pharmaceutiques type phénazone dans des échantillons d'eau souterraine des zones sélectionnées dans les districts du nord-ouest de Berlin, en Allemagne. Andreozzi et al. [2003] ont identifié la présence de plus de 20 produits pharmaceutiques dans les effluents de sept usines de traitement des eaux usées de quatre pays européens, la France, la Grèce, l'Italie et la Suède. Al-Rifai et al. [2007] ont analysé la présence de onze produits pharmaceutiques et de deux composés oestrogéniques non-stéroïdiens, entre eux la présence de l'ibuprofène dans trois usines de recyclage des eaux usées en Australie). Kuster et al. [2008] et Ginebreda et al. [2010] ont mis en évidence la présence de médicaments et de produits de soins personnels dans le bassin du fleuve Llobregat au nord-est de l'Espagne. Gros et al. [2010] ont constaté la présence d'une quarantaine de produits pharmaceutiques au long du bassin fluvial Ebro au nord-est de l'Espagne (Figure 1.2). Siemens et al. [2008] ont vérifié la présence de onze produits pharmaceutiques sélectionnés dans l'écoulement des eaux usées de la zone métropolitaine de Mexique. Certains produits pharmaceutiques tels que le diazépam, le méthaqualone et des antibiotiques du groupe pénicilline ont été même détectés dans l'eau potable et dans les eaux souterraines. Très récemment, un rapport de l'organisation de santé Mondiale (World Health Organization) a publié un rapport montrant la présence des pharmaceutiques dans l'eau potable (Pharmaceuticals in Drinking Water) dans plusieurs régions du monde [WHO 2012].



**Figure 1.2.** Gamme de concentrations, exprimées en ng/L, détectée pour les produits pharmaceutiques les plus représentatives dans les eaux fluviales (Fleuve Ebro-Espagne). D'après Gros et al. [2010].

#### **1.1.3.4. 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 subtils de leur introduction en continue dans l'environnement agissant comme pseudo-persistants [Isidori et al., 2009].

Cleuvers [2004] 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 potentiel écotoxicologique et ceux de leurs résidus, restent presque inconnus [Isidori et al., 2009].

#### **1.1.3.5. 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 fœtus et les personnes souffrant de déficiences enzymatiques [Dagnac et al., 2005].

#### **1.1.3.6. Politique environnementale**

En 1965, la Communauté Economique Européenne (CEE) a commencé à réglementer les produits pharmaceutiques à travers la Directive 65/65/CEE. En 1993, l'évaluation des risques environnementaux (ERA, Environmental Risk Assessment) pour la demande d'un nouveau médicament a été stipulée par la directive 93/39/CEE modifiant la directive 65/65/CEE. Dans la même année, le règlement a détaillé les procédures pour l'enregistrement des médicaments, y compris l'évaluation des risques environnementaux, et l'établissement d'une Agence d'Evaluation des Médicaments Européenne centralisée (EMA, European Medicines Evaluation Agency). En 1994, un guide pour l'ERA de produits pharmaceutiques à usage humain contenant des organismes génétiquement modifiés (OGM) a été publié. Le document pour les médicaments non-OGM, à la fois pour usage humain et vétérinaire, a été élaboré à partir du début au milieu des années 1990. Ainsi, en 1997, un projet sur les lignes directrices pour l'ERA a été publié pour les médicaments vétérinaires non-OGM, non immunologiques. Il couvre séparément les produits pharmaceutiques agricoles et les produits de pisciculture avec des schémas détaillés, critères de décisions et de brèves listes de données de tests nécessaires pour les étapes respectives. Avec une vue sur l'harmonisation internationale avec les États-Unis et le Japon, le guide pour l'ERA de médicaments à usage vétérinaire a été rationalisée en 2000. Pour les médicaments à usage humain, la ligne directrice correspondante aux États-Unis a été publiée en 1998. Par la suite, en Janvier 2001, le CPMP (Committee for Proprietary Medicinal Products) a publié les recommandations sur l'ERA de médicaments non-OGM à usage humain. [Straub, 2002]

Une surveillance de la contamination de l'environnement par des produits pharmaceutiques est conseillée incluant une évaluation fiable des risques pour l'environnement et, à travers la chaîne alimentaire, pour l'homme. Toutefois, ce suivi est

difficile en raison du nombre excessif de produits pharmaceutiques et des métabolites, avec des produits chimiques des structures et des propriétés physico-chimiques différentes [Zuccato et al., 2005].

## **1.2. Ibuprofène**

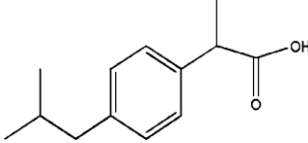
### **1.2.1. Définition**

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 [De Palma et al., 2009 ; Aranda et Thomas, 2006]. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [Caviglioli et al., 2002] 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 que les autres médicaments de la même famille [De Palma et al., 2009]. Les données de travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'as pas d'effet sur la prévention du VIH [Aranda et Thomas, 2006]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [Yong et al., 2004]. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin. Son numéro CAS (Chemical Abstracts Service) est 15687-27-1 [Lindqvist et al., 2005].



## 1.2.2. Propriétés physico-chimiques

**Tableau 1.1.** Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Propriétés physico-chimiques	
Structure	
	
Formule chimique	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mole)	206,281
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
Solubilité (mg/l) (25°C)	21 <sup>a</sup>
Kd (l/kg)	453,79
Log K <sub>ow</sub>	3,44 <sup>b</sup>
pKa (eau, 20°C)	4,52 <sup>c</sup>
pKa (acetonitrile-eau, 25°C)	4,31 (± 0,04) <sup>d</sup>
pKa (méthanol-eau, 25°C)	4,45 (± 0,04) <sup>d</sup>
Tension de vapeur (Pa)	2,47 x 10 <sup>-2</sup> <sup>a</sup>
Constante de la loi de Henry (atm/m <sup>3</sup> /mole)	1,5 x 10 <sup>-7</sup>

<sup>a</sup> Scheytt et al. [2005]

<sup>b</sup> Avdeef et Tsinman, [2006]

<sup>c</sup> Rafols et al. [1997]

<sup>d</sup> Avdeef et al. [1999]

## 1.2.3. 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 [Pépin, 2006].

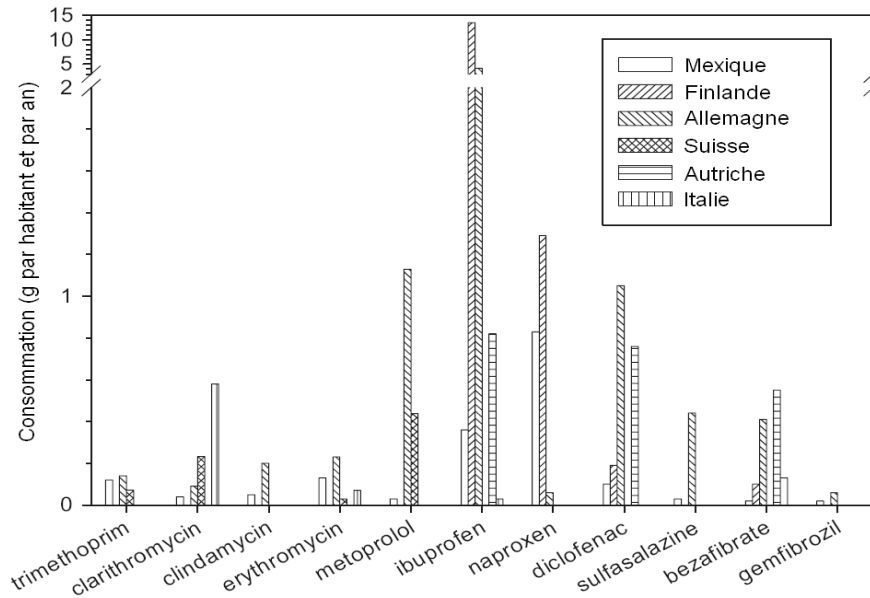
Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux n'est pas bien connu, mais peut être estimé à partir de ses caractéristiques physico-chimiques (tableau 1.1) et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration de la matière en suspension et le potentiel

d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [Pépin, 2006]. Ainsi, l'ibuprofène se caractérise par une faible solubilité dans l'eau (21 mg/L) et un coefficient de partage octanol-eau élevé ( $\log K_{OW} = 3,44$ ), ce qui indique son caractère lipophile [Pépin, 2006 ; Takacs-Novak et al., 1997]. 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 sous-sol [Scheytt et al., 2005].

Andreozzi et al. [2003] ont déterminé la présence de l'ibuprofène dans les effluents de sept usines de traitement de l'eau usée de quatre pays européens avec des concentrations suivantes : France : les usines de Châtillon-sur-Chalaronne au nord-est de Lyon et de Pierre Bénite au sud de Lyon (1,82 et 0,02  $\mu\text{g/L}$  respectivement), Grèce : l'usine d'Iraklio (0,05  $\mu\text{g/L}$ ), Italie : les usines de Latina, Roma et Naples (0,18 ; 0,02 et 0,02  $\mu\text{g/L}$  respectivement) et Suède : l'usine de Ryaverket (7,11  $\mu\text{g/L}$ ). L'ibuprofène a été trouvé en une concentration de 3,59  $\mu\text{g/L}$  dans des influents de la rivière Høje en Suède [Benz et al., 2005]. Al-Rifai et al. [2007] ont analysé la présence de ce médicament dans une concentration de 0,7 à 10,3  $\mu\text{g/L}$  dans trois usines de recyclage des eaux usées en Australie. Kuster et al. [2008] ont détecté la présence de l'ibuprofène dans six échantillons sur dix des eaux du bassin du fleuve Llobregat au nord-est de l'Espagne avec une concentration maximale de 134 ng/L. Une concentration moyenne de 7,1  $\mu\text{g/L}$  a été trouvée dans les effluents d'une usine de traitement des eaux usées située dans le sud de l'Espagne [Gomez et al., 2007]. Siemens et al. [2008] ont vérifié la présence de l'ibuprofène dans l'écoulement des eaux usées de la zone métropolitaine de Mexico.

#### **1.2.4. Habitudes de consommation**

En Allemagne, environ 105 tonnes d'ibuprofène ont été prescrites en 1995 [Ternes, 1998]. En Finlande, la consommation d'ibuprofène en 2002 a été de 70,36 tonnes [Lindqvist et al., 2005]. En Autriche, la consommation de ce médicament entre les années 1999 et 2003 a été de 6,7 tonnes par an [Clara et al., 2005]. Pour l'Italie, les prescriptions enregistrées d'ibuprofène en 2001 sont de 1,90 tonnes [Zuccato et al., 2005].



**Figure 1.3.** La consommation de certains composés pharmaceutiques actifs en différents pays (modifié). D'après Siemens et al. [2008].

Concernant à la France, un rapport présenté en juillet [2003] par CNAMTS MEDIC'Assurance Maladie sur les médicaments remboursés par le Régime d'Assurance Maladie au cours des années 2001 et 2002 montre que l'Ibuprofène, commercialisé sous une multitude de noms, formes, dosages et formulations, fait partie des molécules les plus remboursées en France. Un autre rapport préparé par Dagnac et al. [2005] (BRGM/RP-53749-FR) et présenté en février 2005 sur l'analyse de polluants organiques et organométalliques dans l'environnement, souligne que l'Ibuprofène arrive en 5<sup>ème</sup> position sur la base des prescriptions en 2002 avec 17 millions de boîtes vendues, soit 136 tonnes de principe actif par an.

### 1.2.5. Toxicité pour les organismes vivants

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent incomplètes [Pépin, 2006]. 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 le trois tests biologiques [Ginebreda et

al., 2010]. Aucune mesure de toxicité chez des organismes terrestres n'a été trouvée dans la littérature consultée.

Chez l'homme, en tant que médicament hydrophile, 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.

### **1.3. Procédés d'oxydation avancée**

#### **1.3.1. Définition, principe et classification**

Le concept des procédés d'oxydation avancée (POAs) a été initialement mis en place par Glaze et al. [1987]. Les POAs sont des processus physico-chimiques qui produisent des changements profonds dans la structure des espèces chimiques [Litter, 2005].

Au cours des trente dernières années, la recherche et le développement concernant les POAs 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 [Klavarioti et al., 2009]. Les POAs peuvent même permettre la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes [Litter, 2005].

Selon les propriétés du flux de déchets à traiter et l'objectif du traitement lui-même, les POAs peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques et/ou biologiques. Ainsi, ils peuvent être utilisés comme une étape de pré-traitement pour convertir des composés initialement biorécalcitrants 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 pré-traitement biologique peut-être suivi par un post-traitement chimique [Klavarioti et al., 2009]. 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 [Litter, 2005].

Les POAs 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 [Skoumal et al., 2009]. Ce radical est l'oxydant le plus puissant dans l'eau avec un potentiel d'oxydo-réduction d'environ 2.8 V/ESH [Kraft et al., 2003; Litter, 2005] (Tableau 1.2). Le radical hydroxyle réagit fortement avec toutes les substances organiques habituellement par abstraction d'atome d'hydrogène [Kraft et al., 2003 ; Sievers, 2011] et par addition électrophile sur des liaisons non-saturées [Oturán, 2000 ; Brillas et al., 2009]. Il est capable de réagir avec les polluants organiques persistants (POPs) 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 ( $\text{CO}_2$ ) [Brillas et al., 2009; Skoumal et al., 2009], l'eau, des ions inorganiques [Isarain-Chavez et al., 2011] et des acides minéraux ou des sels [Sievers, 2011].

**Tableau 1.2.** Potentiels redox de certains oxydants [Litter, 2005].

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
Peroxyde d'hydrogène	1.78
Perhydroxyle	1.70
Ion permanganate	1.68
Dioxyde de chlore	1.57
Acide hypochloreux	1.49
Chlore	1.36
Brome	1.09
Iode	0.54

<sup>1</sup> Potentiels redox mentionnés à l'électrode normale à hydrogène (ENH)

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

D'après Sievers [2011] les POAs 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), oxydation anodique ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ), ozonolyse ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ), etc.), (b) la production de radicaux par l'ajout d'oxydants (Réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ), photo-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ) photocatalyse homogène ( $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ ), etc.), et (c) la génération de radicaux par l'utilisation de catalyseurs solides (photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), photo-Fenton hétérogène (utilisation de Fe de valence zéro ou oxydes de Fe). Certains POAs comprennent des combinaisons de (a)-(c), tels que  $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{irradiation solaire}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ , etc.). Des classifications complémentaires peuvent inclure le type d'approvisionnement énergétique pour activer les réactions de production du radical de départ: (a) irradiation de lumière ultraviolette (UV) à différentes longueurs d'onde et (b) énergie électrochimique.

Les POAs 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 [Sievers, 2011 ; Brillas et al., 1998]. 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.

### **1.3.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyles**

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

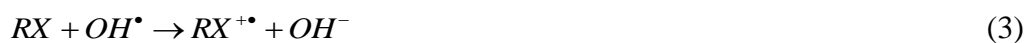
• Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.



• 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  $^\bullet OH$  se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

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

• Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires  $R^\bullet$  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.



### 1.3.1.2. Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques

En général, la valeur de la constante cinétique de réaction qui représente la vitesse de réaction entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques, est comprise entre  $10^6$  à  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  (Tableau 1.3).

*Tableau 1.3. Constante de vitesse de réaction des  $\cdot\text{OH}$  avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.*

Composé	Substituant	$k_{\text{OH}\cdot}$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	-NO <sub>2</sub>	$3,9 \times 10^9$
Aniline	-NH <sub>2</sub>	$1,5 \times 10^{10}$
Acide benzoïque	-COOH	$4,3 \times 10^9$
Phénols	-OH	$1,4 \times 10^{10}$
Méthane	-H	$1,1 \times 10^8$
Méthanol	-OH	$9,7 \times 10^8$
Méthylamine	-NH <sub>2</sub>	$4,2 \times 10^9$
Diméthyl éther	-OCH <sub>3</sub>	$1,0 \times 10^9$
Acétone	-COCH <sub>3</sub>	$1,1 \times 10^8$
Acétonitrile	-CN	$2,2 \times 10^7$
Acétamide	-CONH <sub>2</sub>	$1,9 \times 10^8$
Acétaldéhyde	-CHO	$7,3 \times 10^8$
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	$2,0 \times 10^7$

Ce tableau montre que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques. De même, on constate que les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH<sub>2</sub>) ont une affinité plus grande que les composés qui possèdent des groupements désactivants (-NO<sub>2</sub>, -COOH). En outre, le  $\cdot\text{OH}$  présente une faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation [Hammami, 2008].



La cinétique de réaction (réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la réaction :



S étant le substrat organique, et  $k_S$  la constante de vitesse de la réaction entre le substrat organique S et  $^{\bullet}OH$ .

La détermination de la constante cinétique  $k_S$  peut être obtenue par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante  $k_S$  à déterminer avec un composé de référence  $M$  dont la constante cinétique est connue. En admettant que la dégradation de deux composés  $S$  et  $M$  ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations de concentrations au cours du temps sont données par les équations suivantes [Hammami, 2008]:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_S [OH^{\bullet}] [S] \quad (10)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_M [OH^{\bullet}] [M] \quad (11)$$

Les radicaux hydroxyles sont à la fois lentement générés et rapidement consommés, ce qui permet de considérer que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire (vitesse de formation = vitesse consommation). D'où :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{S(app)} [S] \quad \text{avec} \quad k_{S(app)} = k_S [OH^{\bullet}] \quad (12)$$

$$-\frac{dM}{dt} = k_{M(app)} [M] \quad \text{avec} \quad k_{M(app)} = k_M [OH^{\bullet}] \quad (13)$$

avec  $k_{app}$ , la constante apparente définissant la cinétique de pseudo-premier ordre. L'intégration de ces deux dernières équations donne :

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]_t} = k_{S(app)} t \quad (14)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_{M(app)} t \quad (15)$$

Si la dégradation des deux composés ne résulte que de l'attaque par les  $\cdot\text{OH}$ , les vitesses relatives de disparition de S et M sont décrites par l'équation de cinétique compétitive :

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]_t} = \frac{k_S}{k_M} \ln \frac{[M]_0}{[M]_t} \quad (16)$$

La constante  $k_M$  étant connue, la pente du graphe  $\ln([S]_0/[S]_t)$  en fonction de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  permet la détermination de  $k_S$ .

La cinétique de dégradation du composé organique peut être décrite par l'équation :

$$\ln \left( \frac{[S]}{[S]_0} \right) = -k_{app} t \quad (17)$$

Le suivi de dégradation du substrat organique en fonction du temps permet d'estimer de manière expérimentale la constante cinétique du pseudo-premier ordre,  $k_{app}$ .

### 1.3.2. Procédés Photochimiques d'Oxydation Avancée

Les POAs photochimiques sont développés et commercialisés pour constituer un alternatif au procédé 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 [Litter, 2005]. 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 [Martins et al., 2008].

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 couvrent entre 400 et 800 nm. La gamme UV est habituellement divisée en quatre régions (Tableau 1.4), les UV-A (aussi appelé quasi-UV ou lumière noire), les UV-B, UV-C (de courte longueur d'onde) et VUV (UV sous vide).

**Tableau 1.4.** Régions du spectre électromagnétique UV-Vis et leur application dans les technologies photochimiques d'oxydation avancée pour le traitement de l'eau. [Litter, 2005].

Type	$\lambda$ (nm)	Energie (kJ mol <sup>-1</sup> )	Utilisation
UV-A*	315-400 (365)**	380-299 327	Presque tous les POAs photochimique
UV-B	280-315	427-380	Certains POAs
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

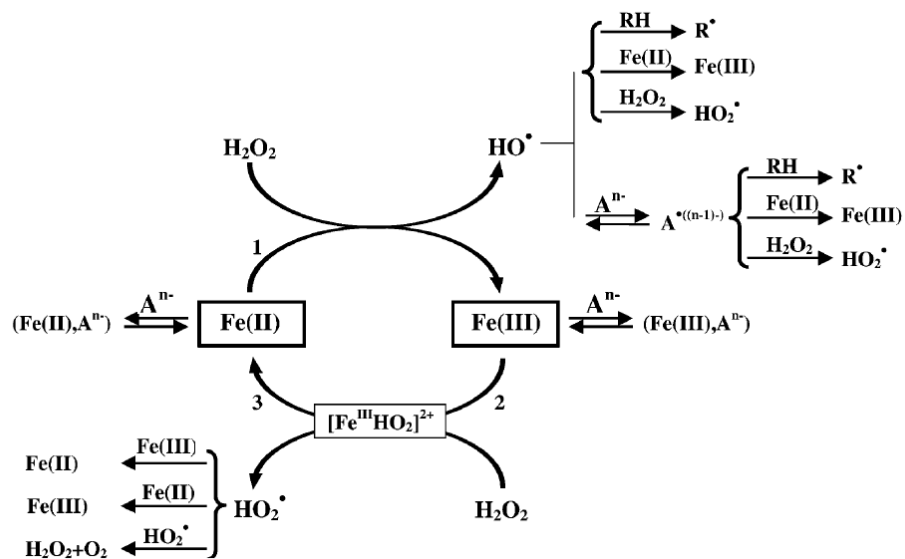
Par la suite, nous allons faire tout d'abord une synthèse sur la réaction de Fenton. Cette réaction constitue un cas particulier des procédés d'oxydation chimique, et aussi la base de plusieurs procédés d'oxydation avancée. Ensuite, nous allons présenter une description détaillée de différents procédés photochimiques d'oxydation avancée utilisés dans le cadre de ce travail.

### 1.3.2.1. Réaction Fenton

Des expériences réalisées par H.J.H. Fenton à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle [1894] ont démontré que les solutions de peroxyde d'hydrogène et de sels ferreux étaient capables d'oxyder les acides tartrique et malique, ainsi que d'autres composés organiques. Le mécanisme classique pour la réaction de Fenton a été introduite plus tard par Haber et Weiss [1932, 1934] et révisé par Barb et al. [1949] ; ce mécanisme contient une séquence de sept réactions [Sievers, 2011] :



Cependant, la réaction Fenton constitue un système assez complexe qui peut être accompagné de nombreuses réactions parasites selon le milieu et les conditions opératoires.



**Figure 1.4.** Schéma simplifié de la réaction Fenton en milieu acide.  $A^{n-}$ : anion inorganique ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ , etc.), RH: composé organique. D'après De Laat et al. [2004].

La réaction de Fenton (réaction 19), met en jeu un mélange de réactifs composé d'ion  $Fe^{2+}$  et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) connu sous le nom de « réactif de Fenton » (réaction 1 de la figure 1.4). L'action oxydative du fer ferreux sur le peroxyde d'hydrogène conduit à la formation d'un oxydant beaucoup plus fort, le radical hydroxyle ( $^\bullet OH$ ). Une

fois formés dans le milieu, ces radicaux libres peuvent être utilisés pour oxyder et minéraliser les molécules organiques (MO).

L'attaque des radicaux  $\cdot\text{OH}$  sur la MO constitue une voie d'oxydation radicalaire, et peut être décrite par les réactions ci-dessus. Ces radicaux peuvent en outre être oxydés par  $\text{Fe}^{3+}$ , réduits par  $\text{Fe}^{2+}$ , réagir avec  $\text{O}_2$  ou autres espèces radicalaire, ou dimérisés, selon la séquence suivante :



Lorsque la réaction est menée à terme, les molécules organiques se décomposent en  $\text{CO}_2$  et en eau, qui constituent la fin normale d'une réaction de combustion.

L'efficacité de la réaction de Fenton dépend de plusieurs facteurs, tels que le pH, la concentration de  $\text{Fe}^{+2}$ , la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le rapport  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ , la concentration initiale des polluants et la température [Boufia-Chergui et al., 2010].

Le pH est considéré comme un facteur très important pour l'efficacité de la réaction de Fenton. La valeur du pH optimal est un pH acide proche de 3. A  $\text{pH} < 2$ , le système de cette réaction est autocatalytique, parce que le  $\text{Fe}^{3+}$  se complexe avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduisant à sa décomposition en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  suite à un mécanisme en chaîne :



Lorsque le pH du milieu est inférieur à 2, les ions ferreux sont très rapidement oxydés par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pour les pH autour de 3, l'augmentation des vitesses de dégradation peut être expliquée par la production de radicaux hydroxyles par le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , alors qu'à des valeurs de pH supérieures à 4, la précipitation de  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme de boues d'hydroxydes ferriques, diminue l'efficacité du système.

Les températures élevées permettent une augmentation des vitesses de réaction mais cela provoque aussi la diminution de la concentration de l'oxygène qui est nécessaire à la chaîne d'oxydation par voie radicalaire. La température optimale est de l'ordre de 35-40 °C, mais pour des raisons pratiques, le procédé est généralement effectué à la température ambiante [Guivarch, 2004].

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la concentration du peroxyde d'hydrogène entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs, mais en restant dans des limites raisonnables car ces deux espèces se comportent comme un piège à radicaux en concentration élevées. Le rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  joue un rôle très important sur la réaction. Le rapport optimal est spécifique à chaque solution à traiter. Au-delà d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  celui-ci a un effet négatif en consommant les radicaux  $\cdot\text{OH}$  (réaction 20).

D'autre part, on observe la coagulation chimique dans le cas d'une concentration élevée (en particulier lorsqu'elle dépasse celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) d'ions ferreux.

Les limites d'utilisation de la réaction Fenton comme un procédé résultent de la très faible vitesse de régénération du fer ferreux par la réaction du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  (catalyse lente) car ceci impose l'utilisation massive de réactifs et entraîne la formation de boues d'hydroxyde ferrique dont la séparation nécessite une opération supplémentaire.

Une amélioration des performances du procédé Fenton peut être obtenue par des méthodes permettant la régénération *in situ* de  $\text{Fe}^{2+}$ , soit par réduction photochimique de

$Fe^{3+}$  (procédé photo-Fenton), soit par réduction électrochimique de  $Fe^{3+}$  (procédé électro-Fenton).

### 1.3.2.2. Photolyse Directe (UV seule)

La photolyse directe consiste à irradier le milieu par des rayonnements UV avec une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, l'énergie des photons est absorbée dans le milieu particulièrement par les polluants à dégrader. En fonction de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules organiques peuvent être détruites directement par photolyse ou être activées par les photons.

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 [Litter, 2005].



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 :



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 [Litter, 2005 ; Pignatello et al., 2006].

### 1.3.2.3. Photo-peroxydation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le procédé de photo-peroxydation consiste en une amélioration de la photolyse directe avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu. En effet, la photolyse du peroxyde d'hydrogène donne lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

Bien que la longueur d'onde d'absorption maximale soit 260 nm, des longueurs d'ondes de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en générant des radicaux hydroxyles :



Cette production de radicaux hydroxyles donne lieu à des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes [Hammami, 2008] :



Dans la plupart des dégradations effectuées par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il a été constaté que le taux est très dépendant de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, passant à une valeur optimale, au-delà duquel un effet inhibiteur a lieu. À hautes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, des réactions compétitives se produisent : ces radicaux sont sujets à la recombinaison pour régénérer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Litter, 2005].

L'utilisation du système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> offre certains avantages : l'oxydant est commercialement accessible, thermiquement, relativement stable à la température ambiante, et peut être stocké dans le lieu d'utilisation (avec les précautions requises). Comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a une solubilité infinie dans l'eau, il est une source efficace de <sup>•</sup>OH, produisant 2<sup>•</sup>OH pour chaque molécule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (équation 37) [Sievers, 2011]. En revanche, en raison du faible coefficient d'absorption, de fortes concentrations de l'oxydant sont



nécessaires. De plus, il faut contrôler le pH de l'eau à traiter pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV.

Le rapport coût-efficacité des procédés à base de rayons UV dépend principalement de la demande d'énergie du système et le dosage du peroxyde d'hydrogène [Sievers, 2011]. A l'heure actuelle, la technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est commercialisée [Pignatello et al., 2006].

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

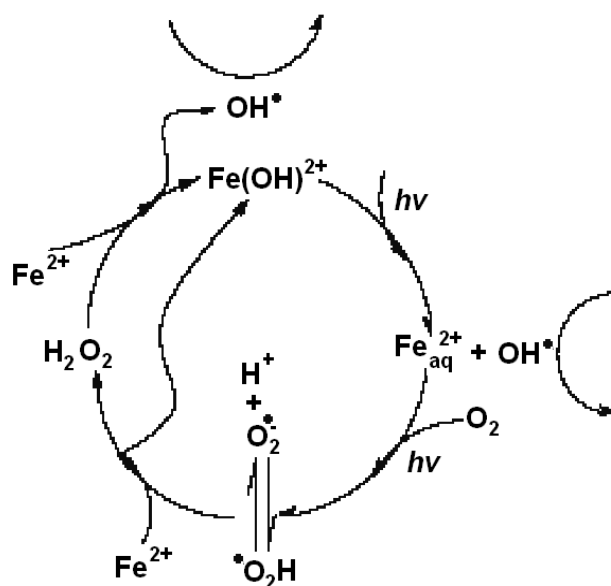
Le procédé de photo-Fenton constitue une alternative attractive pour la dégradation de contaminants persistants. Il est basé sur la réaction redox entre Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec la génération photocatalytique du Fe<sup>2+</sup>, puisque le milieu est exposé à l'irradiation UV [Méndez-Arriaga et al., 2009].

Récemment, des études ont montré que la combinaison de Fe<sup>3+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le rayonnement ultraviolet équivaut au système classique de photo-Fenton [Diagne M. et al., 2009].

Dans les conditions optimales de pH (pH = 3-4), l'ion Fe<sup>3+</sup> se trouve en grande partie sous forme Fe(OH)<sup>2+</sup> qui absorbe la lumière UV dans la région 250 < λ < 400 nm nettement mieux que l'ion Fe<sup>3+</sup>. La réduction photochimique de Fe(OH)<sup>2+</sup> en solution aqueuse permet de régénérer le ferreux afin de catalyser la réaction de Fenton avec la production supplémentaire des •OH:



Ainsi les radicaux hydroxyles sont produits à la fois par la photoréduction de fer ferrique (réaction 43) et par la réaction Fenton (réaction 44) (Figure 1.5), ce qui augmente l'efficacité de traitement en évitant la formation de boues d'hydroxyde ferriques et la surconsommation du réactif (fer ferrique).



**Figure 1.5.** Schéma réactionnel du procédé photo-Fenton [Chu et al., 2005].

La vitesse de photo réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi que la vitesse de production du radical  $\cdot\text{OH}$  par la réaction de Fenton dépend de la longueur d'onde d'irradiation et du pH du milieu car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo-réactivité. Les valeurs de rendement quantiques pour les différentes espèces du fer ferrique sont présentées dans le tableau suivant:

**Tableau 1.5.** Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV visible de solutions de  $\text{Fe}^{3+}$  [Kinght et Sylva, 1975 ; Faust et Hoigne, 1990]

$\lambda$ (nm)	Espèces	$\varepsilon$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\Phi$ (Rendement quantique de production d' $\cdot\text{OH}$ )
254	$\text{Fe}^{3+}$	1500	0,065
254	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	1000	-
313	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	2000	0,14
360	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	400	0,017

Il convient également de signaler que la plupart de ces données sont issues de travaux réalisés par irradiation visible et ayant pour objectif de mieux comprendre la chimie des milieux aquatiques.

Par contre, les réactions homogènes de  $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$  ont besoin de 50 à 80 ppm d'ions de fer en solution, une valeur bien au-dessus des règles établies dans les pays industrialisés (environ 2 ppm). Par ailleurs, les systèmes de Fenton exigent de travailler à un pH acide pour éviter la précipitation du fer, mais l'alcalinisation supplémentaire et les étapes de redissolution nécessaires pour éliminer et récupérer le fer, élèvent les coûts du procédé [Litter, 2005].

En effet, l'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du pH et du rapport des concentrations  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{3+}]$  dans la solution à traiter. L'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère la formation de radicaux hydroxyles. Ce qui produit une plus grande vitesse de dégradation du composé organique. Cette augmentation atteint une limite au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles. La valeur optimale de la concentration de fer est aussi importante. La valeur optimale de ce rapport varie généralement entre 10 et 40.

### **1.3.3. Procédés Electrochimiques d'Oxydation Avancée**

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer complètement ou de réduire l'ajout de réactifs chimiques en produisant les radicaux hydroxyles directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles; soit directement par l'oxydation de l'eau (oxydation anodique), soit indirectement via la production in situ du réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [Brillas et al., 2009].

#### **1.3.3.1. Oxydation électrochimique. Technique générale**

Lors d'une réaction électrochimique, les électrons sont transférés entre une molécule de substrat et l'électrode. La cellule de réaction électrochimique nécessite à la fois une anode et une cathode. Une seule de ces électrodes, l'électrode de travail, est impliquée dans la réaction chimique d'intérêt, l'oxydation à l'anode ou la réduction à la cathode. La seconde électrode est la contre-électrode et le plus souvent une réaction simple inorganique se produit ici, comme le dégagement d'hydrogène dans le cas d'une cathode ou l'évolution de l'oxygène dans le cas d'une anode.

### 1.3.3.2. Oxydation Anodique

L'oxydation électrochimique, souvent appelé oxydation anodique, est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ( $\cdot\text{OH}$ ) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau [Hammami, 2008 ; Sirés et Brillas, 2012].



où M désigne le matériau de l'anode et  $M(\cdot\text{OH})$  le radical hydroxyle adsorbé sur la surface de l'anode. Le radical hydroxyle hétérogène  $M(\cdot\text{OH})$  est un agent oxydant très puissant et capable d'oxyder les substances organiques jusqu'à la minéralisation totale (incinération à froid) [Oturán et al., 2009].

Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution [Hammami, 2008]. Ainsi, le rendement de l'incinération électrochimique dépend fortement de la nature à la fois des électrodes (de l'anode principalement) et des conditions d'électrolyse pour être efficace. Avec cet objectif, une grande variété de matériaux d'électrode, comme les métaux précieux tels que le platine [Skoumal et al., 2009 ; Brillas et al., 2010 ; Dirany et al., 2010 ; Isarain-Chávez et al., 2011], les anodes dimensionnellement stables (DSA), fondées sur  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{IrO}_2$ , le dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) [Amadelli et al., 2000 ; Ciriaco et al., 2009],  $\text{SnO}_2$  et l'oxyde métallique mixte  $\text{Ti} / \text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  [Radjenovic et al., 2011] ont été étudiés pour l'oxydation des produits pharmaceutiques, cependant la plus grande efficacité a été obtenue avec le diamant dopé au bore (BDD, boron doped diamond) [Skoumal et al., 2009 ; Brillas et al., 2010].

Utilisant des anodes de BDD pour produire des radicaux hydroxyles par l'oxydation anodique de l'eau représente un réel procédé d'oxydation avancée électrochimique. Ces anodes permettent de produire directement des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par oxydation directe de l'eau [Kraft et al., 2003].



Ciriaco et al. [2009] ont effectué l'oxydation anodique de l'ibuprofène en utilisant une anode de  $\text{Ti/Pt/PbO}_2$  et une anode de diamant dopé au bore. Les deux électrodes

peuvent être considérées comme anodes "non-actives". Par conséquent, elles possèdent un pouvoir d'oxydation élevé et sont capables de générer des radicaux hydroxyles directement à la surface de l'anode par la décharge de l'eau (équation 45). Les auteurs ont rapporté que les deux anodes étaient efficaces pour l'oxydation de l'ibuprofène, mais dans certaines conditions, le rendement de combustion était beaucoup plus élevé pour l'anode BDD. Toutefois, les auteurs ont suivi seulement l'évolution de la DCO et du COT, sans suivre la cinétique de l'oxydation de l'ibuprofène ou leurs intermédiaires d'oxydation.

Ne nécessitant pas l'ajout de réactifs chimiques pour produire les radicaux hydroxyles, le traitement des effluents par ce procédé peut être réalisé à un coût abordable [Kraft et al., 2003].

### 1.3.3.3. Procédé Electro-Fenton

Les inconvénients des POAs classiques sont : le coût relativement élevé, la nécessité d'ajouter des produits chimiques et des complications par l'utilisation de la lumière UV comme coefficient d'absorption élevé de l'eau à traiter ou la durée de vie relativement courte des sources de la lumière UV [Kraft et al., 2003].

Par contre, le procédé électro-Fenton génère in situ les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles en utilisant l'énergie électrique. Il est basé sur l'action des radicaux hydroxyles très réactifs, produits par le réactif de Fenton, qui est auto généré électrochimiquement. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution (réaction 47). L'oxygène est fourni à la solution par barbotage de l'air comprimé. Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques (réaction 48), introduits initialement dans la solution en quantité catalytique (de l'ordre de  $10^{-4}$  M) [Oturán et al., 2010]:



Une fois le réactif de fenton produit in situ, la réaction classique de Fenton a lieu dans le milieu homogène pour générer des radicaux ( $\cdot OH$ ):



Les ions ferreux consommés par la réaction de Fenton sont régénérés électrocatalytiquement par la réaction (48). Par conséquent, le réactif de Fenton ( $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ) utilisé dans ce procédé électrochimique est généré in situ et par voie catalytique. Dans ces conditions, la réaction de Fenton ne cesse pas de se produire via génération continue de  $H_2O_2$  et régénération de  $Fe^{2+}$  selon les réactions (49)-(51) en milieu homogène. La régénération électrochimique restant la voie dominante [Oturán et al., 2010].



avec  $R^\bullet$  = radical alkyle.

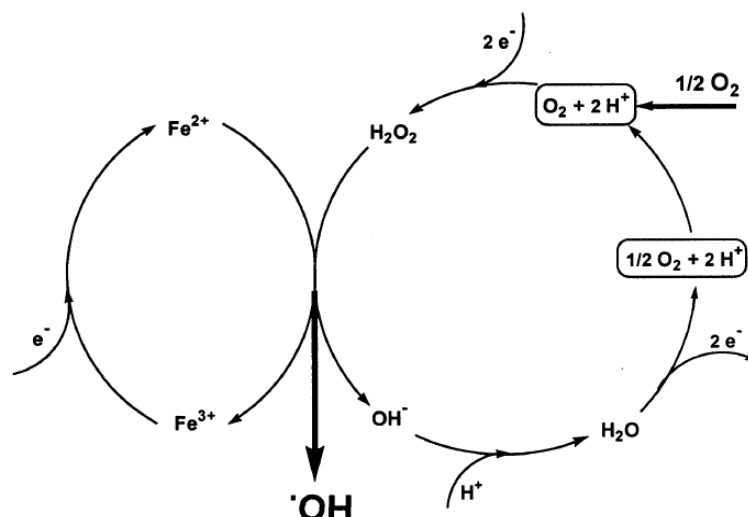
En outre, dans le cas d'une anode à faible surtension d'évolution d' $O_2$  (telle que le Pt), se déroule la réaction anodique qui est l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire qui est utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène nécessaire pour la réaction de Fenton :



La somme des réactions électrochimiques (47), (48) et (52) donne la réaction globale du procédé électro-Fenton :



Cette dernière équation et la Figure 1.6 résument le caractère catalytique du procédé électro-Fenton: l'ion ferreux n'apparaît pas dans l'équation et 75 % d'oxygène utilisé par le système est généré par la réaction anodique. La production de deux moles de radicaux hydroxyles ne nécessite que la consommation d'une demi-mole de dioxygène [Oturán et al., 2001].



**Figure. 1.6.** Représentation schématique de la production électrocatalytique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton, d'après Oturan M.A. et al. [2001].

La cathode en feutre de carbone est la plus couramment utilisée, elle a l'avantage d'être souple, de posséder une surface spécifique très grande et d'être vendue à un prix très bas comparé aux autres matériaux de cathode.

L'anode de Pt est constituée l'anode classique du procédé. Le Pt comme anode est une électrode stable chimiquement et mécaniquement. Respectueux de l'environnement, il ne libère pas d'ions toxiques comme certaines électrodes métalliques telles que SnO<sub>2</sub> ou PbO<sub>2</sub>. Récemment l'anode BDD a été introduite aux procédés électrochimiques et largement utilisée. Cette dernière a été développée pour l'oxydation anodique et convient aussi très bien au procédé électro-Fenton. Son utilisation dans le procédé électro-Fenton a permis d'augmenter fortement son efficacité. Dans ce cas, une quantité plus importante de radicaux hydroxyles sont produits simultanément en milieu homogène (réaction de Fenton) et à la surface de l'anode (réaction 46). Une étude récente réalisée par Oturan et al. [2012] sur la minéralisation de l'atrazine montre clairement la supériorité de l'anode BDD par rapport à l'anode Pt.

En plus des paramètres influençant la réaction Fenton, tels que le pH, la température et la concentration du catalyseur, l'efficacité du procédé électro-Fenton dépend de l'intensité du courant. L'augmentation de l'intensité du courant augmente la vitesse de régénération des ions ferreux et celle du peroxyde d'hydrogène, et par conséquent, la

vitesse de formation des radicaux hydroxyles. Ceci entraîne un abattement plus élevé du COT (Carbone Organique Total) à cause d'une production plus forte de radicaux hydroxyles réagissant avec la matière organique.

Cependant, l'augmentation de l'intensité du courant a un effet positif jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle, elle peut inhiber la dégradation de la matière organique en solution à cause du renforcement des effets des réactions parasites telles que l'évolution de  $H_2$  à la cathode, ou la réduction de  $H_2O_2$  en  $H_2O$ .

### **1.3.4. Travaux scientifiques précédents**

Différentes méthodes de traitement ont été évaluées pour enlever les produits pharmaceutiques du milieu aqueux, tels que l'oxydation chimique [Lee et al., 2010; Huber et al., 2005; Sharma et Mishra, 2006; Caviglioli et al., 2002] et d'adsorption [Dominguez et al., 2011]. L'ozonation a été montrée comme un procédé efficace pour enlever les produits pharmaceutiques de l'eau [Esplugas et al., 2007 ; Buffle et al., 2006]. D'autres procédés d'oxydation avancée (POAs) ont également été signalés pour détruire les produits pharmaceutiques par des processus d'oxydation/minéralisation dans l'eau [Dirany et al., 2012; Isarain-Chavez et al., 2011; Dirany et al., 2010; Sirés et al., 2010; Klavarioti et al., 2009; Skoumal et al., 2009; Ciriaco et al., 2009 ; Kim et al., 2009; Esplugas et al., 2007; Vogna et al., 2004; Doll et Frimmel, 2003; Andreozzi et al. 2003].

Norihide Nakada et al. [2007] ont étudié l'efficacité de l'élimination de l'ibuprofène et d'autres composés pharmaceutiques actifs au cours de la filtration sur sable et ozonation en stations d'épuration municipales. La combinaison de l'ozonation et filtration sur sable associées à un traitement par boues activées a donné une élimination supérieure à 80 % pour la plupart des composés cibles.

L'oxydation de l'ibuprofène par ozonation combiné avec  $H_2O_2$  ( $O_3 / H_2O_2$ ) a également été étudiée par Zwiener et al. [2000]. Ils ont observé que l'ozonation simple était inefficace pour éliminer l'ibuprofène (soit un pourcentage de dégradation de 12 %), alors que l'application de  $O_3/H_2O_2$  a conduit à une dégradation presque complète du médicament (99,4 %).



Des résultats similaires ont été également signalés par Huber et al. [2003] lors de l'oxydation des produits pharmaceutiques par ozonation classique et procédés d'oxydation avancée (POA) appliqués dans le traitement de l'eau. La valeur de constante de réaction de dégradation de l'ibuprofène par l'ozonation a été de  $9,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , tandis que la valeur de la constante de réaction par procédé d'oxydation avancée  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  était significativement plus élevée:  $7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

En outre, des travaux scientifiques utilisant des traitements biologiques ont été réalisés pour enlever des produits pharmaceutiques des eaux usées. Les résultats montrent de fortes variations entre les différents composés à traiter. Ainsi, Reif et al. [2008] ont constaté que la concentration de diclofénac n'était pas affectée par le traitement. Par contre, Joss et al. [2005] ont observé une réduction de la concentration des œstrogènes ainsi que celle de l'ibuprofène et du naproxène.

Globalement, les POAs et l'ozonation ont montré des résultats prometteurs pour éliminer les produits pharmaceutiques de l'eau [Sharma et Mishra, 2006].

## Partie Expérimentale

### 2.1. Produits chimiques et solutions

*Tableau 2.1. Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses d'ibuprofène par des procédés photochimiques et électrochimiques.*

Produit chimique		Fournisseur
Ibuprofène (IBU) <sup>1, 2, 3</sup>	acide 2-(4-isobutylphényl) propionique (C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> )	Sigma-Aldrich
Sulfate de sodium <sup>1</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluka
Sulfate de fer (III) <sup>3</sup>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Acros Organics
Chlorure de sodium <sup>1</sup>	NaCl	Fluka
Méthanol <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> OH	VWR International
Acide Sulfurique <sup>1, 2, 3</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	VWR International
Peroxyde d'hydrogène <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 % p/p)	Sigma-Aldrich
Acide glyoxalique <sup>1</sup>	CHO-COOH	Aldrich
Acide oxalique <sup>1</sup>	HOOC-COOH	Aldrich
Acide formique <sup>1</sup>	HCOOH	Acros Organics
Acide acétique <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	Acros Organics
Acide pyruvique <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> -CO-COOH	Acros Organics
Hydroxyde de sodium <sup>1</sup>	NaOH	Fluka
Acide Chlorhydrique <sup>1, 3</sup>	HCl	Fluka
Acide p-hydroxybenzoïque <sup>1</sup>	pHBA	Acros Organics
Bactéries <i>Vibrio fischeri</i> <sup>1</sup>		

<sup>1</sup> Procédé d'oxydation anodique

<sup>2</sup> Procédés photo-Fenton

<sup>3</sup> Procédé électro-Fenton

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. L'eau déminéralisée utilisée pour la préparation des solutions et comme éluant pour CLHP, analyses IC et LC-MS a été obtenue à partir d'un système de Millipore Milli RO6, avec une résistivité  $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ .

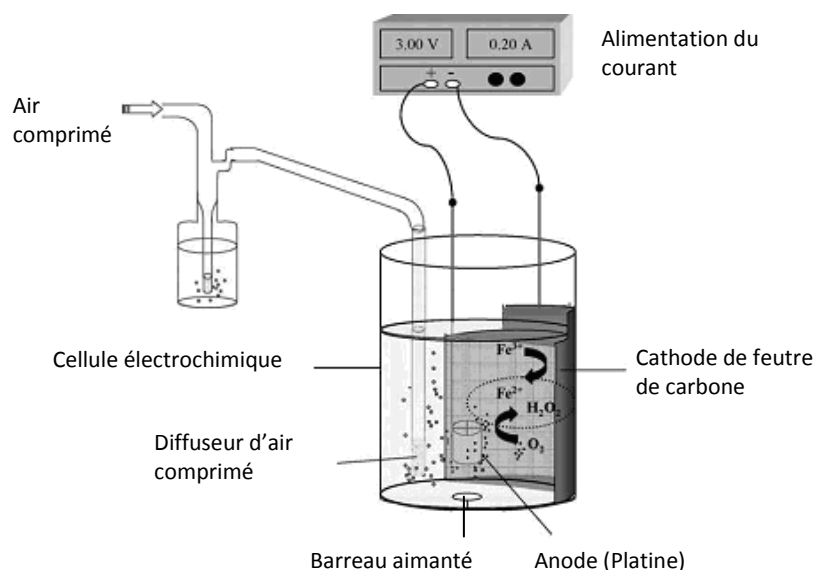
Les solutions chimiques utilisées au cours de cette étude ont été préparées synthétiquement par l'introduction de l'ibuprofène à une concentration de 0,2 mM dans l'eau ultra pure. Les solutions standards utilisées pour la réalisation des courbes d'étalonnage pour les analyses par CLHP ont été préparées dans l'éluant utilisé.

## **2.2. Les dispositifs expérimentaux**

### **2.2.1. Cellule Electrochimique**

Les électrolyses (procédé d'oxydation anodique et procédé d'électro-Fenton) ont été réalisées dans une cellule électrochimique de forme cylindrique non-divisée, ouvert, de 6 cm de diamètre et d'une capacité de 200 mL, dans laquelle la solution polluée synthétiquement a été placée.

Les expériences d'oxydation électrochimique ont été réalisées dans cette cellule non-divisée, muni d'une cathode de feutre de carbone de dimensions  $14 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ , fournie par Carbone-Lorraine et une anode, soit un grille de Pt de 3,1 cm de diamètre et 4,5 cm d'hauteur, soit une électrode de BDD (un film mince de diamant dopé au bore et déposé sur un substrat de niobium fourni par CONDIAS GmbH, Allemagne). Dans tous les cas, l'anode a été centrée dans la cellule électrochimique et a été entouré par la cathode en feutre de carbone couvrant la paroi intérieure de la cellule (figure 2.1). Toutes les expériences ont été menées à température ambiante ( $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure 2.1.** Schéma du dispositif utilisé pour effectuer les expériences d'électrolyse [Guivarch, 2004].

Dans le procédé électro-Fenton, les solutions ont été barbotées par l'air comprimé avant et pendant l'électrolyse. Tandis, que par le procédé d'oxydation anodique, les solutions ne sont pas barbotées par l'air comprimé. D'autre part, les solutions ont été homogénéisées (transfert de masse) à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse modérée.

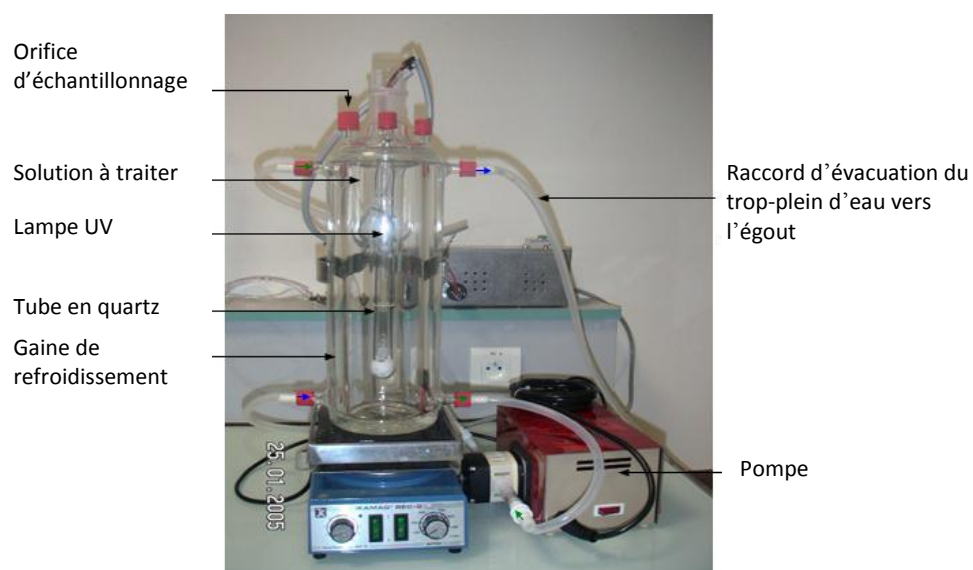
Les électrolyses ont été réalisées avec une alimentation stabilisée Hameg HM8040 à courant constant. Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre CyberScan 1500 fourni par Eutech Instruments.

Le dispositif électrochimique utilisé dans le cas du procédé d'électro-Fenton est analogue à celui de l'oxydation anodique. La seule différence est l'ajout d'un catalyseur (fer ferreux ou ferrique). De plus, les solutions sont barbotées d'air comprimé pendant les expériences.

### 2.2.2. Réacteur Photochimique

Des expériences de photolyses ont été menées dans un photo-réacteur d'un volume de 1300 mL équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure (Heraeus – Nobleight NNI 40/20) d'une puissance nominale électrique UV de 40W et d'une puissance

nominale UV de 12 W. Elle émet un rayonnement monochromatique à 253,7 nm, avec un flux photonique  $P_0$  de  $1,12 \times 10^5 \text{ E s}^{-1}$ . La lampe UV du photo-réacteur est mise dans un tube en quartz et placée au centre du réacteur. Le réacteur comporte une double paroi entourée d'une feuille d'aluminium. L'homogénéisation de la solution est assurée par une pompe péristaltique placée sur le circuit de circulation de la solution photolysée. La température a été maintenue constante sur toute la durée du traitement par circulation d'eau du robinet.



*Figure 2.2. Réacteur Photochimique.*

## 2.3. Les techniques analytiques

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration des composés organiques lors des électrolyses ainsi que la mesure et l'évolution de la teneur en carbone organique total (COT) des solutions étudiées.

### 2.3.1. Analyse du Carbone Organique Totale (COT)

Le carbone organique total (COT) est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure exprime la quantité de carbone présent sous forme organique dans une solution aqueuse. Le COT s'exprime comme une concentration en mg de carbone par litre d'échantillon (mg de carbone/L) ou ppm. Lorsque

le COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution [Hammami, 2008].



**Figure 2.3.** Analyseur TOC- $V_{CSH}$  - SHIMADZU

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), et par conséquent le dosage du  $CO_2$  formé. Pour cela, on utilise un dispositif dans lequel l'échantillon subit une combustion totale à  $950\text{ }^{\circ}C$  ( $650\text{ }^{\circ}C$  en présence d'un catalyseur à base de platine, sous un flux d'oxygène pur). La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four.

Dans ce travail, la minéralisation des solutions d'ibuprofène traitées par des procédés photochimiques et par le procédé d'oxydation anodique, a été évaluée à partir de la quantité de carbone organique dissous. Ce qui peut être considéré comme le carbone organique total (COT) lors du traitement de composés organiques hautement solubles dans l'eau. Ce paramètre d'analyse a été déterminé sur un analyseur Shimadzu TOC VCSH (figure 2.3). Des échantillons prélevés à partir des solutions traitées à intervalles différents de photolyse et d'électrolyse, ont été microfiltrés à l'aide d'une membrane hydrophile (Millex-GV Millipore, taille de pores  $0,22\text{ }\mu m$ ) avant l'analyse. Un volume de  $50\text{ }\mu L$  est prélevé automatiquement pour être analysé. Chaque mesure est effectuée trois fois par l'appareil. Le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe à partir de solutions standards

d'hydrogénophtalate de potassium ( $C_6H_4(COOK)(COOH)$ ). Des valeurs reproductibles de COT avec une précision de  $\pm 2 \%$  ont été trouvées en utilisant la méthode de carbone organique non-purgeable.

Cette méthode d'analyse rapide, exige de faibles volumes d'échantillon. Elle n'est pas gênée par la forte salinité ni par la présence des acides, des bases ou des composés toxiques. Elle permet de mesurer de très faibles quantités de matières organiques.

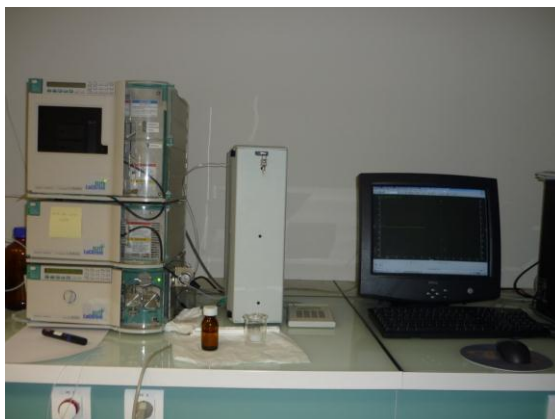
Le COT théorique est déterminé par la formule suivante :

$$COT = 12 N_{Carbone} [IBU] \quad (54)$$

où  $N_{Carbone}$  représente le nombre d'atomes de carbones dans la molécule organique et  $[IBU]$  la concentration d'ibuprofène en mol/L.

### **2.3.2. Analyse par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)**

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène, employée dans divers domaines (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.). La seule condition est la solubilité de l'échantillon dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser quantitativement, qualitativement et de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne conduit à leur séparation. Selon la polarité du composé et son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. En faisant varier la composition des phases on peut jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention (donc la durée d'analyse) [Hammami, 2008].

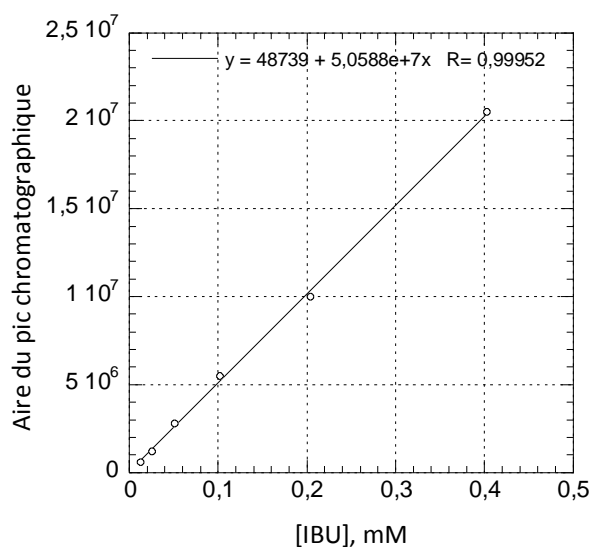


**Figure 2.4.** *Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) MERCK-HITACHI avec détecteurs UV-Vis et Fluorescence*

L'évolution de la concentration d'ibuprofène et d'autres composés aromatiques, y compris leurs sous-produits d'oxydation au cours du temps du traitement électrochimique a été suivie par CLHP en phase inverse en utilisant un chromatographe Merck LaChrom. Cet appareil est équipé d'une pompe L-7100, muni d'une colonne en phase inversée Purospher RP-18 5  $\mu\text{m}$ , de dimensions 25 cm x 4,6 mm (diamètre interne) à 40 °C, et couplé avec un détecteur UV-Vis sélectionné à longueur d'onde optimale de 228 nm pour l'ibuprofène. Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse EZChrom Elite 3.1. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de courbes d'étalonnage externes, construites à partir des solutions standards. La linéarité des courbes d'étalonnage a été supérieure à 99 % (figure 2.5).

Les analyses CLHP concernent le suivi de la cinétique de dégradation de l'ibuprofène et l'évolution de ses intermédiaires d'oxydation. La détermination des constantes de vitesse apparente et absolue de la réaction entre l'ibuprofène et le radical hydroxyle, ont été effectuées en conditions isocratiques avec un mélange 68:32 (volume/volume) de méthanol/eau (comprenant 1 % d'acide phosphorique) comme la phase mobile. Un débit de 0,5 mL min<sup>-1</sup> a toujours été utilisé. Le temps de rétention ( $t_R$ ) pour l'ibuprofène est de 11,6 min dans les conditions ci-dessus. Les solutions standards pour préparer les courbes d'étalonnage externes de tous les composés aromatiques ont été préparées dans un milieu hydro-organique eau/méthanol pour les dissoudre complètement.





**Figure 2.5.** Courbe d'étalonnage pour l'ibuprofène

Des acides carboxyliques ont été identifiés et quantifiés par chromatographie d'exclusion d'ions en utilisant un système CLHP, équipé d'une colonne Supelco Supelcogel H, 9  $\mu\text{m}$ , 25cm x 4,6 mm, à température ambiante, et couplé à un détecteur Merck L - 2400 sélectionné à  $\lambda = 220 \text{ nm}$ . Une solution de 0,1 % d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à un débit de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$  a été utilisée comme phase mobile. Dans tous les cas, le volume d'injection était  $20 \mu\text{L}$ . L'identification des intermédiaires a été faite par comparaison des temps de rétention  $t_R$  et des spectres UV avec ceux des composés authentiques.

### 2.3.3. Analyse de la toxicité (Méthode Microtox)

La toxicité de l'ibuprofène a été évaluée à partir d'échantillons prélevés à des moments différents d'électrolyse, au cours du traitement par oxydation anodique. Les mesures ont été effectuées au moyen de la méthode Microtox, basée sur la détermination de l'inhibition de la bioluminescence de la bactérie marine *Vibrio fischeri*. Un luminomètre Berthold Autolumat Plus LB 953 a été employé, suivant la procédure internationale (ISO 11348-3). Les bactéries bioluminescentes et le réactif d'activation LCK 487 LUMISTOX ont été fournis par Hach Lange France.

Les mesures de bioluminescence ont été effectuées sur des solutions sans polluant (blanc) ainsi que sur les solutions électrolysées à des intensités de courant constant de 500

et 1000 mA, contenant une concentration initiale de 0,2 mM d'ibuprofène. Dans tous les cas, les pourcentages d'inhibition de la luminescence des bactéries *V. fischeri* ont été calculés à partir de l'intensité de bioluminescence des bactéries mesurée après 5 et 15 minutes d'exposition aux solutions d'ibuprofène traitées, à 15 °C. Le pourcentage d'inhibition de la bioluminescence des bactéries est calculé à partir de la relation suivante:

$$Inhibition(\%) = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (55)$$

où  $I_0$  représente la bioluminescence initiale des bactéries (sans échantillon),  $I$  représente la bioluminescence des bactéries après un temps  $t$  d'incubation dans le système après exposition aux échantillons et  $R = \frac{RLU_{\text{blanc}}(t \text{ min})}{RLU_{\text{bactérie}}}$ , RLU est l'unité relative à la lumière.



## Résultats et discussion

---

---

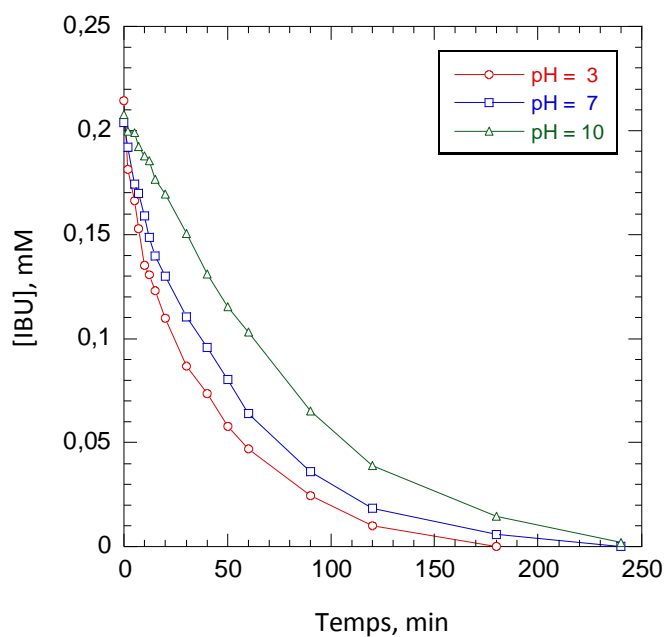
### 3.1. Dégradation de l'ibuprofène par le procédé d'oxydation anodique

Dans la présente étude, l'effet de paramètres opératoires tels que la valeur de pH de la solution, l'intensité du courant appliqué, le type d'électrolyte de support et la concentration initiale d'ibuprofène ont été pris en considération. En outre, l'influence du type et de la surface de l'anode, ainsi qu'une comparaison entre la dégradation du principe actif pur et un produit commercial, ont été aussi analysés. Les solutions ne sont pas barbotées par l'air comprimé avant ou pendant les expériences.

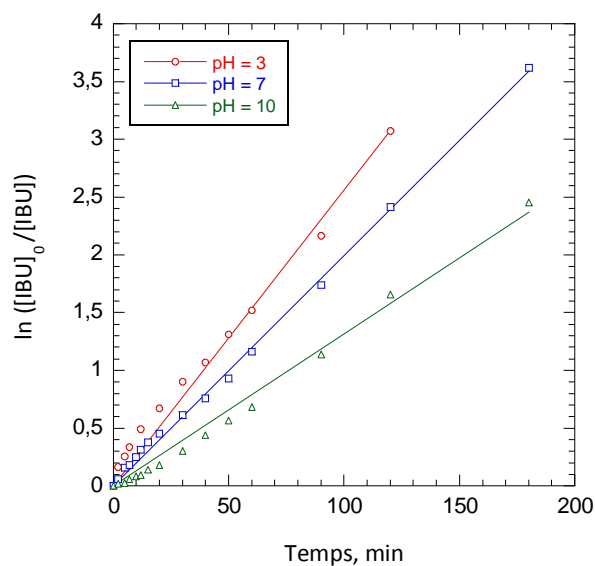
#### 3.1.1. Influence du pH de la solution sur la cinétique de dégradation

Dans le but d'étudier l'influence de la valeur initiale du pH des solutions sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène par le procédé d'oxydation anodique, une série d'expériences a été menée avec des solutions de pH initial de 3, 7 et 10. Ces dernières ont été ajustées au pH désiré en utilisant HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaOH. La solution de départ est plutôt acide avec un pH d'environ 4.

La figure 3.1 montre que le temps d'électrolyse nécessaire pour atteindre la dégradation complète de l'ibuprofène est fonction du pH initial des solutions. Cette comparaison est plus claire grâce aux constantes de la cinétique apparente présentées dans le tableau 3.1. L'analyse cinétique a été faite en suggérant une cinétique de pseudo-premier ordre pour la réaction entre l'ibuprofène et les radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Ces valeurs ont été obtenues à partir de la régression linéaire des courbes cinétiques de la figure 3.2, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99.



**Figure 3.1.** Effet du pH initial sur la cinétique de la dégradation de l'ibuprofène lors du procédé d'oxydation anodique à courant constant de 100 mA. Conditions expérimentales :  $[IBU] = 0,2 \text{ mM}$  ;  $[NaCl] = 100 \text{ mM}$  ; anode BDD ; température ambiante.



**Figure 3.2.** Analyse de cinétique de dégradation de l'ibuprofène par oxydation anodique sur anode BDD pour détermination des constantes de vitesse apparente à différents pH.  $[IBU] = 0,2 \text{ mM}$ ,  $[NaCl] = 100 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ , courant appliqué = 100 mA, température ambiante.

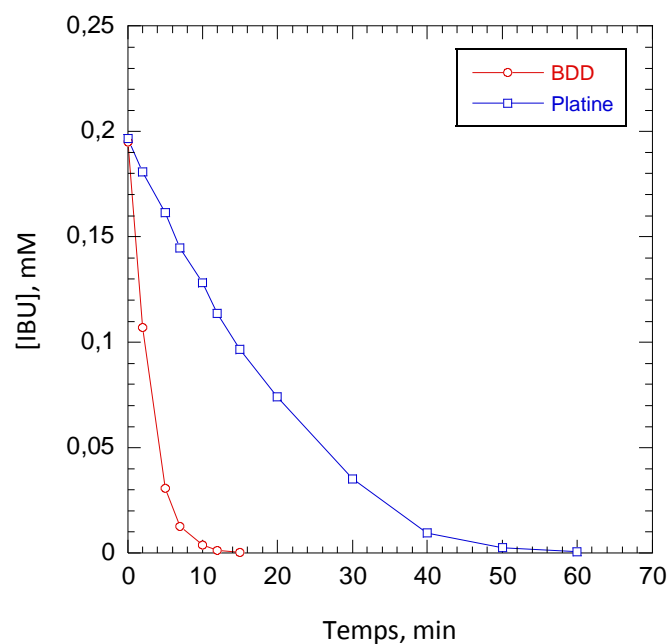
En termes de comparaison, on peut déduire de ces valeurs que l'ordre d'efficacité de la valeur de pH sur la dégradation de l'ibuprofène est la suivante : milieu acide (pH = 3) > milieu neutre (pH = 7) > milieu basic (pH = 10). Par conséquent, les expériences suivantes ont été réalisées à pH 3.

**Tableau 3.1.** Constantes de vitesse apparente de la réaction de l'ibuprofène avec les radicaux hydroxyles pour des solutions à différents pH (3, 7 et 10).

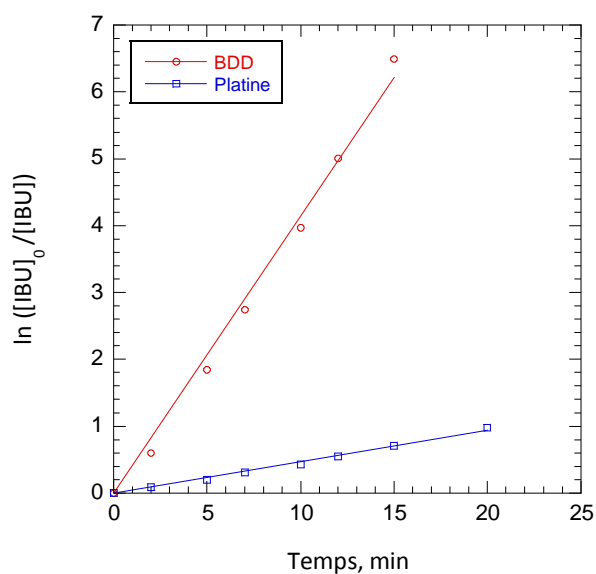
pH	I (mA)	[IBU] (mM L <sup>-1</sup> )	k <sub>app</sub> (s <sup>-1</sup> )
3	100	0,2	4,27×10 <sup>-4</sup>
7	100	0,2	3,32×10 <sup>-4</sup>
10	100	0,2	2,20×10 <sup>-4</sup>

### 3.1.2. Influence du matériau de l'anode sur la dégradation de l'ibuprofène

Afin de comparer le pouvoir d'oxydation des anodes BDD et Pt, des matériels commercialement disponibles, une série d'électrolyses de solutions synthétiquement polluées contenant 0,2 mM d'ibuprofène a été effectuée en utilisant un courant de 500 mA. La figure 3.3 montre que la destruction complète de l'ibuprofène a été atteinte avec les deux électrodes. Cependant, la disparition complète de l'ibuprofène nécessite environ 60 min avec l'anode de Pt, tandis que cette durée est beaucoup plus courte : 12 min, avec une anode de BDD. Ce qui indique que l'anode BDD a un pouvoir d'oxydation beaucoup plus élevé que celui de l'anode Pt pour détruire l'ibuprofène. Les  $\cdot\text{OH}$  formés à la surface de BDD restent essentiellement libres (physisorption) où ils attaquent de manière directe et non sélective les composés organiques, tandis qu'ils sont chimisorbés sur la surface du Pt, où ils réagissent de façon sélective et plus lentement avec les composés organiques [Gherardini et al., 2001].



**Figure 3.3.** Influence du matériau de l'anode sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène (IBU): BDD (○) et Pt (□).  $[IBU] = 0,2 \text{ mM}$ ,  $[NaCl] = 100 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ , courant appliqué =  $500 \text{ mA}$ .



**Figure 3.4.** L'analyse cinétique pour la détermination des constantes de vitesse apparente de la réaction de l'ibuprofène avec les radicaux hydroxyles pour les anodes BDD et Pt.  $[IBU] = 0,2 \text{ mM}$ ,  $[NaCl] = 100 \text{ mM}$ ,  $pH = 3$ , courant appliqué =  $500 \text{ mA}$ .

Pour les deux électrodes, la décroissance de la concentration de l'ibuprofène suit bien la cinétique de pseudo-premier ordre comme le montre la décroissance exponentielle de la concentration (figure 3.3) et les lignes droites d'excellente corrélation (supérieure à 99 %) (figure 3.4). Les constantes de vitesse apparente de pseudo-premier ordre ( $k_{app}$ ) de  $7,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ont été trouvés pour le Pt et le BDD, respectivement. Ce qui indique que le pouvoir d'oxydation de l'anode BDD est environ 10 fois supérieur à celui de Pt en oxydation anodique.

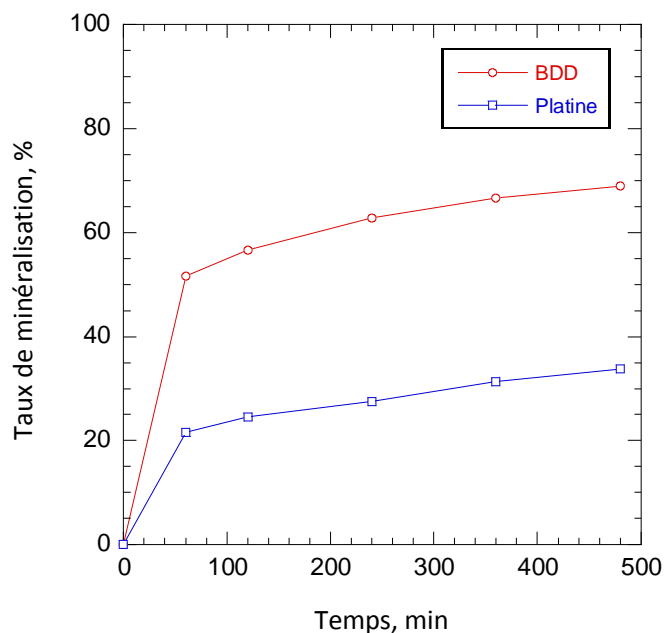
Afin de comparer le pouvoir de minéralisation de ces deux anodes, l'évolution de la teneur en matière organique des solutions traitées en fonction du temps d'électrolyse a été suivie et représentée dans la figure 3.5. L'abattement du carbone organique total qui représente le taux de minéralisation dans la solution est calculé à partir de la relation suivante :

$$COT = \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \times 100 \quad (56)$$

où le  $COT_0$  représente la teneur en matière organique de la solution avant le traitement et  $COT_t$  la teneur en matière organique de la solution traitée à un temps  $t$  d'électrolyse.

De ces courbes, on peut déduire une efficacité plus élevée de minéralisation lors du traitement d'une solution aqueuse de l'ibuprofène avec l'utilisation d'une anode BDD. Ainsi, on atteint une élimination de 69 % de matière organique avec l'anode BDD, tandis que le taux de minéralisation reste faible (34 %) avec l'anode Pt. La minéralisation est environ deux fois plus importante avec l'anode BDD par rapport à l'anode Pt.

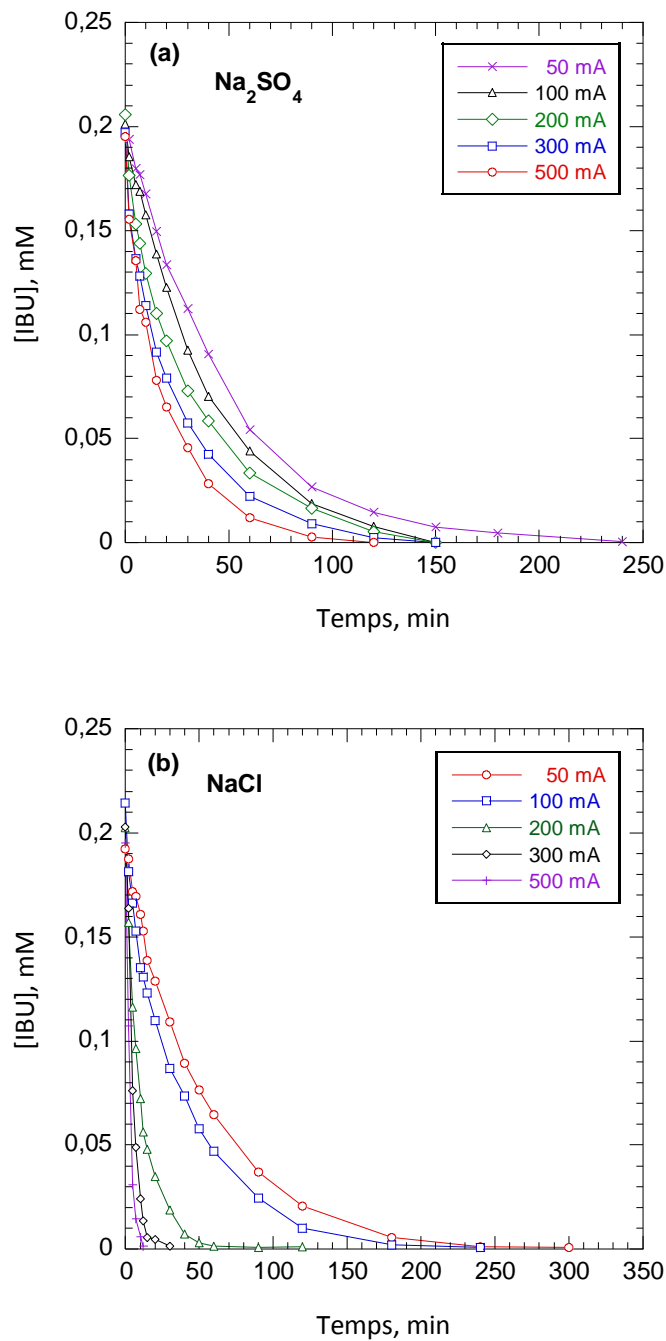




**Figure 3.5.** Influence du matériau de l'anode sur la cinétique de minéralisation des solutions contenant 0,2 mM d'ibuprofène. Conditions opératoires :  $[NaCl] = 100$  mM,  $pH = 3$ , courant appliqué = 500 mA.

### 3.1.3. Effet du courant appliqué et de l'électrolyte de support sur la cinétique d'oxydation

La figure 3.6 montre l'effet du courant appliqué et du type d'électrolyte utilisé dans l'électrolyse sur la dégradation de 0,2 mM d'ibuprofène en utilisant une anode BDD. Comme l'indique la figure 3.6a, quand  $Na_2SO_4$  a été utilisé comme électrolyte de support, la durée d'électrolyse nécessaire à la disparition complète de l'ibuprofène est de plus en plus courte lorsque le courant appliqué est élevé, car la quantité des  $\cdot OH$  produite est plus élevée. Les courbes correspondantes à la diminution de la concentration de l'ibuprofène suivent bien une cinétique de pseudo-premier ordre (diminution exponentielle). La valeur de la constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) augmente linéairement avec la valeur du courant appliqué (tableau 3.2).



**Figure 3.6.** Influence du courant appliqué sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène, ( $[\text{IBU}] = 0,2 \text{ mM}$ ) des solutions contenant (a)  $0,05 \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et (b)  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$  comme électrolyte support, à un pH de 3 et à température ambiante par oxydation anodique avec l'anode BDD.

Il est important d'observer que l'augmentation des constantes de vitesse et du courant n'est pas proportionnelle, indiquant la production progressive des réactions parasites aux courants élevés, principalement l'évolution de l'oxygène.

La figure 6.3b met en évidence une forte accélération de la dégradation de l'ibuprofène lorsque le chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé comme électrolyte support. Cela est dû à l'électrogénération de chlore actif, à partir des ions chlorure, qui agit alors en tant que médiateur d'oxydation:



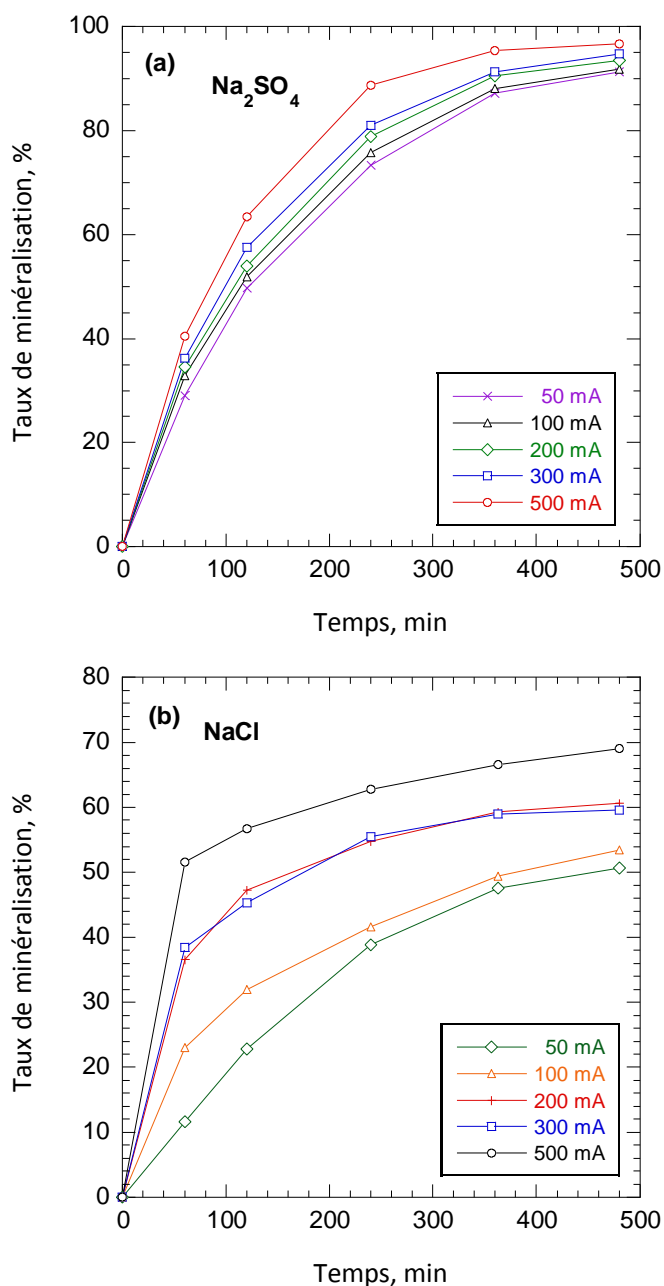
La comparaison de l'efficacité de dégradation de l'ibuprofène entre  $Na_2SO_4$  et NaCl comme électrolyte de support est plus clairement visible dans le tableau 3.2, qui montre l'analyse cinétique. Il faut noter également que les valeurs de  $k_{app}$  sont similaires à des courants faibles, alors qu'ils sont très différents à 500 mA.

Ce comportement peut être expliqué par le fait que, dans le cas de  $Na_2SO_4$  comme électrolyte de support, les composés organiques sont oxydés uniquement à la surface (ou près de la surface) de l'anode par les radicaux hydroxyles hétérogènes ( $M^{\bullet}OH$ ), et donc la vitesse de réaction dépend de la valeur du courant appliqué. En particulier, à des courants élevés, mais au-dessus du courant limite, l'oxydation des organiques est contrôlée par la vitesse de transfert de masse de la solution vers l'électrode plutôt que la vitesse de transfert électronique. Dans le cas du NaCl, les composés organiques sont aussi oxydés dans la masse de la solution par la réaction avec du chlore actif (HOCl et  $OCl^{-}$ ), et donc la limitation par le transport de masse est évitée.

**Tableau 3.2.** Constantes de vitesse apparente calculées à partir du graphique  $\ln ([IBU]_0/[IBU]_t) f(t)$  suivant une cinétique de pseudo 1<sup>er</sup> ordre de la réaction d'oxydation de l'ibuprofène avec les  $\cdot OH$ .

Electrolyte	I (mA)	[IBU] (mM)	$k_{app}$ (s <sup>-1</sup> )
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	0,2	$3,58 \times 10^{-4}$
	100	0,2	$4,33 \times 10^{-4}$
	200	0,2	$5,00 \times 10^{-4}$
	300	0,2	$6,08 \times 10^{-4}$
	500	0,2	$6,08 \times 10^{-4}$
	500	0,05	$7,00 \times 10^{-4}$
	500	0,1	$7,00 \times 10^{-4}$
NaCl	50	0,2	$3,36 \times 10^{-4}$
	100	0,2	$4,27 \times 10^{-4}$
	200	0,2	$1,39 \times 10^{-3}$
	300	0,2	$3,12 \times 10^{-3}$
	500	0,2	$6,05 \times 10^{-3}$

Il faut noter que l'oxydation complète de l'ibuprofène ne signifie pas la dégradation totale de tous les composés organiques présents dans la solution à cause de la formation des intermédiaires de la réaction d'oxydation. L'oxydation de l'ibuprofène peut conduire à la formation de plusieurs intermédiaires toxiques comme c'est le cas de l'oxydation du médicament sulfaméthoxazole [Dirany et al., 2011; Gonzalez et al., 2011] ou l'herbicide diuron [Oturán et al., 2008; Gherardini et al., 2001]. La minéralisation des solutions traitées donne une bonne indication de la désintoxication, puisque tous les composés aromatiques ou cycliques, responsables de la toxicité, seront complètement détruits. Ainsi, la minéralisation de l'ibuprofène a été suivie par la mesure de la réduction du COT de la solution traitée lors de l'électrolyse de 0,2 mM d'ibuprofène à différentes intensités de courant (figure 3.7).



**Figure 3.7.** Influence du courant appliqué sur l'évolution de la teneur en matière organique (cinétique de la minéralisation) pendant l'électrolyse des solutions aqueuses d'ibuprofène ( $[IBU]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ;  $COT_{theo} = 31,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) lors de l'oxydation anodique avec l'anode BDD. Conditions expérimentales: l'intensité du courant comprise entre 50 et 500 mA; (a) 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et (b) 0,1 M de  $\text{NaCl}$  comme électrolyte de support, à un pH de 3 et à température ambiante.

La figure 3.7a montre que l'oxydation anodique est capable de décontaminer complètement la solution pour tous les courants compris entre 50 et 500 mA. Dans tous les

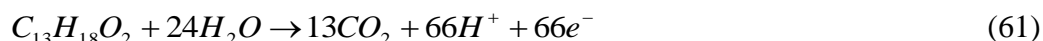
cas et après 480 min de traitement, plus de 91 % de minéralisation est atteinte. Le COT résiduel est composé essentiellement d'acides carboxyliques à courte chaîne qui ont une faible réactivité avec les  $\cdot\text{OH}$ .

Toutefois, l'élimination du COT n'a été que légèrement affectée par l'intensité du courant, ce qui confirme la limitation du procédé de décontamination par le transfert de masse des composés organiques vers l'anode.

L'efficacité du courant de la minéralisation (MCE, mineralization current efficiency, en pourcentage) pour chaque solution traitée à un moment donné d'électrolyses, a été calculée à partir des valeurs de COT, en utilisant la relation suivante:

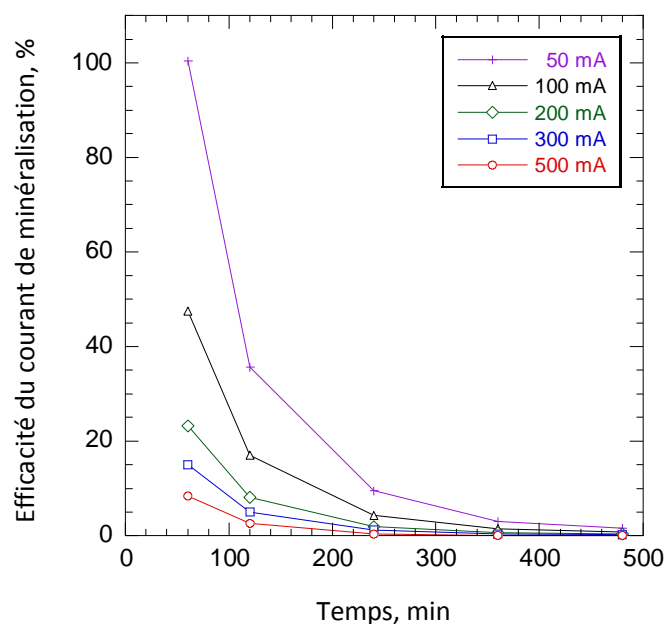
$$MCE(\%) = \frac{nFV_s \Delta(COT)_{\text{exp}}}{4,32 \times 10^7 m \cdot I \cdot t} \cdot 100 \quad (60)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons consommés dans le procédé de minéralisation de chaque molécule d'ibuprofène,  $F$  est la constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V_s$  est le volume de la solution ( $\text{L}^{-1}$ ),  $\Delta(COT)_{\text{exp}}$  est la décroissance expérimentale du COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $4,32 \times 10^7$  est un facteur de conversion ( $3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg de C mol}^{-1}$ ),  $m$  est le nombre d'atomes de carbone dans une molécule d'ibuprofène et  $I$  est le courant appliqué (A),  $t$  est le temps d'électrolyse (h). La valeur  $n$  a été prise comme 66 considérant que chaque molécule d'ibuprofène est complètement minéralisée en  $\text{CO}_2$  selon la réaction suivante:



La figure 3.8 indique l'évolution de MCE avec le temps, calculée à partir de l'équation (60). Comme on le voit, les plus grandes valeurs de MCE ont été obtenues pour les plus faibles densités de courant. Dans tous les cas, ce paramètre subit une chute spectaculaire avec le temps d'électrolyse (figure 3.8).

Cette tendance peut être liée à une diminution progressive de la concentration de l'ibuprofène dans la solution et l'accumulation d'intermédiaires difficilement oxydables tels que les acides carboxyliques, plus difficiles à détruire par oxydation anodique, mais aussi à l'accélération des réactions parasites.



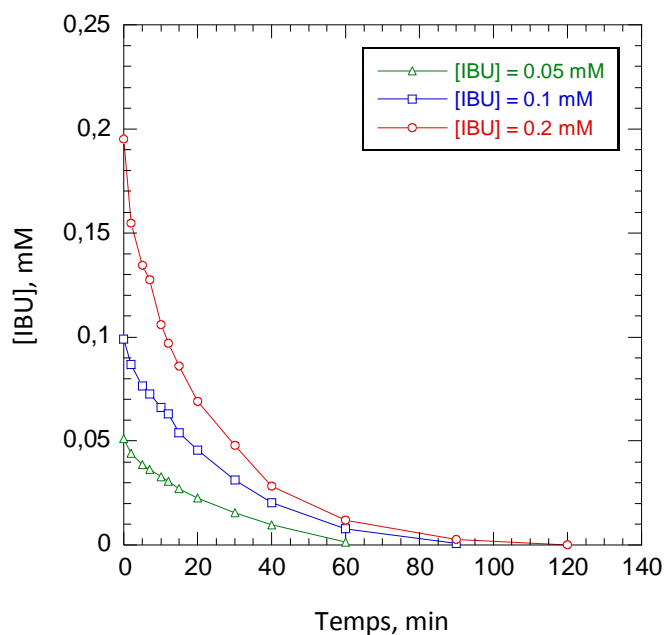
**Figure 3.8.** Evolution de l'efficacité du courant de minéralisation en fonction du temps d'électrolyse d'une solution aqueuse de 0.2 mM de ibuprofène [ $Na_2SO_4$ ] = 0,05 M, pH = 3.

D'autre part la figure 3.7b montre la variation du COT en fonction du temps d'électrolyse en présence de NaCl en tant qu'électrolyte. Les résultats mettent en évidence que l'efficacité de ce système reste assez limitée. On atteint 69 % de minéralisation de la solution électrolysée à 500 mA pour une durée de 8 h. Des réactions secondaires, avec l'ion chlorure au cours du traitement, pourraient expliquer ce comportement, car le chlore actif n'a pas un pouvoir d'oxydation assez élevé pour conduire à la minéralisation. La quantité de courant consommée pour l'oxydation de chlorure joue un rôle négatif sur l'efficacité de la minéralisation.

### 3.1.4. Influence de la concentration initiale d'ibuprofène

L'effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'oxydation de l'ibuprofène lors du traitement par oxydation anodique avec l'anode BDD, a été étudié en utilisant des solutions aqueuses, sur une gamme de concentration allant de 0,05 mM (10,3 ppm) à 0,2 mM (41,2 ppm). La valeur de 0,2 mM étant proche de la concentration de saturation. La dégradation complète de l'ibuprofène a été atteinte dans tous les cas, avec des temps de traitement plus ou moins longs. Comme prévu, un temps d'électrolyse plus long a été nécessaire quand la concentration initiale était plus élevée, en raison de la présence d'un plus grand nombre de

molécules d'ibuprofène à oxyder pour la même vitesse de production de radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Toutefois, comme on peut remarquer dans la figure 3.9 et dans le tableau 3.2 que les valeurs de  $k_{\text{app}}$  sont presque indépendantes de la concentration initiale, confirmant que l'oxydation est sous le contrôle du transport de masse.

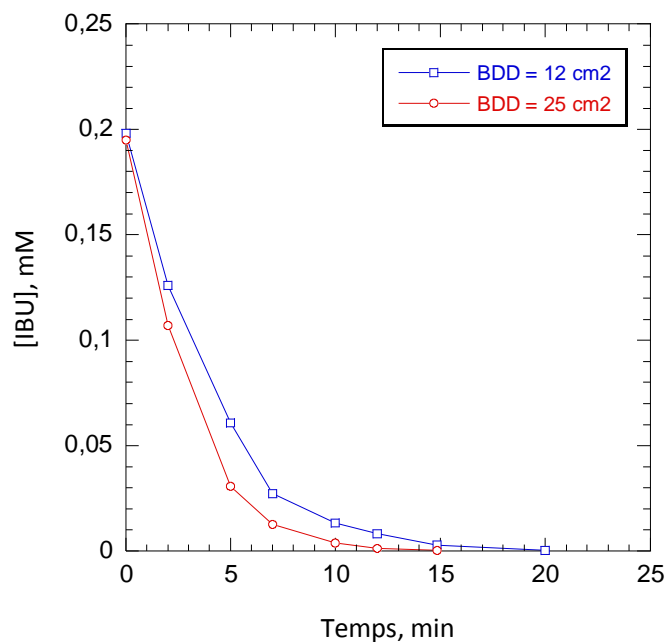


**Figure 3.9.** Influence de la concentration initiale de l'ibuprofène sur la cinétique de dégradation à 500 mA.  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

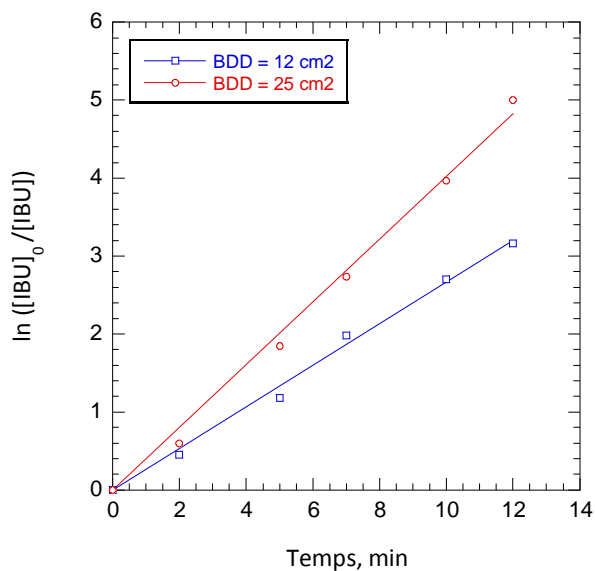
### 3.1.5. Influence de la surface de l'anode sur la cinétique de dégradation

Afin d'établir l'influence de la surface de l'anode sur la cinétique de dégradation, deux expériences d'électrolyse ont été menées sur des solutions contenant 0,2 mM d'ibuprofène, sous les mêmes conditions opératoires (pH, type et concentration d'électrolyte, type d'anode, intensité du courant appliqué) sauf la surface de l'anode BDD (25 et 12 cm<sup>2</sup>) (figure 3.10).





**Figure 3.10.** Cinétique de dégradation en fonction du temps d'électrolyse. Conditions opératoires :  $[IBU] = 2 \text{ mM}$  ;  $[NaCl] = 100 \text{ mM}$ ,  $I = 500 \text{ mA}$  ;  $pH = 3$ , température ambiante.



**Figure 3.11.** Analyse des constantes apparentes de dégradation de l'ibuprofène par les  $\cdot OH$  dans des solutions soumises à électrolyse avec l'anode BDD de différentes surfaces, sous les conditions de la figure 3.10.

A partir des valeurs des constantes apparentes de dégradation de l'ibuprofène par des  $\cdot\text{OH}$  (tableau 3.3), on observe que le facteur de proportionnalité entre les surfaces des anodes (2,08) est différent du rapport de vitesses de dégradation (1,53). L'augmentation de la surface de l'anode permet la formation d'un nombre plus élevé des  $\cdot\text{OH}$  formés à la surface de l'anode. Cependant, si cette augmentation est proportionnelle à l'augmentation de la surface, on peut en déduire que le processus d'oxydation est contrôlé par le transport de masse.

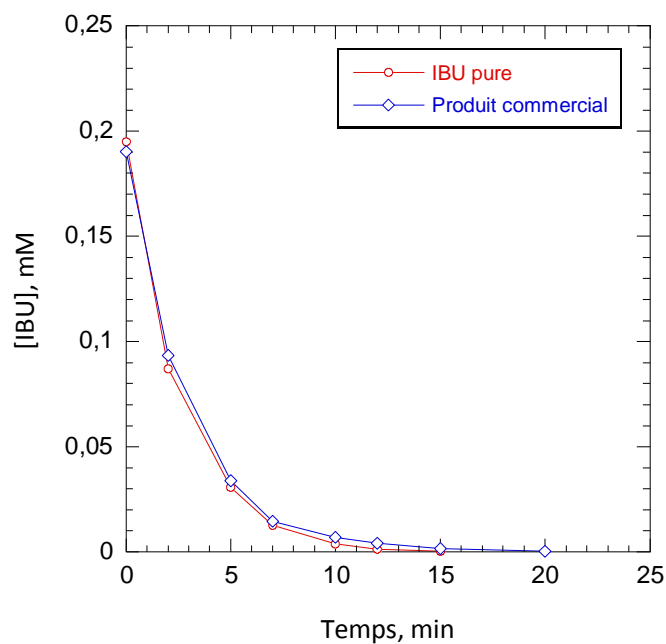
**Tableau 3.3.** Constantes de vitesse apparente calculées à partir de la figure 3.11 suivant une cinétique de pseudo 1<sup>er</sup> ordre de la réaction d'oxydation de l'ibuprofène avec les  $\cdot\text{OH}$ .

Surface de l'anode BDD (cm <sup>2</sup> )	[IBU] (mM L <sup>-1</sup> )	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )
12	0,2	0,26
25	0,2	0,40

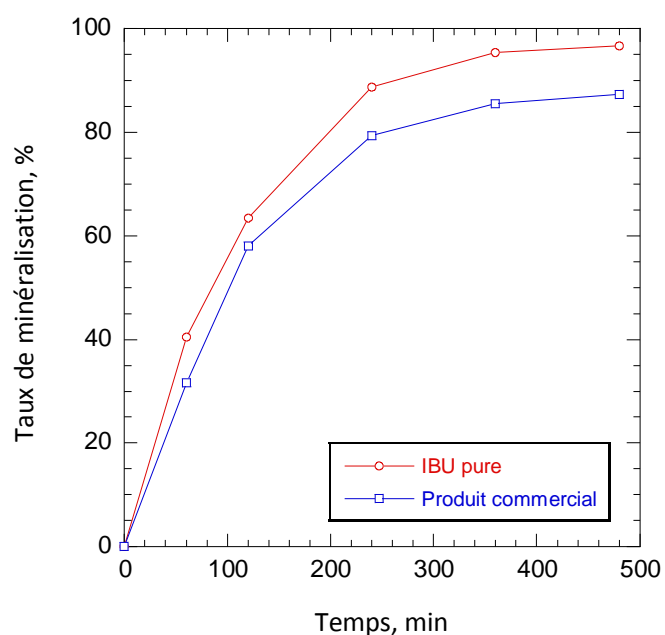
### 3.1.6. Comparaison des cinétiques de dégradation des solutions contenant de l'ibuprofène pur et de l'ibuprofène commercial (comprimé)

Enfin, une solution préparée en dissolvant 0,2 mM d'ibuprofène d'une formulation commerciale a été traitée à 500 mA. Les résultats ont été comparés avec ceux de l'ibuprofène pur.

La figure 3.12 montre que la cinétique de dégradation est approximativement identique pour les deux solutions. Par contre la minéralisation est plus lente dans le cas de la solution préparée à partir de la formulation commerciale, à cause de la matière organique (additifs) qui consomme des radicaux hydroxyles.



**Figure 3.12.** Cinétique de dégradation des solutions à 0,2 mM d'ibuprofène pur et d'ibuprofène obtenu à partir d'une formulation commerciale à pH 3 et à température ambiante par oxydation anodique avec une anode BDD à 500 mA, en présence de 100 mM de NaCl comme électrolyte support.



**Figure 3.13.** Cinétique de minéralisation des solutions contenant 0,2 mM d'ibuprofène pur et commercial soumises à l'oxydation anodique avec une anode BDD à 500 mA, en présence de 50 mM de  $[Na_2SO_4]$ , à pH 3 et température ambiante.

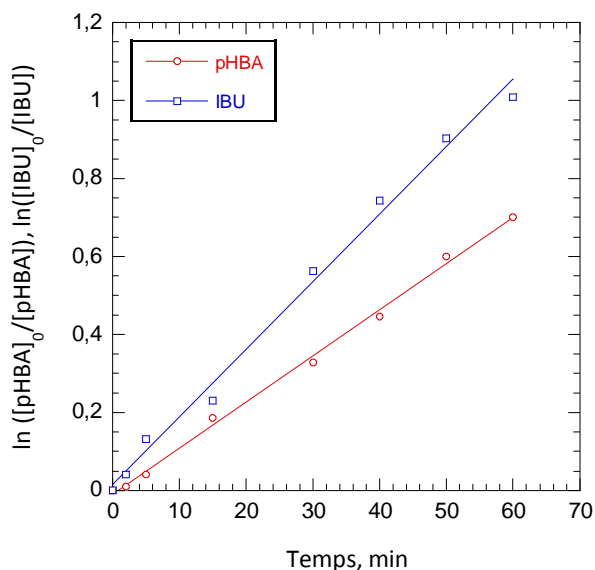
### 3.1.7. Détermination de la constante absolue de vitesse pour l'oxydation de l'ibuprofène

L'analyse cinétique des courbes de dégradation (décroissance de la concentration en fonction du temps) de l'ibuprofène correspondent bien à une réaction de pseudo-premier ordre dans toutes les conditions expérimentales. La détermination des constantes apparentes a permis d'évaluer la valeur de la constante absolue de la réaction d'ordre 2. La valeur de la constante absolue (d'ordre 2) de la réaction entre l'ibuprofène et le radical  $\cdot\text{OH}$  a été déterminée en utilisant la méthode de cinétique de compétition entre l'ibuprofène et un produit dont la constante absolue est bien connue. Dans cette étude l'acide p-hydroxybenzoïque (pHBA) a été pris comme substrat standard de compétition. Pour cela, des solutions contenant une concentration équimolaire (soit 0,2 mM) de pHBA et d'ibuprofène ont été électrolysées à 50 mA. L'évolution des pics correspondants a été suivie par CLHP pendant une durée relativement courte.

Selon cette méthode, les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre (constantes de vitesse apparentes) pour l'ibuprofène ( $k_{\text{app (IBU)}}$ ) et pour l'acide p-hydroxybenzoïque ( $k_{\text{app (pHBA)}}$ ) ont été obtenues simultanément dans tels systèmes pour des temps d'électrolyse courts (afin d'éviter l'intervention de produits d'oxydation) (figure 3.14). La valeur de la constante de second ordre pour l'ibuprofène ( $k_{\text{IBU}}$ ) a été calculée à partir de la relation (63), puisque celle de l'acide p-hydroxybenzoïque ( $k_{\text{pHBA}} = 2,19 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Beltran De Heredia et al., 2001 ; Özcan et al., 2008] est bien connue :

$$k_{\text{IBU}} = k_{\text{pHBA}} \frac{k_{\text{app (IBU)}}}{k_{\text{app (pHBA)}}} \quad (62)$$

La figure 3.14 montre d'excellentes corrélations linéaires trouvées de l'analyse cinétique correspondant au pseudo premier ordre pour l'oxydation compétitive de l'ibuprofène et du pHBA. A partir de ces graphiques, les valeurs de  $k_{\text{app (IBU)}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9961$ ) et  $k_{\text{app (pHBA)}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9967$ ) ont été déterminés. En portant ces données dans l'équation (62), nous avons obtenu la valeur de la constante absolue (d'ordre 2) entre l'ibuprofène et le radical hydroxyle;  $k_{\text{IBU}} = 3,84 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 3.14.** Détermination de la constante de vitesse absolue,  $k_{abs}$ , de la réaction d'oxydation de l'IBU par les  $\cdot OH$  en utilisant la méthode de la cinétique de compétition. L'acide p-hydroxybenzoïque (pHBA) est pris en tant que substrat standard. La réaction de compétition a été menée à un courant constant de 50 mA avec une solution contenant 0,2 mM de l'IBU et 0,2 mM de pHBA en présence de 0,05 M de  $Na_2SO_4$ , à pH 3 et à température ambiante.

### 3.1.8. Identification d'intermédiaires

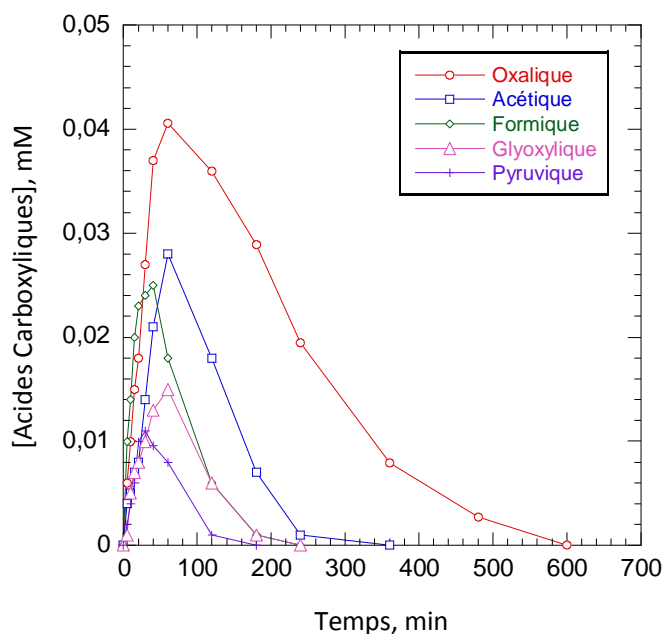
Dans le traitement par les procédés d'oxydation avancée, la prise en compte des réactions secondaires possibles est très importante. Une multitude de réactions secondaires est possible grâce à la réactivité extrêmement élevée de radicaux  $\cdot OH$ . Certains d'entre eux peuvent produire des composés hautement toxiques. Les réactions indésirables les plus importantes sont : la production de composés organiques chlorés, l'oxydation des amines en nitrate et l'oxydation du chlorure en chlorate et/ou en perchlorate [Kraft et al., 2003].

Pour étudier le comportement des intermédiaires réactionnels formés au cours des expériences de minéralisation, des solutions de 0,2 mM d'ibuprofène ont été électrolysées à 50 mA. Quatre intermédiaires aromatiques (p-benzoquinone, 4-isobutylphenol, 1-(1-hydroxyéthyl)-4-isobutylbenzène et 4-isobuthylacetophenone) ont été détectés et identifiés par l'analyse GC-MS de la solution traitée. On peut dire que d'autres éventuels

produits intermédiaires aromatiques sont oxydés aussi rapidement qu'ils sont formés, et donc ne sont pas accumulés dans la solution.

La chromatographie d'exclusion d'ions des mêmes solutions électrolysées a montré la formation de cinq pics bien définis correspondants aux acides carboxyliques à chaîne courte : acide oxalique, glyoxylique, formique, acétique, et pyruvique.

La figure 3.15 montre l'évolution dans le temps de la concentration des principaux acides carboxyliques accumulés au cours de l'électrolyse. Les acides oxalique et acétique ont montré la plus grande accumulation (donc la plus grande persistance), ce qui suggère qu'ils peuvent être formés à partir de différents intermédiaires de réaction ultime avant la minéralisation complète. En outre, à la fin de l'électrolyse, tous les acides carboxyliques sont quasi-complètement oxydés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Il est possible d'observer que les acides carboxyliques sont produits à partir du début du traitement. Ce qui signifie que la coupure oxydative des aromatiques, conduit à la libération d'acides carboxyliques.

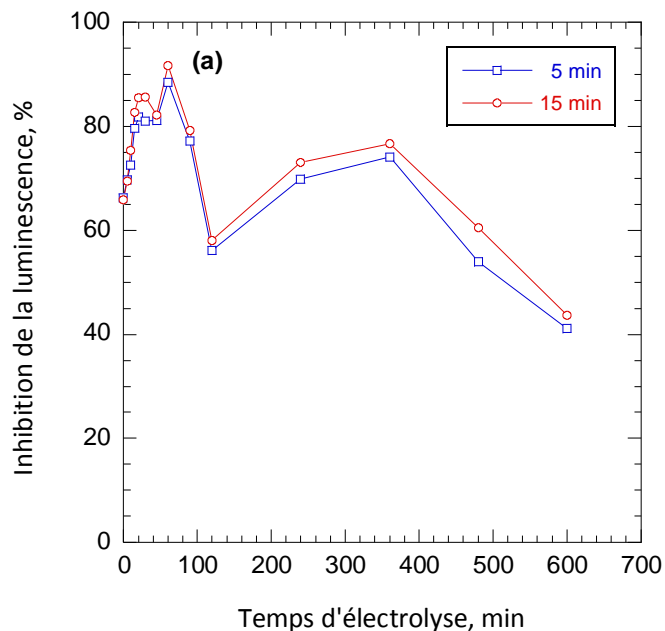


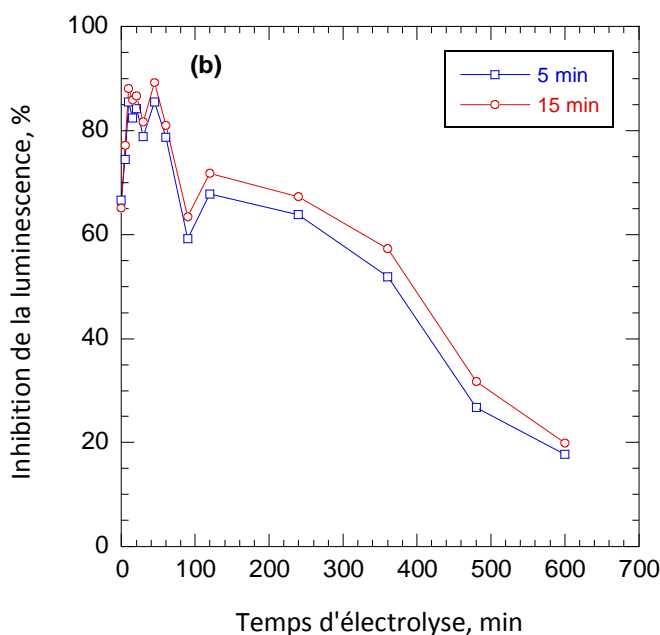
**Figure 3.15.** Évolution en fonction du temps d'électrolyse des acides carboxyliques formés au cours de l'oxydation anodique avec l'anode BDD à température ambiante avec 0,2 mM d'IBU. Conditions : 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte support,  $\text{pH} = 3$ .

### 3.1.9. Suivi de la toxicité lors du traitement

L'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* suggère que certains sous-produits de dégradation, formés au cours du traitement par le procédé d'oxydation avancée, présentent une toxicité plus accentuée que le composé de départ. Cependant, pour les durées d'électrolyse longue, la toxicité a tendance à diminuer.

Les résultats de l'étude de la toxicité représentés dans la figure 3.16 montrent une valeur du pourcentage d'inhibition de la luminescence assez élevée à temps zéro, d'environ 65 %. Ce qui représente une certaine toxicité de l'ibuprofène avant d'être soumis à l'électrolyse. Cette toxicité est augmentée et atteint la valeur maximale au cours des premières 60 min d'électrolyse. Ce résultat est en accord avec l'étude de la suivie des intermédiaires, puisque ils permettent la mise en évidence de la formation des intermédiaires aromatiques au tout début du traitement d'oxydation avancée. Les intermédiaires carboxyliques comme le montre la figure 3.15 atteignent leurs concentrations maximales pendant la première heure de traitement.

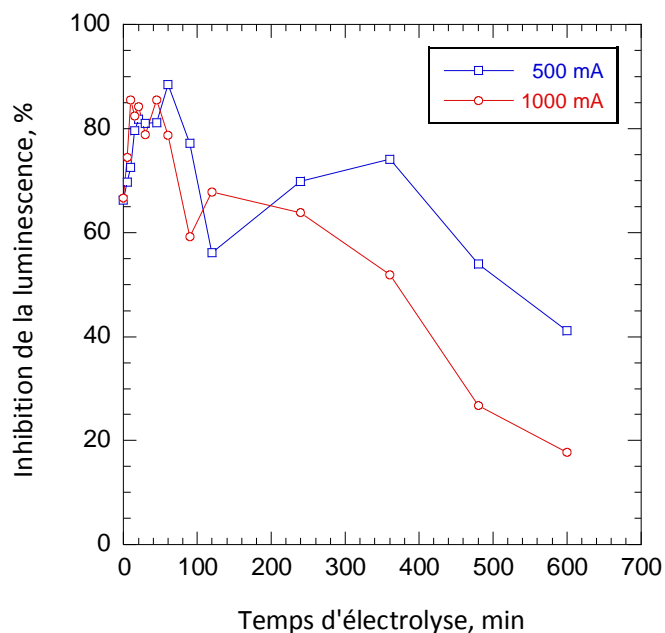




**Figure 3.16.** Evolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *V. fischeri*, après des temps d'exposition de 5 et 15 min aux solutions soumises à électrolyse à (a) 500 mA et (b) 1000 mA. Conditions : [IBU] = 0.2 mM ; [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 50 mM ; anode BDD ; pH = 3 et température ambiante.

L'effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de l'ibuprofène et leurs intermédiaires formés au cours de l'électrolyse est également bien mis en évidence dans cette étude de la suivie de la toxicité des solutions traitées (figure 3.17). Les courbes du pourcentage d'inhibition de la luminescence des bactéries par rapport au temps d'électrolyse ont été tracées à deux valeurs constantes d'intensité de courant (500 et 1000 mA) et après un temps d'exposition de 5 min des bactéries aux solutions traitées. Ces courbes ont été caractérisées par une forte augmentation de la toxicité en début d'électrolyse, au cours de la première heure. Puis, des pics moins importants ont été observés. Au bout de 600 min d'électrolyse, le pourcentage d'inhibition de la luminescence des solutions soumis à électrolyse avec une intensité du courant de 500 mA est d'environ 40 %, nettement plus élevée que celle des solutions soumises à l'électrolyse à 1000 mA (environ 18 %). Cette différence est attribuée au changement de la valeur du courant appliqué et, par conséquent, de la cinétique de dégradation de l'ibuprofène et de ses intermédiaires formés au cours du traitement.





**Figure 3.17.** Evolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *V. fischeri*, après un temps d'exposition de 5 min, lors de la minéralisation de l'ibuprofène par le procédé d'oxydation anodique menée à 500 mA et 1000 mA de courant appliqué. Conditions :  $[IBU] = 0,2 \text{ mM}$  ;  $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$  ; anode BDD ;  $pH = 3$  et température ambiante.

### 3.2. Procédé électro-Fenton

Suite à un problème d'instabilité de l'ibuprofène en présence d' $O_2$  en milieux aqueux, les expériences ont été effectuées en milieux hydro-organiques (20 % acétonitrile). Ces milieux contenant une concentration de 0,2 mM d'ibuprofène ont été acidifiés soit avec HCl, soit avec  $H_2SO_4$  à la valeur optimum de  $pH = 3,0$ , en fonction de l'électrolyte support utilisé (NaCl ou  $Na_2SO_4$ ). Le  $Fe^{+3}$  (catalyseur) a été ajouté à la solution avant l'électrolyse. Le  $H_2O_2$  a été produit à partir de la réduction d' $O_2$  dissous dans la solution. La saturation en continu de ce gaz à pression atmosphérique est assurée en faisant barboter de l'air comprimé. Les électrolyses ont été effectuées à courant constant (50-500 mA), à température ambiante.

La décroissance de la concentration d'ibuprofène des solutions traitées sous différentes conditions expérimentales a été suivie par CLHP. Un pic bien défini, correspondant à l'ibuprofène apparaît au temps de rétention de 11,6 min. La réaction des

radicaux hydroxyles avec l'ibuprofène peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre [Dirany et al., 2012 ; Oturan et al., 2009] :

$$v = -\frac{d[IBU]}{dt} = k_{abs,IBU} [OH^{\bullet}][IBU] \quad (63)$$

Les radicaux hydroxyles étant des oxydants très réactifs et de très courte durée de vie, ils ne peuvent pas s'accumuler dans le milieu. Alors, on assume l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire pour la concentration des  $^{\bullet}OH$  [Oturan et al., 2008] :

$$v = -\frac{d[IBU]}{dt} = k_{app}[IBU] \quad (64)$$

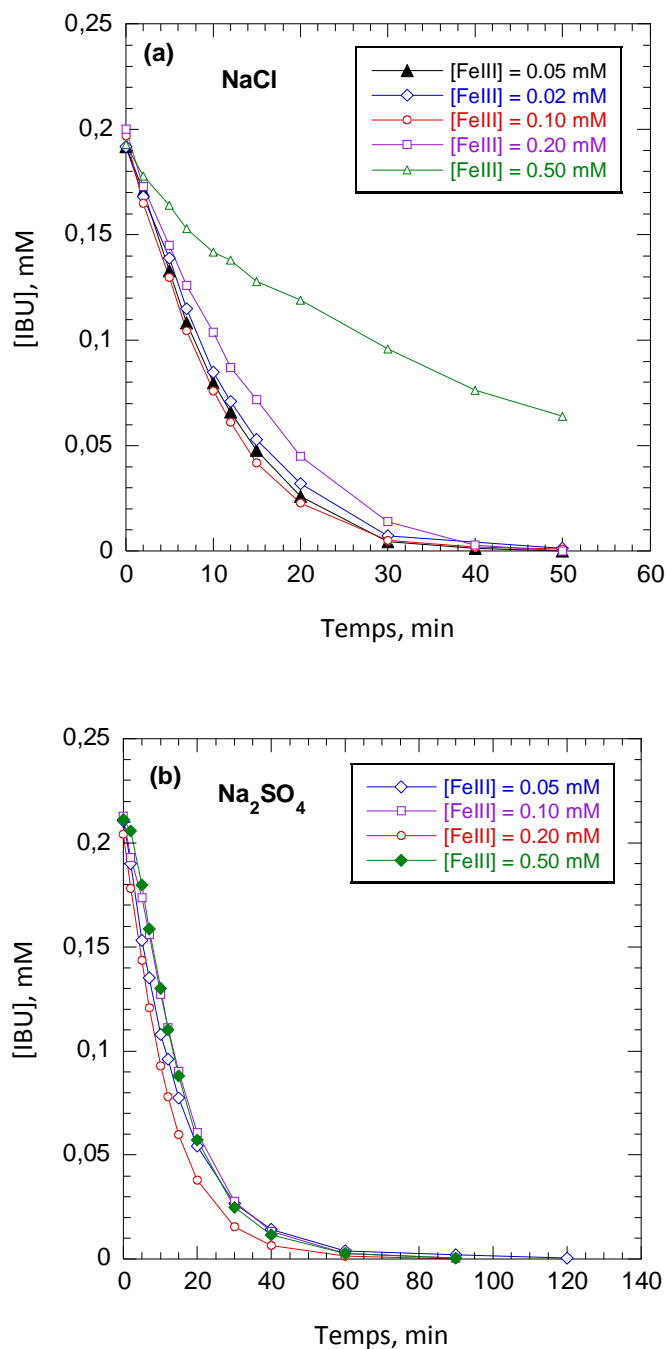
$$\ln \frac{[IBU]_0}{[IBU]_t} = k_{app}t \quad (65)$$

où  $[IBU]_0$  et  $[IBU]_t$  sont les concentrations d'ibuprofène au début et à un temps  $t$  du traitement et  $k_{app}$  est la constante de pseudo-premier ordre de la vitesse apparente (observée).

Les constantes de vitesse apparente ont été déterminées en traçant  $\ln([IBU]_0/[IBU]_t)$  en fonction du temps d'électrolyse effectuée à des conditions expérimentales différentes. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la régression linéaire des graphiques, en obtenant des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98.

### 3.2.1. Effet de la concentration de $Fe^{+3}$ et du type d'électrolyte

Les résultats représentés dans la figure 3.18 et les valeurs calculées des vitesses apparentes (tableau 3.7) montrent bien que la concentration optimale du catalyseur  $Fe^{+3}$  est de 0.10 mM lorsqu'on utilise le chlorure de sodium comme électrolyte de support, tandis que cette valeur correspond à 0.20 mM dans le cas du sulfate de sodium.



**Figure 3.18.** Effet de la concentration de  $Fe^{+3}$  sur la dégradation de l'ibuprofène à partir des solutions électrolysées à un courant constant de 50 mA, contenant initialement 0,2 mM d'ibuprofène et (a) 100 mM de NaCl et (b) 50 mM de  $Na_2SO_4$ , avec l'utilisation d'une anode de Platine, à pH 3 et à température ambiante. Milieux hydro-organique eau/acétonitrile : 80/20 (v/v).

**Tableau 3.7.** Constantes de vitesses apparentes de la dégradation électrochimique de l'ibuprofène sous l'action d' $\text{OH}^\bullet$  en présence de deux types d'électrolyte et de différentes concentrations initiales de  $\text{Fe}^{+3}$  comprises entre 0,05 et 0,50 mM.

Electrolyte	$[\text{Fe}^{+3}]$ (mM)	$k_{\text{app, IBU}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
NaCl	0,05	8,8
	0,02	8,2
	<b>0,10</b>	<b>9,8</b>
	0,20	6,7
	0,50	2,9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	6,6
	0,10	6,5
	<b>0,20</b>	<b>8,4</b>
	0,50	6,7

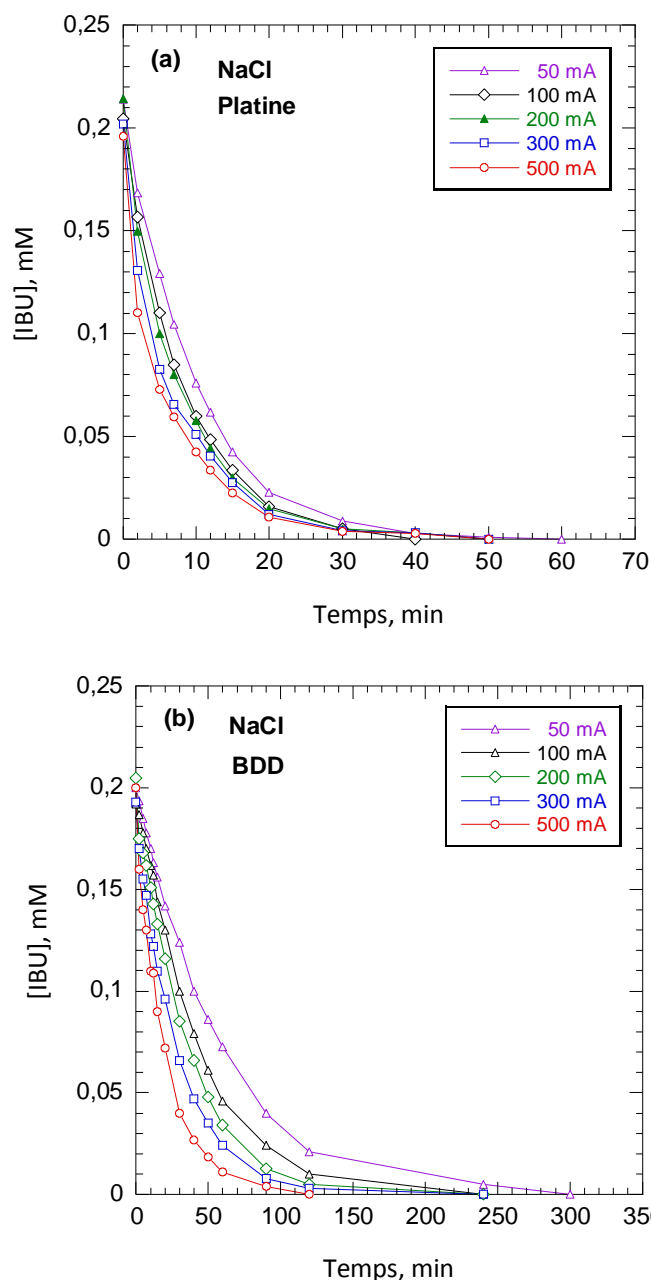
### 3.2.2. Effet du courant appliqué en fonction du type d'électrolyte et du type d'anode

La performance des couples d'électrodes platine/feutre de carbone et BDD/feutre de carbone a été testée dans le procédé d'électro-Fenton. Cette performance sera analysée comparativement en fonction d'autres paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant appliquée et le type d'électrolyte utilisé.

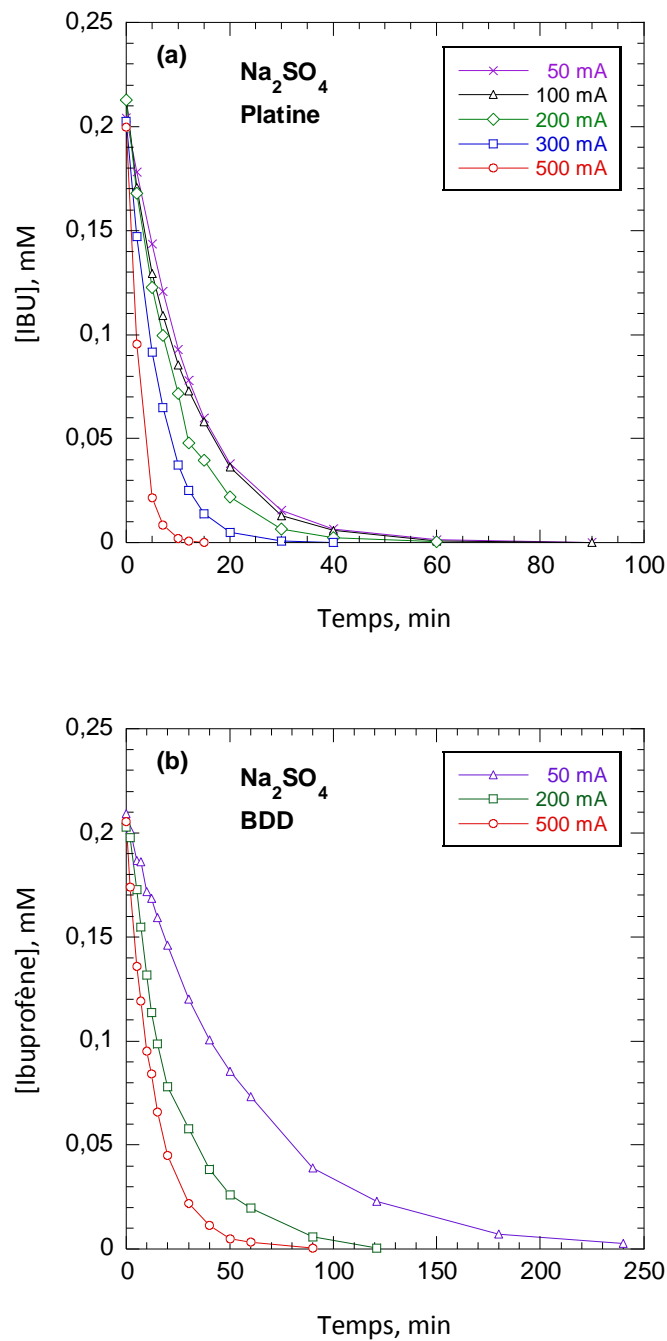
Les figures 3.19 et 3.20 montrent l'effet du courant appliqué et la performance de l'anode utilisée dans l'électrolyse des solutions de 0,2 mM d'ibuprofène, menées dans les milieux NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dans tous les cas on atteint une dégradation complète de l'ibuprofène, avec des vitesses de réaction plus faibles que celles du procédé d'oxydation anodique, due à la consommation des radicaux hydroxyles par le solvant organique (acétonitrile). Ces vitesses d'oxydation sont différentes selon la nature de l'anode et le type d'électrolyte utilisé. On peut constater que la cinétique d'oxydation est favorisée en présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte de support d'une part, et l'anode Pt d'autre part.

Ces figures montrent aussi que, dans tous les cas, la dégradation de l'ibuprofène devient plus rapide avec l'augmentation du courant appliqué. Ainsi, le Tableau 3.8 indique

que les valeurs de la constante de vitesse apparente ont augmenté avec l'augmentation du courant appliqué. Ce comportement est dû à la production progressivement plus importante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{Fe}^{+2}$  et par conséquent des  $\cdot\text{OH}$  à un moment donné.



**Figure 3.19.** Effet du courant appliqué sur la cinétique de dégradation de l'ibuprofène en milieu hydro-organique eau/acétonitrile en fonction du temps d'électrolyse au cours du procédé électro-Fenton des solutions d'ibuprofène (0,2 mM) en milieu hydro-organique contenant 100 mM de NaCl, et 0,1 mM de  $\text{Fe}^{+3}$ ; en utilisant (a) anode Pt et (b) anode BDD ; à pH 3 et à température ambiante.



**Figure 3.20.** Effet du courant appliqué sur la cinétique de dégradation des solutions 0,2 mM d'ibuprofène (milieu hydro-organique) soumises à électrolyse par le procédé électro-Fenton avec (a) anode Pt, et (b) anode BDD.  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{+3}] = 0,2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$  et température ambiante.

**Tableau 3.8.** Constantes de vitesses apparentes de la dégradation électrochimique de l'ibuprofène sous l'action des  $\cdot\text{OH}$  sous différentes conditions expérimentales.

Anode	Electrolyte	I (mA)	$k_{\text{app, IBU}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Platine	NaCl	50	0,98
		100	1,24
		200	1,33
		300	1,39
		500	1,49
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	0,84
		100	0,89
		200	1,14
		300	1,78
		500	4,54
BDD	NaCl	50	0,16
		100	0,21
		200	0,29
		300	0,36
		500	0,52
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	0,18
		200	0,40
		500	0,70

Il faut noter que les augmentations des constantes de vitesses et du courant appliqué ne sont pas proportionnelles. Lorsque le courant appliqué a été doublé, la constante de vitesse apparente n'a pas augmentée deux fois. Ce qui indique que l'augmentation de l'intensité du courant favorise non seulement l'électro-génération des  $\cdot\text{OH}$ , mais aussi la vitesse des réactions secondaires (parasites) ; essentiellement, l'évolution de l'hydrogène à la cathode.

Les valeurs des constantes apparentes ont permis l'analyse, en termes de comparaison de l'efficacité, de l'effet du type de sel et de la nature d'anode utilisée. Ainsi, on observe que l'évolution des constantes apparentes en fonction du temps d'électrolyse reste faible en milieu NaCl. Cette évolution devient importante en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans le cas de l'anode Pt. La constante de vitesse (apparente) augmente de l'ordre de 155 % (de

1,78 à 4,54) lorsque le courant passe de 300 à 500 mA avec l'anode Pt. Cette augmentation reste modeste (34 %) dans le cas d'anode BDD lorsque le courant appliquée passe de 300 à 500 mA.

Le comportement comparatif entre les anodes Pt et BDD lors de la dégradation de l'ibuprofène peut être clairement observé dans le tableau 3.8. Des travaux précédents montrent que le rendement d'oxydation est beaucoup plus important avec l'utilisation de l'anode BDD qu'avec l'anode Pt [Skoumal et al., 2009]. Cependant, l'utilisation d'un milieu hydro-organique (contrairement au travail de Skoumal et al. [2009]), peut être responsable de cet inversement des résultats.

### 3.3. Procédés photo-chimiques

L'efficacité de minéralisation de l'ibuprofène par différents systèmes de photolyse a été analysée par comparaison de l'abattement de COT des solutions traitées. Une attention particulière a été portée sur le rôle de la concentration des réactifs ( $Fe^{+3}$  et  $H_2O_2$ ) et leur rapport.

La valeur du COT a été suivie à partir de sa valeur initiale  $[COT]_0$ , à un temps initial  $t_0 = 0$ . La vitesse d'élimination de COT ( $d[COT]/dt$ ) est liée à différents paramètres opératoires tels que la concentration initiale de l'ibuprofène [IBU] et celle des intermédiaires formés [I], la concentration du catalyseur  $[Fe^{+3}]$  et celle du peroxyde d'hydrogène  $[H_2O_2]$ , ainsi que les paramètres opératoires tels que le temps d'irradiation, le pH, la température, etc. [Pérez-Moya et al., 2010].

$$\frac{d[COT]}{dt} = f([IBU], [I], [Fe^{+3}], [H_2O_2], hv, pH, T) \quad (66)$$

L'approche habituelle est de simplifier l'évolution de COT comme une cinétique de premier ordre, pour laquelle la constante de vitesse de minéralisation est fonction des valeurs initiales de ces facteurs [Pérez-Moya et al., 2010]. L'influence des intermédiaires et celle des paramètres opératoires fixés dans les expériences sont négligées. Ainsi, les paramètres opératoires (temps d'irradiation, pH, température) et la valeur de la concentration initiale d'ibuprofène (0,2 mM) étant fixés, la vitesse de minéralisation peut



être considérée comme fonction de cinétiques d'ordre 1 des premières concentrations de réactifs de Fenton, du peroxyde d'hydrogène et/ou du fer.

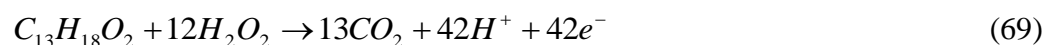
$$\frac{d[COT]}{dt} = -k [COT] \quad (67)$$

$$k = f([Fe^{+3}]_0, [H_2O_2]_0, pH, T...) \quad (68)$$

### 3.3.1. Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le système UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Des solutions de 0,2 mM d'ibuprofène (COT<sub>0</sub> = 31,2 mg L<sup>-1</sup>) ont été soumises à l'irradiation UV pendant 8 h avec des concentrations différentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comprises entre 5 et 20 mM (figure 3.21). Une amélioration du taux d'élimination de COT a été observée avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Après 8 h de photolyse, le COT résiduel dans la solution était respectivement de 16,69 ; 11,34 ; et 9,08 % pour les solutions contenant initialement 5, 10 et 20 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

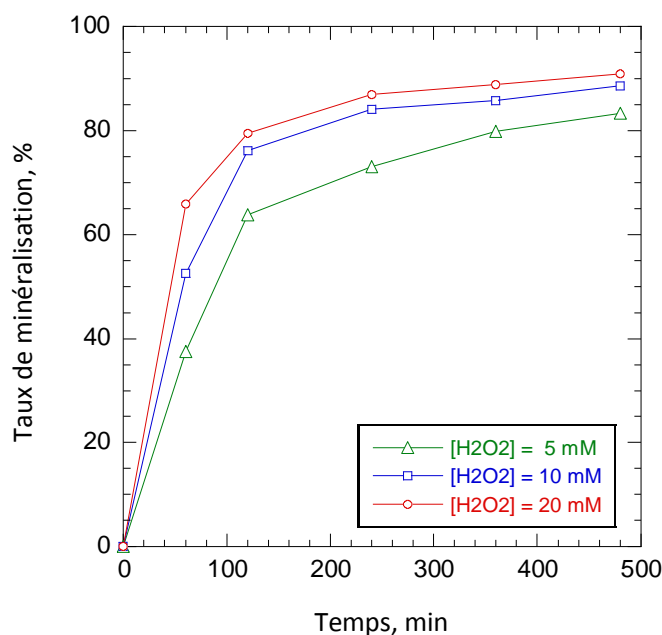
La concentration du peroxyde d'hydrogène nécessaire pour la minéralisation totale de l'ibuprofène est donnée par la stœchiométrie de la réaction suivante:



Ainsi, pour minéraliser complètement une solution de 0,2 mM (41,26 mg L<sup>-1</sup>) d'ibuprofène, un minimum de 106,1 mg L<sup>-1</sup> de peroxyde d'hydrogène est nécessaire.

**Tableau 3.4.** Pourcentage de minéralisation, après 8 h d'irradiation, des solutions d'ibuprofène photolysées dans le système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de la concentration initiale du peroxyde d'oxygène.

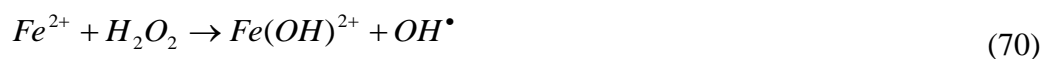
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	Taux de minéralisation (élimination COT%)
5	83,31
10	88,66
<b>20</b>	<b>90,92</b>



**Figure 3.21.** Effet de la concentration initiale de  $H_2O_2$  sur le taux d'abatement de COT avec le temps d'irradiation UV des solutions de 0,2 mM d'ibuprofène à température ambiante.

### 3.3.2. Procédé photo-Fenton (système 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 photocatalytique 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 44 et 45):

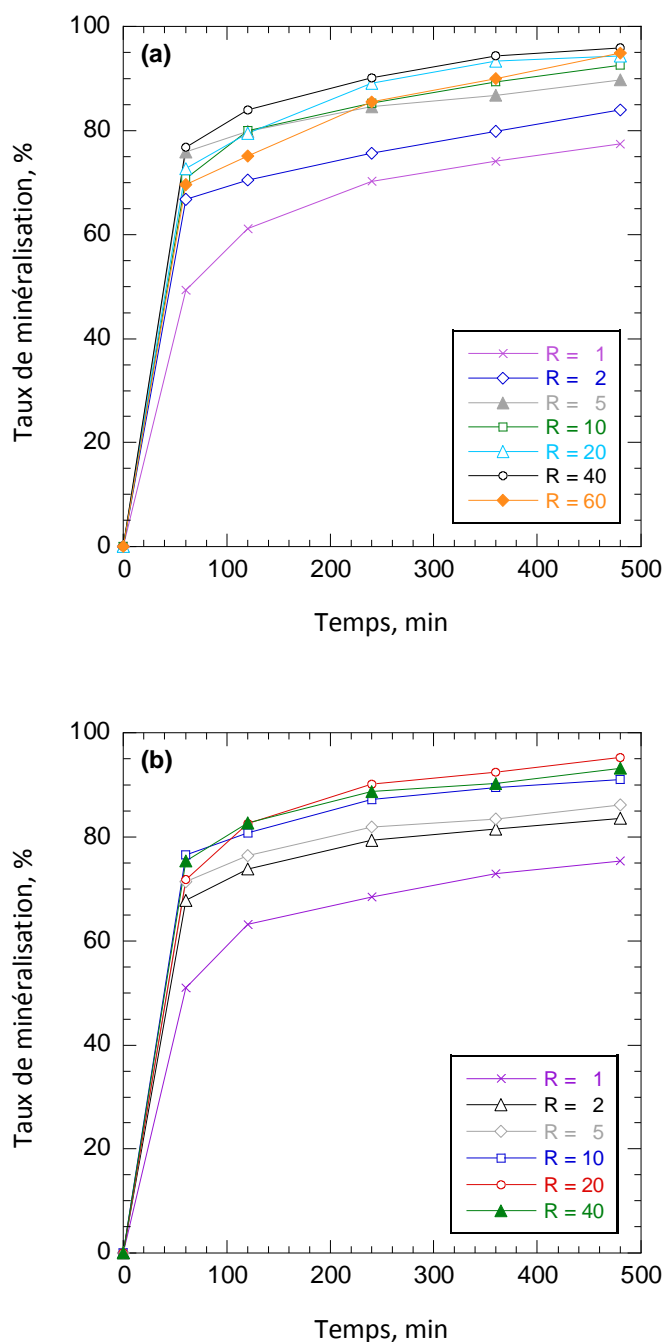


### 3.3.2.1. Influence de la concentration de $\text{Fe}^{3+}$ en fixant la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$

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 0,2 mM d'ibuprofène ont été soumises à la photolyse pour une durée de 8 h. Ces expériences ont été menées avec des concentrations fixes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  égales à 10 et 20 mM, en variant la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  de 0,17 à 20 mM ; soit une variation du rapport R ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ ) de 1 à 60. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 3.5.

**Tableau 3.5.** Effet de la concentration du catalyseur ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sur l'efficacité de minéralisation (taux d'enlèvement du TOC de la solution) des solutions d'ibuprofène, lors du procédé photo-Fenton.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{Fe}^{3+}]$ (mM)	$R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$	Taux de minéralisation (élimination COT %)
10	10	1	77,4
	5	2	84,1
	2	5	89,79
	1	10	92,58
	0,5	20	94,42
	<b>0,25</b>	<b>40</b>	<b>95,96</b>
	0,17	60	94,87
20	20	1	75,42
	10	2	83,58
	4	5	86,2
	2	10	91,05
	1	20	95,34
	0,5	40	93,25



**Figure 3.22.** L'effet du rapport  $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  sur l'efficacité de minéralisation des solutions aqueuses de l'ibuprofène ( $[IBU]_0 = 0,2 \text{ mM}$ ) en fonction du temps d'irradiation, en fonction de la concentration d'ions  $Fe^{3+}$  à la concentration fixe de  $H_2O_2$ . (a)  $[H_2O_2] = 10 \text{ mM}$  (b)  $[H_2O_2] = 20 \text{ mM}$ .

La figure 3.22 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

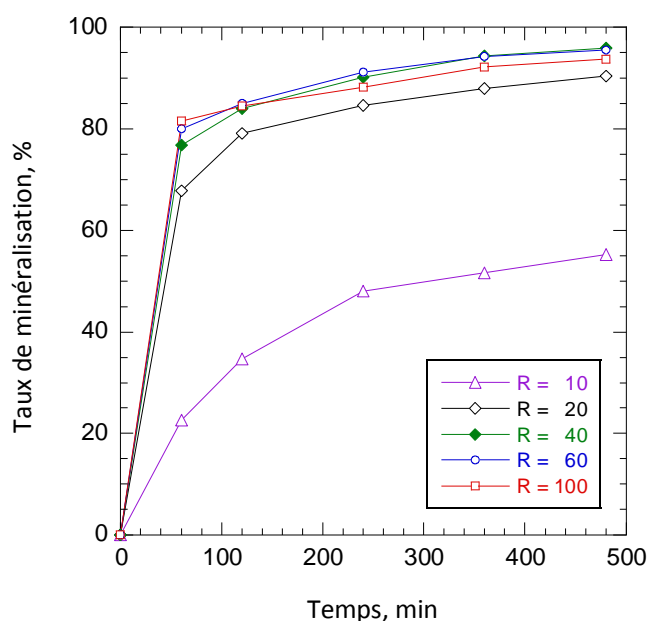
à cause de la réaction parasite suivante qui devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la concentration du  $Fe^{2+}$  (obtenu par photo-réduction du  $Fe^{3+}$ ):



Ainsi, lorsque  $[H_2O_2] = 10$  mM la valeur optimale de la concentration de  $Fe^{+3}$  correspond à 0,25 mM, pour  $[H_2O_2] = 20$  mM, la concentration optimale de  $Fe^{+3}$  est de 1 mM. Les concentrations plus élevées inhibent la minéralisation.

### 3.3.2.2. 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 des solutions de 0,2 mM d'ibuprofène. La concentration du catalyseur a été fixée à la valeur de 0,25 mM (valeur optimale déterminée ci-haut pour la valeur de  $R = 40$ ). Des concentrations de  $H_2O_2$  comprises entre 2,5 et 25 mM correspondant à des rapports de 10, 20, 40, 60 et 100, respectivement ont été ajoutées aux solutions. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 3.6 et les résultats obtenus sont montrés dans la figure 3.20.



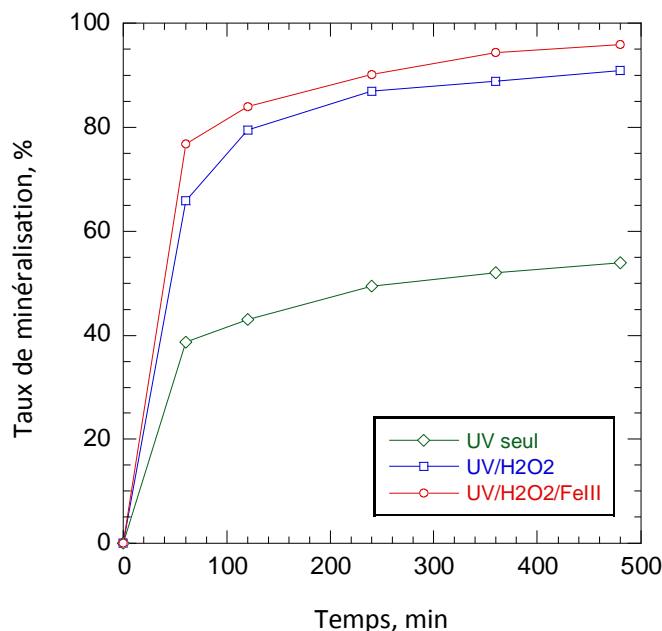
**Figure 3.23.** Effet de la concentration initiale de  $H_2O_2$  sur la minéralisation des solutions d'ibuprofène ( $[IBU]_0 = 0,2$  mM) en fonction du rapport  $R$ , avec  $[Fe^{+3}] = 0,25$  mM.

**Tableau 3.6.** Evolution du COT des solutions d'ibuprofène en fonction de la concentration de  $H_2O_2$  lors du traitement par procédé photo-Fenton.

$[Fe^{+3}]$ (mM)	$[H_2O_2]$ (mM)	R $[H_2O_2] / [Fe^{+3}]$	Abattement COT (%)
0,25	2,5	10	55,23
	5	20	90,46
	<b>10</b>	<b>40</b>	<b>95,96</b>
	15	60	95,56
	25	100	93,68

### 3.3.3. Comparaison entre les systèmes UV seul, UV/ $H_2O_2$ et UV/ $H_2O_2/Fe^{3+}$

Dans la figure 3.24, l'évolution de COT a été tracée en fonction du temps d'irradiation, sous différentes conditions expérimentales correspondant à des systèmes photochimiques : UV seul (photolyse directe), photolyse de  $H_2O_2$  (système  $H_2O_2/UV$ ) et procédé photo-Fenton (système UV/ $H_2O_2/Fe^{+3}$ ). Dans tous les cas, la concentration initiale d'ibuprofène était 0,2 mM.



**Figure 3.24.** L'abattement du COT en fonction du temps d'irradiation d'une solution de 0,2 mM d'ibuprofène soumise à photolyse sous conditions expérimentales différentes : (a) irradiation UV seule ; (b) en présence de 20 mM  $H_2O_2$  (système UV /  $H_2O_2$ ) et (c) procédé

*photo-Fenton avec 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 0,25 mM de Fe<sup>+3</sup> (R = 40), (procédé photo-Fenton) à pH 3 et à température ambiante.*

De toute évidence, on observe que le système UV seul est moins efficace que les deux autres procédés photochimiques. Ainsi, la photolyse directe conduit à un taux de minéralisation de 53,99 % au bout de 8 heures de traitement tandis que ce taux atteint 90,92 et 95,96 % dans le cas de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de la photo-catalyse homogène (procédé photo-Fenton). L'efficacité de minéralisation augmente donc dans la séquence : UV seul < photolyse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < photo-Fenton. Aussi on peut observer une faible différence entre les systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup> concernant la cinétique de minéralisation de l'ibuprofène.

# Conclusions

En considérant la problématique de la contamination de l'environnement, et en particulier, celle des milieux aquatiques, cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques persistants et en particulier les résidus pharmaceutiques. Pour cela, les techniques alternatives de décontamination, connues sous le nom de Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) ont été choisies afin de traiter des solutions synthétiquement polluées par l'ibuprofène, un des analgésiques les plus utilisés en France et dans le monde. Parmi les différents POAs, les procédés électrochimiques (oxydation anodique et électro-fenton) ainsi que le procédé photochimique "photo-Fenton" ont été appliqués à la destruction de l'ibuprofène en milieu aqueux, dans le but de montrer l'efficacité de ces techniques dans le traitement des effluents contaminés par des polluants médicamenteux.

**L'oxydation électrochimique** des solutions aqueuses contenant de l'ibuprofène sous différentes conditions expérimentales a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'anode Pt et BDD ont permis d'atteindre la dégradation complète de l'ibuprofène au cours de l'électrolyse à courant constant, grâce à la formation des radicaux hydroxyles (espèces très réactives et hautement oxydantes) dans la solution (via le réactif de Fenton électrogénéré) et à la surface de l'anode (par décharge de l'eau). L'utilisation d'une anode BDD conduit à un taux plus élevé des radicaux hydroxyles, par conséquent, à une minéralisation plus efficace des solutions traitées.
- Le processus d'oxydation de l'ibuprofène est contrôlé par le transport de masse et suit une cinétique de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse apparente augmentent avec le courant appliqué, alors qu'elles sont peu affectées par la concentration initiale de l'ibuprofène. La dégradation de l'ibuprofène est également plus efficace en présence NaCl en tant que l'électrolyte de support à la place de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en raison de l'électrogénération des espèces de chlore actif (à partir des ions chlorure) qui agissent en tant que médiateurs d'oxydation.



- L'utilisation de l'anode BDD permet d'atteindre la minéralisation quasi totale (96 %) des solutions aqueuses d'ibuprofène, en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en tant que électrolyte. L'efficacité de minéralisation diminue avec l'augmentation du courant appliqué en raison du renforcement des réactions parasites parallèles.
- Un certain nombre de produits intermédiaires aromatiques (p-benzoquinone, 4-isobutylphenol, 1-(1-hydroxyéthyl)-4-isobutylbenzène et 4-isobutylacetophenone) ont été identifiés par couplage GC-MS. La formation des acides carboxyliques à courte-chaîne (tels que les acides oxalique, glyoxylique, formique, acétique, et pyruvique comme des produits finaux avant la minéralisation complète) a été mise en évidence par la chromatographie d'exclusion d'ions, leur évolution a été suivie au cours du traitement.
- Ces résultats montrent que l'oxydation anodique avec une anode BDD constitue une alternative viable pour le traitement des eaux usées contenant de l'ibuprofène. Elle est capable d'obtenir une élimination rapide et efficace de ce médicament anti-inflammatoire ainsi que ses sous-produits formés au cours de l'oxydation.

Quant au **procédé électro-Fenton**, les expériences ont été effectuées en milieux hydro-organiques en raison de l'instabilité de l'ibuprofène lors de l'aération de la solution aqueuse (pour une saturation en  $\text{O}_2$ ). L'oxydation complète de l'ibuprofène a été atteinte quelque soit l'anode et l'électrolyte de support, mais avec une vitesse de réaction beaucoup plus faible, due à la consommation des radicaux hydroxyles par le solvant organique (acétonitrile).

Les résultats obtenus au cours de l'application des **procédés photochimiques** permettent de tirer les conclusions suivantes : Le rapport de réactifs  $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$  égal à 40 montre l'efficacité maximale de minéralisation de l'ibuprofène lors de l'application du procédé photo-Fenton. La comparaison des différents systèmes photochimiques utilisés a montré que l'efficacité de minéralisation des solutions aqueuses d'ibuprofène augmente dans la séquence suivante : UV seul < photolyse d'hydrogène peroxyde < procédé photo-Fenton. Dans le cas du procédé photo-Fenton, la minéralisation quasi-totale de la solution aqueuse (95,96 %) est atteinte au bout de 8 h de traitement.

# Références Bibliographiques

- Al-Rifai J., Gabelish C., Schäfer A., (2007). Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* 69, 803-815.
- Amadelli R., De Battisti A., Girenko D.V., Kovalyov S.V., Velichenko A.B., (2000). Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO<sub>2</sub> electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochimica Acta* 46.
- Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- Aranda J.V., and Thomas R., (2006). Systematic Review: Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns. *Seminars in Perinatology, Volume 30, Issue 3*, Pages 114-120.
- Avdeef A., Box K.J., Comer J.E.A., Gilges M., Madley M., Hibbert C., Patterson W., Tam K.Y., (1999). PH-metric log P 11. pKa determination of water-insoluble drugs in organic solvent–water mixtures. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 20, 631-641.
- Avdeef A., and Tsinman O., (2006). PAMPA—A drug absorption in vitro model 13. Chemical selectivity due to membrane hydrogen bonding: In combo comparisons of HDM-, DOPC-, and DS-PAMPA models. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 28, 43-50.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., and Hargrave K.R., (1949) Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature* 163, 692--694.
- Beltran De Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J., Peres J., (2001). Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 45, 85-90.
- Bendz D., Paxéus N., Ginn T., Loge F., (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122, 195-204.
- Boufia-Chergui S., Oturan N., Khalaf H., Oturan M.A., (2010). Parametric study on the effect of the ratio [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>3+</sup>] on the photo-Fenton degradation of Basic Blue 41 cationic azo dye. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 45, 622-629.

- Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domènech X., Casado J., (1998). Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 16, 31-42.
- Brillas E., Sirés I., Oturan M.A., (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews* 109, 6570-6631.
- Brillas E., Garcia-Segura S, Skoumal M, Arias C., (2010). Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 79, 605.
- Bufflea M-O., Schumacherb J., Sahlia E., Jekelb M., Von Guntena U., (2006). Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation. *Water Research* 40, 1884 – 1894
- Caviglioli G., Valeria P., Brunella P., Sergio C., Attilia A., Gaetano B., (2002). Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30, 499-509.
- Ciríaco L., Anjo C., Correia J., Pacheco M.J., Lopes A., (2009). Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta* 54, 1464–1472
- Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39, 4797-4807.
- Cleuvers M., (2004). Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59, 309-315.
- CNAMTS, juillet (2003), MEDIC' Assurance Maladie. Pigeon M. Criquillion B. et Lancry P-J. Les médicaments remboursés par le Régime Général d'Assurance Maladie au cours des années 2001 et 2002, pages 11-12.
- Code de la Santé Publique. *Cinquième Partie* : Produits de santé. Livre I : Produits Pharmaceutiques. Chapitre I : Définitions. Article L5111-1.

- Chu W., Kwan C.Y., Chan K.H., Kam S.K., (2005). A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-fenton-like oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 121, 119-126.
- Dagnac T., Bristeau S., Coton C., Leroy C., Fleury N. and Jeannot R., février (2005). Analyse de polluants organiques et organométalliques dans l'environnement. *Rapport final BRGM/RP-53749-FR*. Etude réalisée dans le cadre de la convention Région Centre et BRGM, pages 20-28.
- De Laat J., Le G. T. and Legube B., (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 55, 715-723.
- De Palma C., Di Paola R., Perrotta C., Mazzon E., Cattaneo D., Trabucchi E., Cuzzocrea S., Clementi E., (2009). Ibuprofen-arginine generates nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effects. *Pharmacological Research* 60, 221-228.
- Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Sirés I., (2009). UV-C Light-enhanced Photo-Fenton oxidation of methyl parathion. *Environmental Chemistry Letters* 7, 261-265.
- Dirany A., Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., (2010). Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 81, 594-602.
- Dirany A., Efremova Aaron S., Oturan N., Sirés I., Oturan M.A., Aaron J.J., (2011). Study of the toxicity of sulfamethoxazole and its degradation products in water by a bioluminescence method during application of the electro-Fenton treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400, 353–360.
- Dirany A., Sirés I., Oturan N., Özcan A., Oturan M. A., (2012). Electrochemical Treatment of the Antibiotic Sulfachloropyridazine: Kinetics, Reaction Pathways, and Toxicity Evolution. *Environmental Science & Technology* 46, 4074-4082.
- Doll T.E., Frimmel F.H., (2003). Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52, 1757-1769.
- Esplugas S., Bila D.M., Krause L., Dezotti M., (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 149, 631–642.
- Faust B.C. and Hoigne J., (1990). Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment* 24, 79-89.

- Fent K., Weston A. A., Caminada D., (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76, 122-159.
- Fenton H.J.H., (1894). *J Chem Soc* 65, 889.
- Gherardini L., Michaud P.A., Panizza M., Comninellis C., Vatistas N., (2001). *Journal of the Electrochemical Society* 148, D78.
- Ginebreda A., Muñoz I., Lopez de Alda M., Brix R., Lopez-Doval J., Barcelo D., (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International* 36, 153-162.
- Glaze, W.H.; Kwang, J.W. & Chapin, D.H., (1987). Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering* 9, 335-352. ISSN 0191-9512.
- Gómez M.J., Martínez Bueno M.J., Lacorte S., Fernández-Alba A.R., Agüera A., (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993-1002.
- Gonzalez, T., Dominguez J.R., Palo P., Sanchez-Martin J., (2011). Conductive-diamond electrochemical advanced oxidation of naproxen in aqueous solution: optimizing the process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86. 121-127.
- Gros M., Petrović M., Ginebreda A., Barceló D., (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International* 36, 15-26.
- Guivarch, E., (2004). Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique des colorants synthétiques. Thèse de doctorat de l'université de Marne La Vallée.
- Haber F. and Weiss J., (1932) Über die Katalyse des Hydroperoxydes. *Naturwissenschaften* 20, 948-950.
- Haber F. and Weiss J., (1934) The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London A* 147, 332--352.
- Hammami S., (2008). Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Institut Francilien des Sciences Appliquées.

- Heberer T., (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5-17.
- Huber M.M., Canonica S., Park G.-Y., von Gunten U., (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology* 37, 1016–1024.
- Huber M., Korhonen S., Ternes T. A., von Gunten U., (2005). Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Research* 39, 3607-3617.
- Isarain-Chavez E., Cabot P., Centellas F., Rodriguez R., Arias C., Garrido J., Brillas E., (2011). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: Identification and evolution of oxidation products. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1228-1235.
- Isidori M., Bellotta M., Cangiano M., Parrella A., (2009). Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environment International* 35, 826-829.
- Jeffries K M., Jackson L. J., Ikonomou M. G., Habibi H R., (2010). Presence of natural and anthropogenic organic contaminants and potential fish health impacts along two river gradients in Alberta, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, 2379–2387)
- Joss A., Keller E., Alder A.C., Göbel A., McArdell C.S., Ternes T., Siegrist H., (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrance in biological wastewater treatment. *Water Research* 39, 3139-3152.
- Kim I., Yamashita N., Tanaka H., (2009). Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. *Chemosphere* 77, 518-525.
- Kinght R.J. and SylvaR.N., (1975). Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C. *I Inorg Nucl Chem* 37, 779-783.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* 35, 402-417.
- Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M., (2003). Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials B103*, 247-261.

- Kümmerer K., Al-Ahmad A., Mersch-Sundermann V., (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere* 40, 701-710.
- Kuster M., Lopez de Alda M., Hernando M., Petrovic M, Martin-Alonso J., Barcelo D., (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358, 112-123.
- Lee Y., Von Gunten U., (2010). Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate<sup>VI</sup>, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water research* 44, 555-566.
- Lindqvista N., Tuhkanenb T., Kronberg L., (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* 39, 2219–2228
- Litter M., (2005). Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Handbook Environmental Chemistry Vol. 2, Part M*, 325-366.
- Martins A.F., Vasconcelos T.G., da Silveira Frank C., Henriques D.M., Kümmerer K, (2008). Photooxidation as Advanced Oxidation Treatment of Hospital Effluents. *Pharmaceuticals in the Environment, Part V, Chapter 28*, Pages 455-466.
- Méndez-Arriaga F., Esplugas S., Giménez J., (2009). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research* 44, 589-595.
- Norihide Nakada, Hiroyuki Shinohara, Ayako Murata, Kentaro Kiri, Satoshi Managaki, Nobuyuki Sato, Hideshige Takada, (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* 41, 4373-4382.
- Oturan M.A., (2000). An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 477-482.
- Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S., (2001). Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent Application to the mineralization of an

- organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507, 96-102.
- Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J. (2004). Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique* 277-278, 57-64.
- Oturan M.A., Edelaoui M. C., Oturan N., El Kacemi K., Aaron J., (2010). Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental* 97, 82-89.
- Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J., (2008). Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere*, 73, 1550-1556.
- Oturan N., Panniza M., Oturan M. A., (2009). Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A* 113, 10988-10993.
- Oturan N., Brillas E., Oturan M.A., (2012). Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environmental Chemistry Letters*, 10, 165-170.
- Özcan A., Sahin Y., Savas Koparal A., Oturan M. A., (2008). Prothionin mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Research* 42, 2889-2898.
- Pépin J.-M., (2006). Impacts Ecotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Centre Universitaire de Formation en Environnement, Université de Sherbrooke. Essai pour l'obtention du grade de maître en environnement.
- Pérez-Moya M., Graells M., Castells G., Amigo J., Ortega E., Buhigas G., Pérez L. M., Mansilla H. D., (2010). Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Research* 44, 2533-2540.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A., (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 36, 1\_84.



- Radjenovic J., Bagastyo A., Rozendal R.A., Mu Yang, Keller J., Rabaey K., (2011). Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-coated titanium anodes. *Water Research* 45, 1579-1586.
- Ràfols C., Rosés M. and Bosch E., (1997). Dissociation constants of several non-steroidal anti-inflammatory drugs in isopropyl alcohol/water mixtures. *Analytica Chimica Acta* 350, 249-255.
- Reddersen K., Heberer T., Dünnbier U., (2002). Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water. *Chemosphere* 49, 539-544.
- Reif R., Suárez S., Omil F., Lema J.M., (2008). Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221, 511-517.
- Richardson H.J. and Bowron J.M., (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment: A review. *J. Pharm. Pharmacol.* 37, 1–12.
- Scheytt T., Mersmann P., Lindstädt R., Heberer T., (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60, 245-253.
- Sebastine, I. M.; Wakeman, R. J. (2003). Consumption and Environmental Hazards of Pharmaceutical Substances in the UK. *Process Safety and Environmental Protection*, 81, 229-235.
- Sharma V., Mishra S., (2006). Ferrate (VI) oxidation of ibuprofen: A kinetic study. *Environmental Chemistry Letters* 3, 182-185.
- Siemens J., Huschek G., Siebe C., and Kaupenjohann M., (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Research* 42, 2124-2134.
- Sievers M., (2011). Advanced oxidation processes, in *Treatise on Water Science*, P; Wilderer (Ed), Elsevier (ISBN: 978-0-444-53199-5), Chapter 4.13, Pages 377-408.
- Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., (2010). Electrochemical degradation of beta-blockers. Studies on single and multicomponent aqueous solutions. *Water Res.*, 44, 3109-3120.
- Sirés I., Brillas E., (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International* 40, 212-229.

- Skoumal M., Rodriguez R., Cabot P., Centellas F., Garrido J., Arias C., Brillas E., (2009). Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochimica Acta* 54, 2077-2085.
- Straub J.O., (2002). Environmental risk assessment for new human pharmaceuticals in the European Union according to the draft guideline/discussion paper of January 2001. *Toxicology Letters* 135, 231-237.
- Takacs-Novak K., Box K. J., Avdeef A., (1997). Potentiometric pKa determination of water-insoluble compounds: validation study in methanol/water mixtures. *International Journal of Pharmaceutics* 151, 235-248.
- Ternes T. A., (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32, 3245-3260.
- Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., D'Ischia M., (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Water Research* 38, 414-422.
- WHO (World Health Organization), (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. ISBN: 978 9241502085
- Yong C.S., Yang C.H., Rhee J-D., Lee B-J., Kim D-C., Kim D-D., Kim C-K., Choi J-S., Choi H-G., (2004). Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxamer 188 and menthol. *International Journal of Pharmaceutics* 269, 169-176.
- Zorita S., Martensson L., Mathiasson L., (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total Environment* 407, 2760-2770.
- Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials* 122, 205-209.
- Zwiener C. and Frimmel F.H., (2000). Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in water. *Water Res.* 34, 1881-1885.



---

---

**PARTIE II**

**Étude des propriétés physiques et du  
comportement mécanique des Basaltes**

---

---



## Introduction

Le basalte est une roche d'origine volcanique issue du refroidissement rapide du magma au contact de l'eau ou de l'air. Les roches basaltiques sont la principale composante de la couche supérieure de la croûte océanique, donc d'un grand intérêt pour les ressources en eau, la géothermie, le stockage du CO<sub>2</sub> et la stabilité d'édifices volcaniques. La compréhension des propriétés physiques, du comportement hydraulique et mécanique du basalte est donc primordiale.

Dans cette deuxième partie de la thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de deux roches basaltiques : un basalte des Açores (Portugal) et deux types de basaltes des Galápagos (Equateur). Le basalte des Açores a été choisi comme base pour cette étude. Ne pouvant pas directement commencer par les basaltes des Galápagos (en raison de la difficulté à obtenir des échantillons), nous avons commencé par une roche que nous possédions déjà pour étudier le comportement mécanique des basaltes. Ce travail fait suite à une étude préliminaire effectuée par Mathilde Adelinet sur le basalte d'Islande, et vise à étudier le comportement mécanique et les modes de rupture dans un basalte poreux des Açores.

L'étude des basaltes des Galápagos a été effectuée dans le cadre du programme GIIWS (Galápagos Islands Integrated Water Study). L'île de Santa Cruz est la plus peuplée de l'archipel des Galápagos. Elle fait face à d'importants problèmes de ressources en eau qui pourraient conduire à un impact majeur sur leur écosystème unique et inaltéré, reconnu comme un patrimoine mondial en danger (2007). La rareté des données géologiques et hydrologiques associée à la difficulté d'accès pour les mesures sur le terrain conduit à une mauvaise compréhension de l'hydrogéologie de l'île. Notre étude sur ce basalte a été réalisée à l'échelle du laboratoire et à l'échelle du terrain. Le but de cette étude sur les basaltes des Galápagos est d'obtenir des informations pour aider à l'interprétation des diverses données recueillies sur le terrain dans le cadre du programme GIIWS.

Le travail effectué dans cette deuxième partie de la thèse est présenté en trois chapitres.

Dans le premier chapitre on présente une étude expérimentale du comportement mécanique et des modes de rupture dans un basalte poreux des Açores. Les résultats expérimentaux sont obtenus lors d'essais de compression triaxiale en conditions totalement drainées et à température ambiante. Un essai sous conditions purement hydrostatiques a été aussi effectué jusqu'à atteindre la pression critique de l'effondrement des pores. Au cours de la déformation, les changements de la porosité et de la déformation axiale ainsi que l'évolution de perméabilité ont été mesurés. Des observations microstructurales ont été faites, lesquelles ont permis une meilleure compréhension des données expérimentales obtenues.

Dans le chapitre 2, une étude expérimentale (à l'échelle du laboratoire) des propriétés physiques de deux types de basaltes des Galápagos est présentée. Nous nous sommes intéressés en particulier aux propriétés de transport (perméabilité, conductivité électrique) et aux vitesses des ondes élastiques, ainsi qu'aux corrélations entre ces propriétés physiques. La détermination des propriétés physiques régies par leurs conditions intrinsèques et leur changement en réponse aux conditions extrinsèques de pression et/ou de température est importante. Les mesures ont été effectuées à pression et température ambiante. Dans le but d'étudier l'effet de la fissuration sur les propriétés physiques, les échantillons ont été soumis à des traitements thermiques. Pour étudier la réponse de la roche aux conditions de pression auxquelles elle est soumise en profondeur, des mesures de vitesses des ondes avec la pression ont été acquises. La compréhension des propriétés physiques d'une roche spécifique est de grande importance pour l'interprétation de données *in situ*.

Le troisième chapitre présente les résultats recueillis sur le terrain obtenus par une étude géophysique de sismique réfraction. Cette étude a été réalisée dans le but d'estimer les vitesses sismiques et l'épaisseur des différentes couches géologiques superficielles constitutives de l'île Santa Cruz.

Cette deuxième partie de la thèse présente enfin une conclusion générale des résultats obtenus de l'étude effectuée.

# Mécanique des Basaltes Poreux

---

---

## Résumé

Dans ce chapitre, on présente une étude expérimentale du comportement mécanique et des modes de rupture dans un basalte poreux des Açores caractérisé par une porosité initiale de 18 %. Les résultats expérimentaux sont obtenus lors d'essais de compression triaxiale à des pressions de confinement dans une gamme de 25 à 200 MPa, en conditions totalement drainées et à température ambiante. Au cours de la déformation, les changements de la porosité et de la déformation axiale ainsi que l'évolution de perméabilité ont été mesurés.

En outre, un essai sous conditions purement hydrostatiques a été effectué jusqu'à atteindre la pression critique de l'effondrement des pores ( $P^*$ ). Pendant le chargement hydrostatique, les résultats de l'évolution de la perméabilité montrent une importante dépendance en pression, suggérant que la perméabilité est principalement contrôlée par les fissures préexistantes. Lorsque l'échantillon est déformé à des pressions plus élevées que  $P^*$ , une petite dilatance a lieu pendant l'effondrement des pores, et une augmentation de la perméabilité est observée. Des observations microstructurales ont permis une meilleure compréhension de l'évolution de la perméabilité.

Sous chargement triaxial, les résultats montrent deux modes de déformation du basalte poreux. A faibles pressions de confinement ( $P_c < 50$  MPa) les échantillons présentent un comportement mécanique fragile et une déformation localisée sous forme de bande de cisaillement. Pour des pressions de confinement plus élevées ( $P_c > 50$  MPa) les courbes contrainte-déformation sont caractérisées par des attributs ductiles et des chutes de contraintes sont observées, suggérant que des compactations localisées se développent. La présence de bandes de compaction est confirmée par des analyses microstructurales. En outre, les données mécaniques ont permis de déterminer l'enveloppe complète du domaine élastique pour ce basalte poreux.

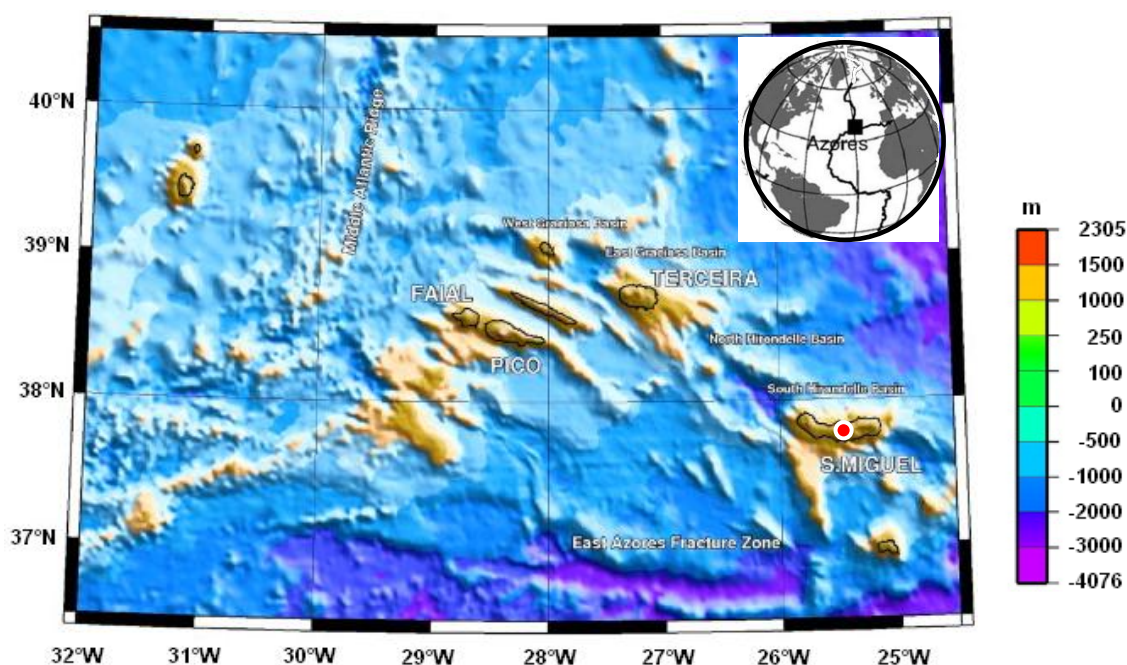
Des travaux précédents sur le comportement mécanique du basalte ont surtout étudié son comportement dans le régime fragile [Stanchits et al., 2006; Benson et al., 2007, 2008 ; Fortin et al., 2011] et on connaît peu son comportement ductile [Shimada et al., 1989].





## 1.1. Contexte géologique

L'archipel des Açores comprend un groupe de neuf îles volcaniques actives du Portugal situées au milieu de l'Océan Atlantique à 1500 km de Lisbonne et sur le plateau des Açores (400.000 km<sup>2</sup> de la croûte océanique élevée) et à proximité de la Dorsale Médio-Atlantique entre 37° et 40° N, à la jonction triple des plaques Africaine (Nubia), Eurasienne et Nord-Américaine. Il constitue une structure linéaire orientée ESE-WNW sur laquelle se trouvent la plupart des îles des Açores, à l'exception de Flores et Corvo qui sont situées à l'Ouest de la Dorsale Médio-Atlantique [Widom et Farquhar, 2003 ; Jean-Baptiste et al., 2009] (figure 1.1).



*Figure 1.1. Situation géographique de l'île São Miguel dans l'archipel des Açores.*

Le matériau utilisé pour notre étude a été extrait d'une carrière de l'île de São Miguel. Cette île est située à 400 km à l'Est de la Dorsale Médio-Atlantique et elle est la plus grande île de l'archipel des Açores. Cette île possède trois strato-volcans actifs (Furnas, Agua de Pau, et Sete Cidades), avec de caldeiras au sommet partiellement rempli par un lac [Booth et al., 1978]. Les volcans Furnas et Agua de Pau affichent d'intenses manifestations hydrothermales au long de leurs principales structures volcano-tectoniques,

ce qui met en évidence les systèmes hydrothermaux actifs en profondeur [Jean-Baptiste et al., 2009].

L'île São Miguel est caractérisée par une signature géochimique particulière. Sur les neuf îles, Saint Miguel est la plus potassique, elle affiche les rapports les plus radiogéniques  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ , et est parmi les plus enrichis en terres rares légères [Widom et Farquhar, 1997]. Une autre caractéristique inhabituelle de São Miguel, c'est la forte hétérogénéité intra-insulaire, comme en témoignent de grandes variations dans Sr, Nd, Pb, Th and He [Widom et Farquhar, 1997].

## 1.2. Généralités de mécanique des roches

La mécanique des roches est la branche de la mécanique qui étudie les réponses des roches et des massifs rocheux face aux forces de leur environnement physique.

Les propriétés mécaniques des roches se divisent en deux catégories (CFMR, 2000):

- a. les résistances à des sollicitations mécaniques : traction (essai brésilien), compression uniaxiale (essai monoaxial ou simple) ou triaxial (essai isotrope et déviatorique), définissant des seuils ou critères de rupture ;
- b. les déformabilités sous l'effet des sollicitations mécaniques : modules élastiques instantanés (petites déformations) ou comportement non élastique (au-delà d'un seuil).

Le terme de loi de comportement désigne d'une manière générale l'expression mathématique de la relation entre les contraintes et l'histoire des déformations subies par l'échantillon.

Les roches et massifs rocheux peuvent présenter des discontinuités à différentes échelles. Les micro-fissures (à l'échelle des grains) : modèle de milieu continu équivalent. Les macro-fissures (fractures régionales, failles, blocs) : modèles de discontinuités. Le comportement et les propriétés mécaniques des roches sont étudiés au laboratoire, à partir des échantillons continus de dimensions centimétriques à décimétriques (CFMR, 2000).

Le comportement mécanique des roches au-delà du seuil d'élasticité est soit fragile, soit ductile. La transition fragile-ductile dépend de l'état des contraintes, de la température et de l'histoire de contraintes. Le régime fragile est observé dans des conditions de faible température et faible pression. La rupture n'est précédée d'aucune déformation notable permanente. Le régime ductile est par contre caractérisé par une déformation irréversible importante [Paterson, 1978; Raynaud et al., 2008]. La fracture de cisaillement est le type de déformation localisée observée dans le régime fragile. Un autre type de déformation localisée observée dans le régime ductile est la déformation en bandes de compaction, caractérisée par des zones de cataclases intenses, de fort endommagement où la taille des grains et la porosité sont réduites. On observe des bandes isolées ou des zones de compaction [Klein et al., 2001]. Les mécanismes en jeu lors de la compaction sont l'écrasement des grains et l'effondrement des pores (endommagement) et la réduction de la porosité (compaction) [Charalampidou et al., 2011, Menéndez et al., 1996, Wong et al., 2001]. Les propriétés de transport des roches poreuses, telles que la perméabilité, sont fortement influencées par le processus de déformation et contrôlées par l'évolution de la structure, de la géométrie du grain et de l'espace des pores [Sulem et Ouffroukh, 2006]. Ainsi, l'évolution de la compaction peut être accompagnée d'une augmentation et/ou une diminution de la perméabilité.

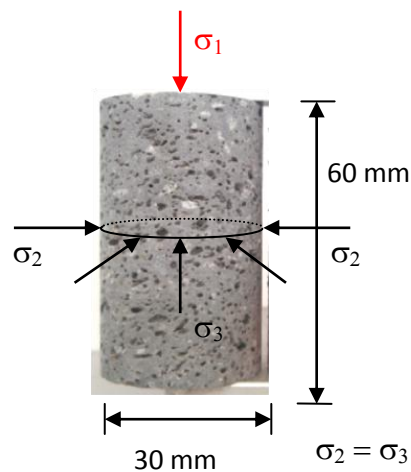
La mesure de la perméabilité et de son évolution au cours de la sollicitation mécanique peut renseigner sur l'évolution de la structure de la roche : la diminution de la perméabilité au cours d'un essai de compression triaxiale traduit une fermeture de fissures favorablement orientées ou une réduction de la porosité de pores. Son augmentation traduit une augmentation de la densité de fissures, et surtout, de la connexion de celles-ci.

### 1.3. Procédure Expérimentale

#### 1.3.1. Matériau testé et préparation des échantillons

Le matériau testé est un basalte de l'île São Miguel, Açores, Portugal. C'est un basalte alcalin avec une porosité connectée de 18 %, le diamètre moyen des pores est de 500  $\mu\text{m}$ . Les densités de la roche et de la matrice (phase solide) sont respectivement 2369 et 2889  $\text{kgm}^{-3}$ . Ce basalte est caractérisé par une perméabilité initiale de  $2,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ .

Les échantillons sont de forme cylindrique de longueurs et de diamètres spécifiques (30 mm de diamètre et 60 mm de longueur) en fonction des paramètres opératoires des dispositifs expérimentaux à utiliser. Ils ont été obtenus à partir des blocs frais (non altérés) de basalte en utilisant une foreuse à diamant. Les surfaces ont été rectifiées et polies pour éviter tout défaut de parallélisme.



*Figure 1.2. Photo d'un échantillon cylindrique, la porosité apparaît en noir.*

#### 1.3.2. Essai triaxial

L'essai triaxial consiste à étudier le comportement de la roche sous une pression de confinement. Cet essai est réalisé sur des éprouvettes cylindriques, d'élancement  $L/D$  ( $L$ , hauteur,  $D$  diamètre) compris entre 2 et 2,5, mais le dispositif expérimental limite souvent l'élancement aux environs de 2. Il s'agit d'un essai triaxial de révolution où  $\sigma_2 = \sigma_3 = P_c$  (pression de confinement). L'éprouvette est placée dans une jaquette étanche et souple, qui

isole l'échantillon du fluide de confinement. De plus la charge axiale doit être transmise par un piston rigide de même diamètre que l'éprouvette. L'essai est conduit en imposant d'abord un chargement hydrostatique  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = P_c$ . Puis la contrainte axiale est augmentée en respectant une consigne de vitesse de mise en charge ou de vitesse de déformation constante, jusqu'à un maximum qui correspond à la résistance à la compression triaxiale.

Les trajets de chargement peuvent être décrits dans le plan  $\sigma_1$ - $P_c$  ou  $\sigma_1$ - $\sigma_3$  et en général on peut distinguer les trajets suivants (CFMR, 2000):

- a. Essai triaxial monotone classique : chargement hydrostatique ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = P_c$ ) jusqu'à une valeur  $P_c = P_0$ . Ensuite chargement croissant en  $\sigma_1$  avec  $P_0$  constante.
- b. Essai proportionnel : chargement hydrostatique et puis chargement tel que  $\sigma_1 = k\sigma_3$ , avec  $k$  constante.
- c. Essai d'extension classique (extension longitudinale): chargement hydrostatique et puis chargement décroissant en  $\sigma_1$ .
- d. Essai d'extension latérale : chargement hydrostatique puis chargement croissant en  $\sigma_1$  jusqu'à une valeur  $(\sigma_1)_0$  et enfin chargement décroissant en  $\sigma_3$  avec  $\sigma_1 = (\sigma_1)_0$ .
- e. Chargement hydrostatique puis chargement à contrainte moyenne constante ( $\sigma_1 + 2P_0 = K$  constante).

Les essais peuvent être réalisés à température ambiante pour la plupart des problèmes courants. Il peut être nécessaire de contrôler rigoureusement la température durant les essais mécaniques. Cependant, en fonction de l'objectif de l'essai, il peut être effectué sous température pour divers problèmes, telles que le stockage de déchets exothermiques, l'exploitation du pétrole dans les gisements haute température.

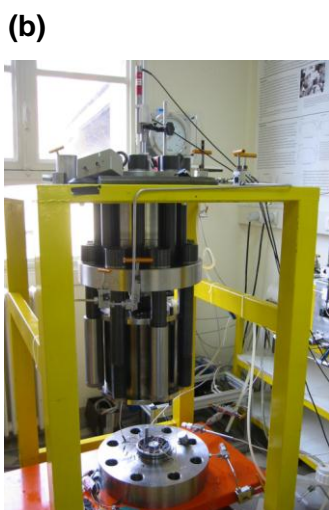
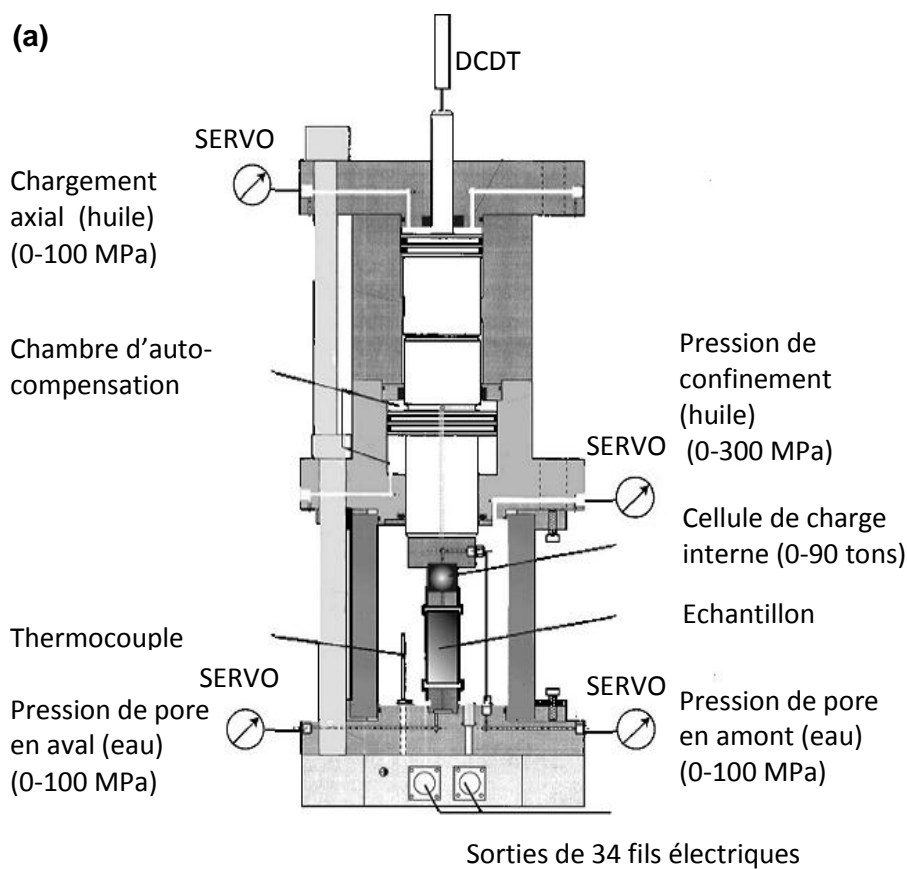
L'essai peut être effectué sur des échantillons secs c'est-à-dire sans fluide interstitiel, ou sur des échantillons parfaitement saturés en fluide. Pour le deuxième cas, l'essai peut être effectué sous conditions non drainées ou sous conditions drainées. Dans l'essai non drainé, la masse du fluide dans l'échantillon reste constante durant l'essai, ce que signifie que la variation de la pression interstitielle n'est pas nulle. Dans l'essai sous conditions drainées, la pression du fluide interstitiel reste constante (variation de pression de fluide nulle) durant tout l'essai, en laissant le fluide entrer ou sortir de l'échantillon. L'essai

triaxial drainé permet alors de suivre l'évolution de la variation du volume des vides en mesurant le volume de fluide expulsé pendant l'essai.

### **1.3.2.1. Cellule triaxiale et procédure de test**

Les essais ont été effectués dans une cellule triaxiale, conçue et construite par la société Geodesing, disponible au Laboratoire de Géologie à l'Ecole Normale Supérieure (Paris, France) (figure 1.3). Les pressions axiales et de confinement sont exercées à l'aide de pompes hydrauliques et de deux amplificateurs. Cette cellule peut atteindre des pressions de confinement jusqu'à 300 MPa. La rampe de pressurisation utilisée était de  $0,1 \text{ bar s}^{-1}$ . La charge axiale est appliquée aux extrémités parallèles de l'échantillon au travers d'un piston hydraulique auto-compensé. La contrainte maximale appliquée sur des échantillons de 30 mm de diamètre est de 900 MPa. La pression interstitielle (pression de pore) est appliquée par deux pompes volumétriques de précision (Quizix). La pression de pore maximale est de 100 MPa. Le fluide de pore utilisé a été de l'eau du robinet.

Les tests ont été contrôlés et surveillés via un logiciel d'acquisition de données en enregistrant la pression de confinement et la contrainte axiale, le déplacement axial du piston hydraulique et les données des contrôleurs de débit et de pression du fluide de pore pour des mesures de perméabilité.



**Figure 1.3.** (a) Schéma de la cellule triaxiale Geodesing, disponible à l'ENS Paris, (b) Photo de la cellule triaxiale Geodesing, (c) Photo d'un échantillon mis en place pour un essai triaxial.



Les échantillons cylindriques sont entourés par une mince feuille de cuivre (d'une épaisseur de 0,05 mm) ce qui permet de retirer facilement les échantillons post-déformation. Ils ont été placés dans une jaquette en néoprène dans le but d'isoler la roche du milieu de confinement (huile). La charge supportée par la jaquette en néoprène est supposée négligeable [Mair, 2000]. Les échantillons sont ensuite placés à l'intérieur de la cellule triaxiale entre deux embases en acier inoxydable contenant des passages pour permettre au fluide de pore d'être introduit et distribué le long de l'échantillon [Nara et al., 2011]. Les échantillons sont saturés d'eau du robinet pendant 24 heures, et déformés dans la configuration triaxiale classique à des pressions de confinement désirées selon le test à effectuer (comprises entre 25 à 280 MPa) dans des conditions complètement drainées à une pression de pore constante de 5 MPa et à température ambiante. La pression de confinement restait inférieure à la pression de pore pour éviter des fractures hydrauliques [Jiang, 2010]. Le chargement triaxial implique une phase initiale de chargement hydrostatique ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = Pc$ ) à la valeur souhaitée et une phase ultérieure à laquelle le chargement déviatorique ( $\sigma_1$ ) est incrémenté. La rampe de pressurisation appliquée au cours du chargement hydrostatique a été de  $0,1 \text{ bar s}^{-1}$ . Le chargement déviatorique a été effectué suivant une consigne de vitesse de déformation constante de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Après la décharge, l'échantillon déformé a été soigneusement retiré de la cellule triaxiale pour des analyses de microstructure.

La déformation axiale est mesurée par un capteur de déplacement monté entre le piston mobile et le plateau supérieur fixe. L'évolution de la porosité a été calculée à partir de la variation du volume de pore à l'intérieur des pompes volumétriques. Les mesures de perméabilité le long de l'axe principal de la compression ont été effectuées en utilisant un débit de fluide de pore constant.

### **1.3.3. Evaluation de la porosité**

Généralement la porosité des roches cristallines est décrite comme celle d'une roche formée de trois types de pores : des vésicules équi-dimensionnelles, des fissures et des fractures; ces dernières ne pouvant pas être étudiées à l'échelle du laboratoire [Pezard, 1990].

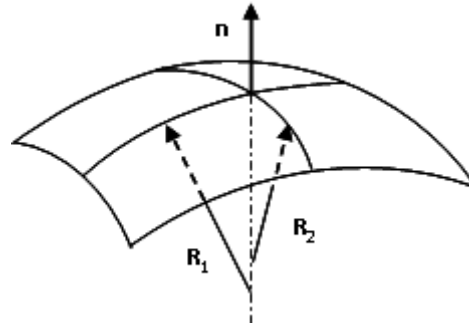
La porosité des laves basaltiques peut varier entre 1 à 30 % [Franzson et al., 2001]. Cette gamme de porosité peut être expliquée en termes de diminution de la viscosité de la lave lors du refroidissement: alors que le corps principal de la lave a la plus grande fluidité, du gaz est libéré et produit des vésicules individuelles, qui migrent rapidement vers le haut de la lave où une couche de refroidissement est en formation due au refroidissement rapide au contact de l'air. En conséquence, la roche à la base de la coulée de lave peut être caractérisée par une faible porosité, alors que la porosité élevée peut être trouvée dans le haut de la coulée de lave [Franzson et al., 2001].

La porosité du basalte poreux des Açores a été estimée par la technique de la porosimétrie par injection de mercure, sur des mini-carottes de basalte de 25 mm de diamètre et de 20 mm de longueur. Cette technique consiste à introduire progressivement du mercure dans le réseau poreux initialement vide de tout fluide liquide. Le mercure étant un fluide non mouillant, il ne pénètre pas naturellement; pour le faire pénétrer dans le réseau poreux, il faut donc appliquer au fluide une pression, cette pression d'autant plus forte que le diamètre d'entrée des pores est petit.

Les principes réagissant les calculs conventionnels de la porosimétrie au mercure sont basés sur l'équation de Laplace [1806], l'équation de Young [1855] et l'équation de Washburn [1921]. Il y a deux siècles, Laplace [1806] a estimé que le travail nécessaire pour développer une surface de séparation quelconque entre deux fluides est égal au travail effectué sur le côté concave de la surface [Léon y Léon, 1998]. Il a dérivé l'expression d'équilibre qui permet de relier le gradient de pression  $\Delta P$  aux rayons de courbure principaux,  $R_1$  et  $R_2$ , de la surface au point considéré (rayon de courbure extremum des courbes, des sections de la surface par deux plans perpendiculaires contenant la normal  $n$ ) (figure 1.4) [Guyon et al., 2001].

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

avec  $\gamma$  : tension superficielle à l'interface entre les deux fluides,  $\Delta P = P - P'$  : gradient de pression.



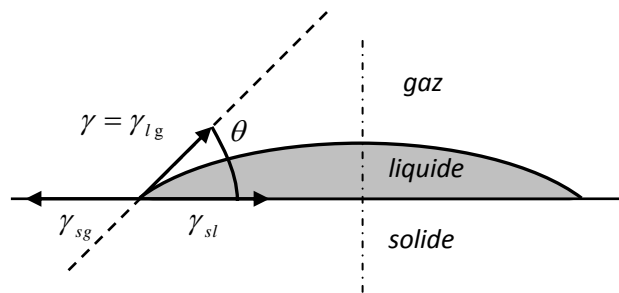
**Figure 1.4.** Géométrie de la surface de séparation entre deux fluides [Guyon et al., 2001].

Dans le cas d'un tube cylindrique de petit diamètre le ménisque étant quasiment sphérique, il n'y a plus qu'un rayon de courbure  $R_1 = R_2 = R$ , égal au rayon du capillaire  $r$ . L'équation précédente devient :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.2)$$

Ultérieurement Young [1855] a dérivé une expression décrivant l'équilibre mécanique des gouttes de liquide sur des surfaces :

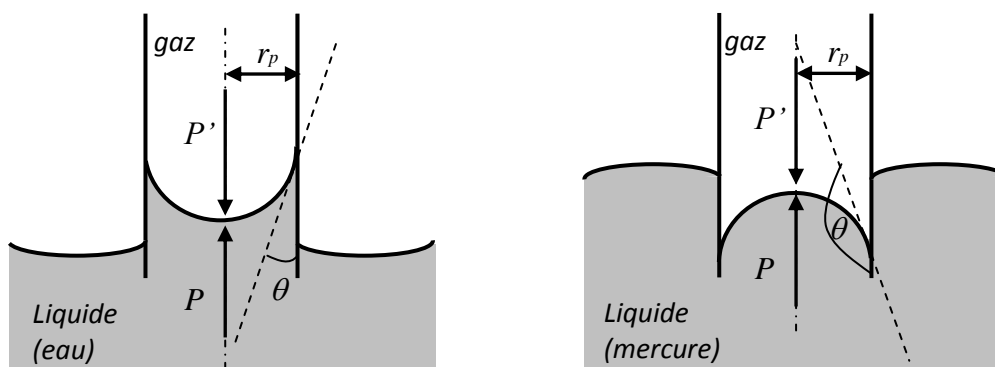
$$\gamma \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (1.3)$$



**Figure 1.5.** Schéma de l'équilibre des forces de tension interfaciale d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide.

Washburn [1921] a liée cette dernière expression à l'équation de Laplace, afin d'établir la relation 1.4, pour des pores cylindriques de rayon équivalent  $r_p$  ( $r = r_p$ ) mouillées avec un angle de mouillage du liquide avec le matériau  $\theta$  :

$$\Delta P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad (1.4)$$



**Figure 1.6.** Schéma de l'équilibre entre un liquide et un gaz dans un capillaire de rayon  $r_p$  a) un liquide mouillant, b) un liquide non mouillant comme le mercure.

Cette dernière équation prédit le comportement des liquides confinés dans les capillaires. En conséquence, pour des liquides mouillants  $\theta > 90^\circ$ , alors  $\Delta P = P_{\text{liquide}} - P_{\text{gaz}} < 0$  et les liquides « avancent » dans les capillaires. En revanche, des liquides non-mouillants comme le mercure (pour lesquels  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ) ont tendance à « reculer » dans les capillaires et doivent être forcé hydrauliquement pour les combler. La pression capillaire, définie comme la différence de pression entre le fluide mouillant et le fluide non mouillant, devient pour le mercure :

$$\Delta P = P_{Hg} - P_{vap} \quad (1.5)$$

La pression de la vapeur de mercure n'étant que de 0,00163 mbar à 20 °C, elle est considérée négligeable devant la pression appliquée sur le mercure liquide :

$$P_{Hg} \gg P_{vap}$$

En remplaçant  $\Delta P$  par  $P_{Hg}$  dans l'équation 1.4, on obtient la relation suivante :

$$r_p = \frac{-2\gamma \cos \theta}{P_{Hg}} \quad (1.6)$$

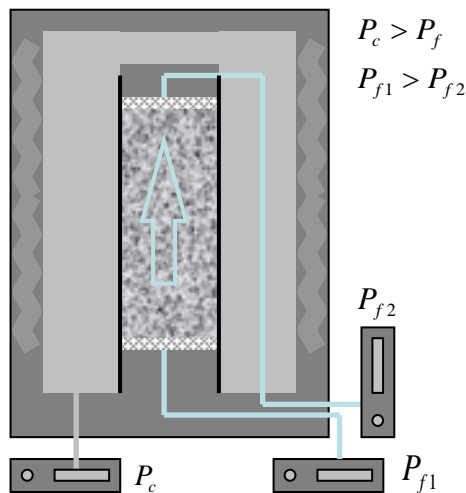
L'équation de Washburn prévoit clairement une relation simple et pratique, entre la pression appliquée et la taille des pores. Les distributions de tailles de pores sont donc générées en contrôlant la quantité de mercure pénétré dans les pores en fonction de la pression appliquée.

#### 1.3.4. Evolution de la perméabilité : Technique de l'état stationnaire

Le dispositif expérimental permet d'effectuer des mesures de perméabilité par deux techniques : la technique en état stationnaire (ou en équilibre) et la technique en état transitoire.

Les mesures de perméabilité pour ce basalte poreux ont été effectuées avec l'application de la technique en état stationnaire. Le protocole expérimental pour ces mesures peut être résumé de la manière suivante : l'échantillon placé dans la cellule triaxiale est mis sous pression hydrostatique jusqu'à une valeur désirée, la pression de pore reste constante,  $P_p = 5 \text{ MPa}$ .

Pour mesurer la perméabilité, on impose des pressions de pores en amont et en aval légèrement différentes afin de maintenir une petite différence de pression constante de pore (de 0,4 à 2 MPa) à travers l'échantillon.



**Figure 1.7.** Schéma de paramètres opératoires pour les mesures de la perméabilité par la technique en état stationnaire.

La pression de confinement, la contrainte axiale et la pression de pores, ainsi que leurs variations en fonction du temps sont enregistrées et affichées graphiquement. Une fois qu'un écoulement permanent est établi, la perméabilité peut être calculée à partir du débit de fluide, le gradient de pression, et les dimensions de l'échantillon en appliquant directement la loi de Darcy [Fortin et al., 2011 ; Nara et al., 2011] :

$$q = k \frac{A}{\rho_f g} \frac{\Delta P_f}{L} = K \frac{A}{\mu_f} \frac{\Delta P_f}{L} \quad (1.7)$$

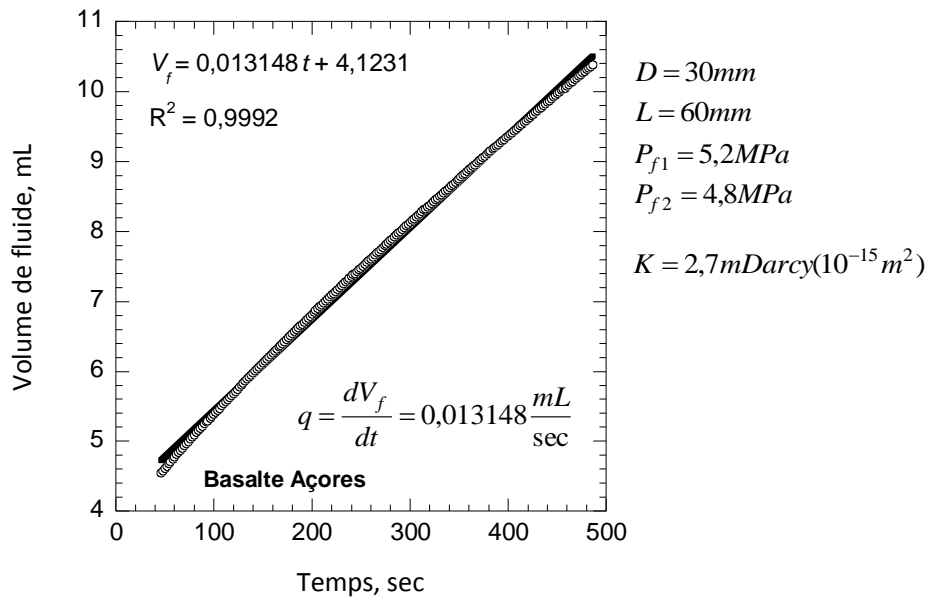
Perméabilité intrinsèque :

$$K = k \frac{\mu_f}{\rho_f g} \quad (1.8)$$

$$K(m^2) = k(m/s) \times 10^{-7}$$

avec :  $q$  : débit de fluide,  $\mu_f$  : viscosité du fluide de pore,  $L$  : longueur de l'échantillon,  $\Delta P_f$  : gradient de pression de pore,  $A$  : surface de la section transversale de l'échantillon,  $\rho_f$  : masse par unité du volume du fluide de pore,  $g$  : accélération de la pesanteur.

La loi de Darcy implique un écoulement laminaire avec un gradient de pression de pore constant. Cela signifie que le débit doit être constant, par conséquent, le graphique du volume du fluide en fonction du temps doit être représenté par une ligne droite [David et al., 1993] (figure 1.8).



*Figure 1.8.* Exemple d'un débit constant représenté par la courbe droite (volume du fluide en fonction du temps) pour une mesure de perméabilité effectuée sur le basalte poreux des Açores.

## 1.4. Résultats

### 1.4.1. Porosité

Dans le but d'étudier le comportement mécanique et les modes de déformation d'un basalte poreux des Açores, des mesures préliminaires de la porosité ont été effectuées par la méthode de porosimétrie au mercure (figure 1.9), le diamètre moyen d'entrée des pores est de 200  $\mu\text{m}$ .

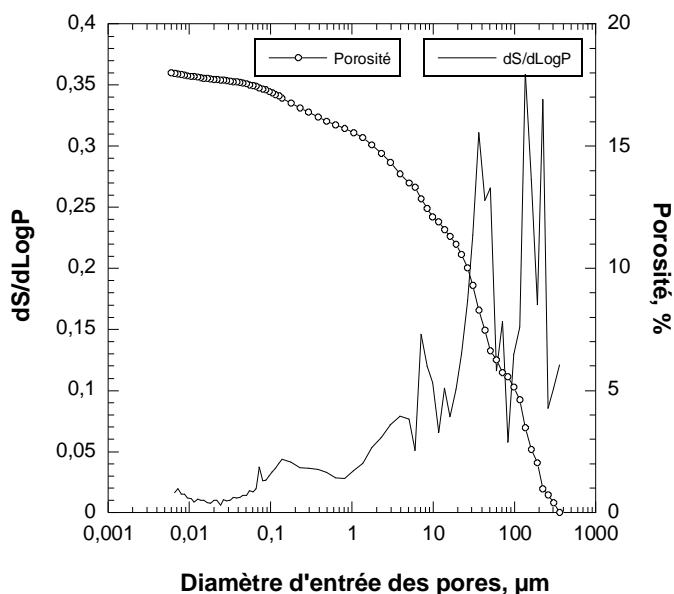
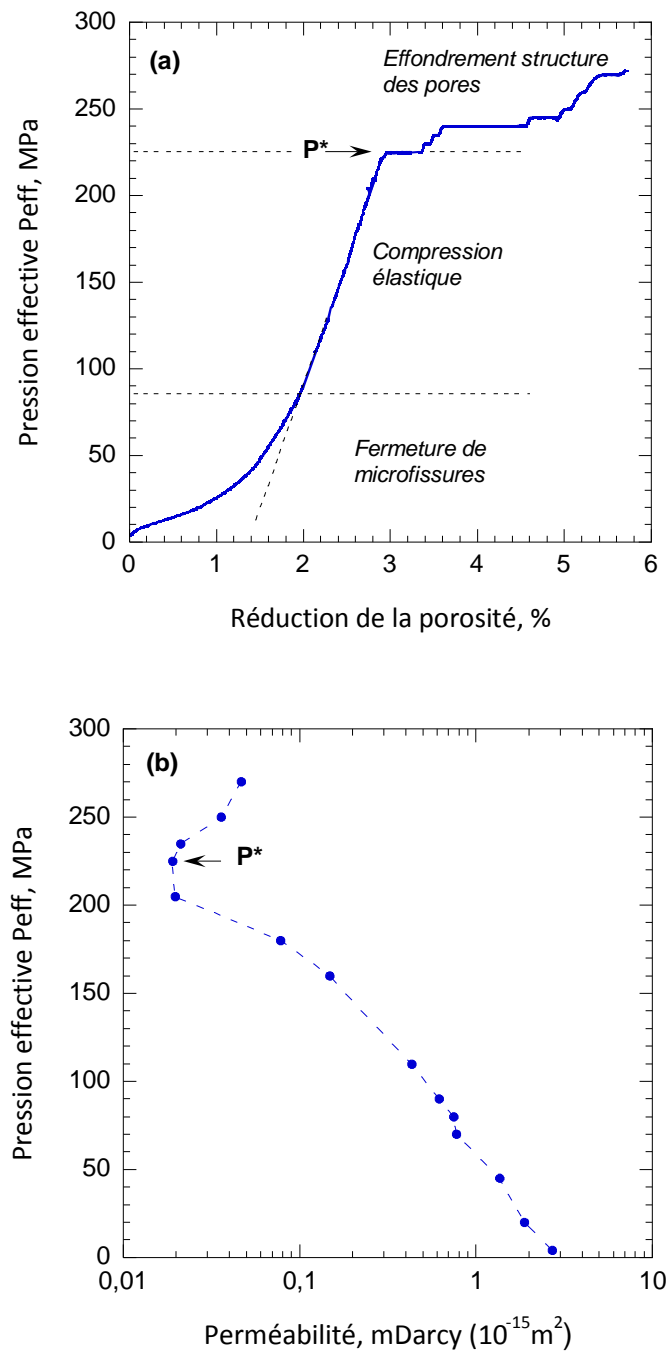


Figure 1.9. Porosité du basalte poreux des Açores mesurée par injection de mercure.

#### 1.4.2. Données hydrostatiques

Un premier échantillon a été déformé dans des conditions de compression isotrope ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = P_c$ ) avec un chargement jusqu'à 280 MPa. La pression de pore a été fixée à 5 MPa. L'évolution de la porosité et de la perméabilité en fonction de la pression de confinement effective ( $P_c - P_p$ ) (augmentation de la profondeur dans la croûte) est montrée dans la figure (1.10). Pour une pression effective inférieure à 50 MPa, la réponse mécanique de ce basalte poreux est non linéaire indiquée par une courbe concave vers le haut. Cela peut être interprété par la fermeture des fissures préexistantes (formées par choc thermique lors de la formation de basalte) ou la fermeture des pores plus souples. D'après la figure (1.10a), la porosité des fissures préexistantes peut être estimée à environ 1,5 %, en accord avec les données publiées par Adelinet et al. [2010] sur un basalte poreux d'Islande. Lorsque la pression hydrostatique est encore augmentée, on observe un comportement élastique linéaire, puis un point est atteint et une augmentation drastique de la compaction se produit. Ce point d'inflexion  $P^*$  a lieu à une pression effective de 222 MPa et à une diminution de la porosité d'environ 3 %. Le comportement mécanique de ce basalte poreux est similaire à ce qui est observé sur le grès [Zhang et al., 1990], et la pression critique  $P^*$  est attribué au début de l'effondrement des pores (pore collapse).





**Figure 1.10.** (a) La pression effective est donnée en fonction de la réduction de la porosité. La pression critique  $P^*$  pour le début de l'effondrement des pores est indiquée par une flèche. (b) L'évolution de la perméabilité est donnée en fonction de la pression effective. La perméabilité initiale est de  $2,7 \cdot 10^{-15} m^2$ . Pendant le chargement hydrostatique la perméabilité diminue de deux ordres de grandeur. Une fois que la pression critique  $P^*$  est atteinte, la compaction inélastique se produit et la perméabilité augmente légèrement.

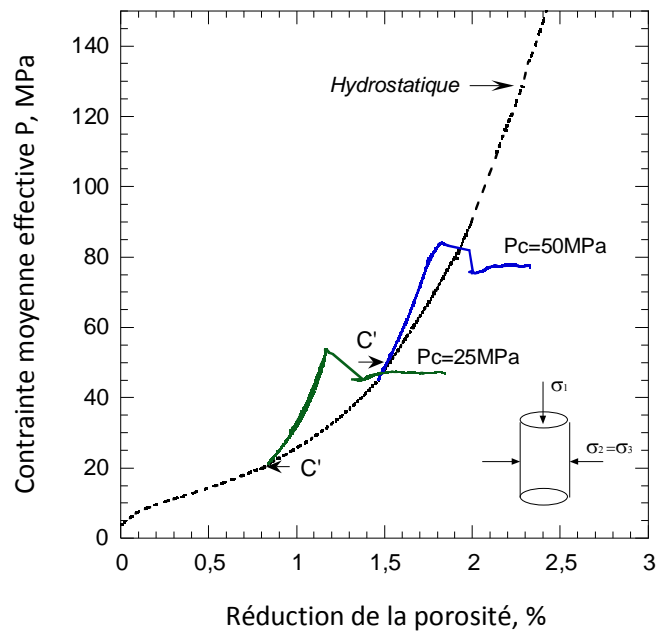
L'évolution de perméabilité pendant le chargement hydrostatique est donnée sur la figure 1.10b. Lorsque la pression augmente de 0 à 200 MPa, la perméabilité diminue de plus de deux ordres de grandeur: de  $2,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  à  $1,9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ . Cependant, lorsque la pression critique  $P^*$  est atteinte, l'évolution de la perméabilité s'inverse et augmente légèrement de  $1,9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$  à  $4,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$  quand la pression effective est augmentée de  $P^*$  à 280 MPa. Ces données obtenues lors de la compaction d'un basalte poreux illustrent la relation complexe entre la porosité et l'évolution de la perméabilité.

### **1.4.3. Données obtenues pendant des essais triaxiaux**

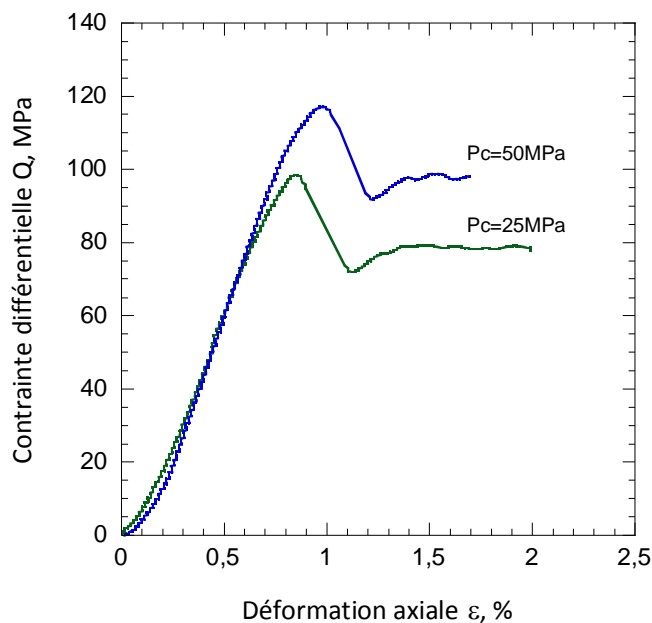
#### **1.4.3.1. Régime Fragile**

Pour les deux échantillons déformés à des pressions de confinement de  $P_c = 25$  et 50 MPa, le mode de fracture est caractérisé par un régime fragile. L'évolution de la porosité en fonction de la contrainte effective moyenne  $((\sigma_1 + 2\sigma_3)/3 - P_p)$  est donnée dans la figure 1.11. Dans la première étape du chargement triaxial, le changement de la porosité coïncide avec les données hydrostatiques jusqu'à un état de contrainte critique -marquée par le point C'- qui marque le début de la dilatation de cisaillement induite [Brace, 1978; Wong et al., 1997]. Au-delà de C' et avant que le pic de contrainte soit atteint, la compaction a décéléré par rapport aux données hydrostatiques (en noir), ce qui implique que la contrainte déviatorique induit l'espace des pores à se dilater.

Le comportement de la déformation axial en fonction de la contrainte différentielle peut être généralisé comme la séquence d'événements suivants (figure 1.12). Une première étape non linéaire, représentée par une courbe concave vers le bas, à des faibles contraintes causée par la fermeture de certains pores et fissures préexistants. Après un régime de déformation élastique, les fissures commencent à se rouvrir et à se propager. La contrainte différentielle atteint un pic, au-delà duquel un adoucissement de la déformation est observé et la contrainte différentielle diminue progressivement à un niveau résiduel [Shao et al., 2006].



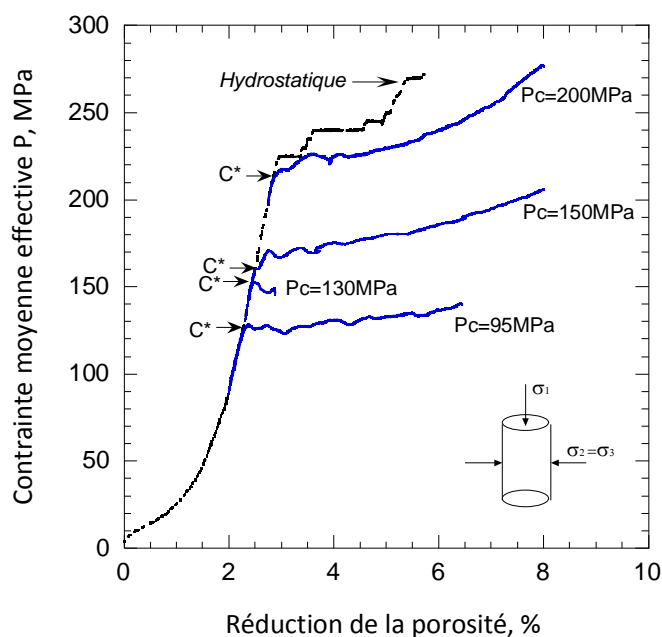
**Figure 1.11.** Les courbes solides montrent la contrainte effective moyenne en fonction de la réduction de la porosité pour les essais de compression triaxiaux à des pressions de confinement de 25 et 50 MPa. Pour référence, les données hydrostatiques sont tracées en pointillés. Les états de contrainte critique  $C'$  sont indiquées par des flèches.



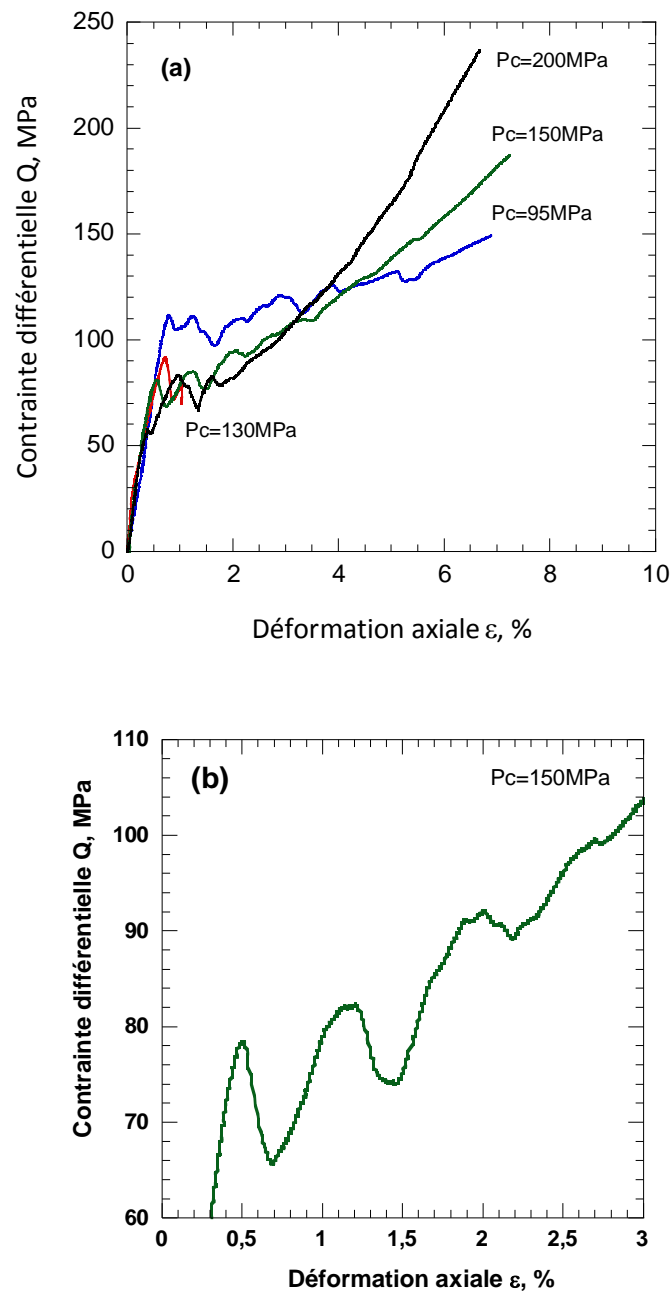
**Figure 1.12.** La contrainte différentielle est tracée en fonction de la déformation axiale pour les expériences réalisées à  $P_c = 25$  et 50 MPa. À ces pressions de confinement, les échantillons ont été fracturés et des bandes de cisaillement sont observées.

### 1.4.3.2. Régime Ductile

Pour des pressions de confinement dans une gamme de 95 à 200 MPa, les courbes de contrainte-déformation sont caractérisées par des attributs ductiles. Ainsi, la figure (1.13) montre que le comportement de ce basalte poreux, pour cette gamme de pression de confinement, est associé à une réduction sensible de la porosité. Dans la première partie du chargement, les données triaxiales coïncident avec les données hydrostatiques (courbe noir), toutefois à des contraintes plus élevées que  $C^*$  les contraintes déviatoriques contribuent de manière significative à la compaction des échantillons. Ce phénomène est appelé «compaction induite par cisaillement" [Wong et al., 1977 ; Menéndez et al., 1996 ; Bésuelle, 2001 ; Vajdova et al., 2010]. La compaction est le résultat de l'effondrement des pores [Charalampidou et al., 2011; Shimada et al., 1989].



**Figure 1.13.** Courbes de la contrainte moyenne effective en fonction de la réduction de la porosité pour des essais triaxiaux à des pressions de confinement compris entre 95 et 200 MPa. Pour référence, les données hydrostatiques sont tracées en pointillés. Les états de contrainte critique  $C^*$  sont indiquées par des flèches.

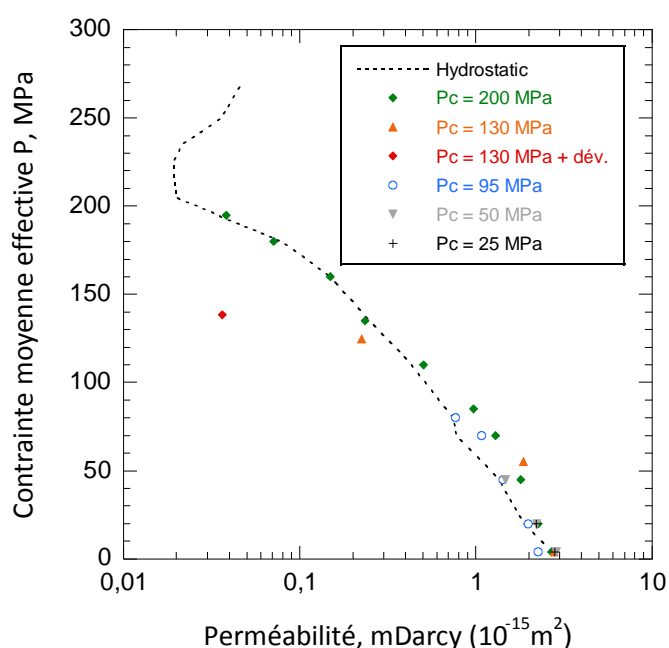


**Figure 1.14.** (a) La contrainte différentielle est tracée par rapport à la déformation axiale pour les essais réalisés à pressions de confinement dans l'intervalle de 95 à 200 MPa. À ces pressions de confinement, les échantillons sont ductiles, mais des sauts de contrainte peuvent être observés, indiquant que des compactions localisées peuvent se produire. (b) Zoom sur les sauts de la contrainte différentielle observés dans l'échantillon déformé à  $P_c = 150$  MPa.

La figure 1.14 représente l'évolution de la déformation axiale en fonction de la contrainte différentielle. Les figures 1.14a et 1.14b montrent également que les courbes

contraintes-déformations ne sont pas lisses et que plusieurs sauts de contraintes peuvent être observés. La figure 1.14b montre un zoom de la courbe contrainte différentielle-déformation axiale de l'expérience réalisée à  $P_c = 150$  MPa, où trois chutes claires de contrainte peuvent être observées. Ces chutes épisodiques de contrainte, semblent indiquer que des phénomènes de compaction localisée, tels que des bandes de compaction peuvent se produire [Klein et al., 2001]. Les expériences réalisées à 95, 150, 200 MPa ont été arrêtées lors d'une déformation axiale de 7 %, tandis que l'expérience réalisée à 130 MPa a été arrêtée juste après la première chute de contrainte, c'est à dire à une déformation axiale de 1,1 %.

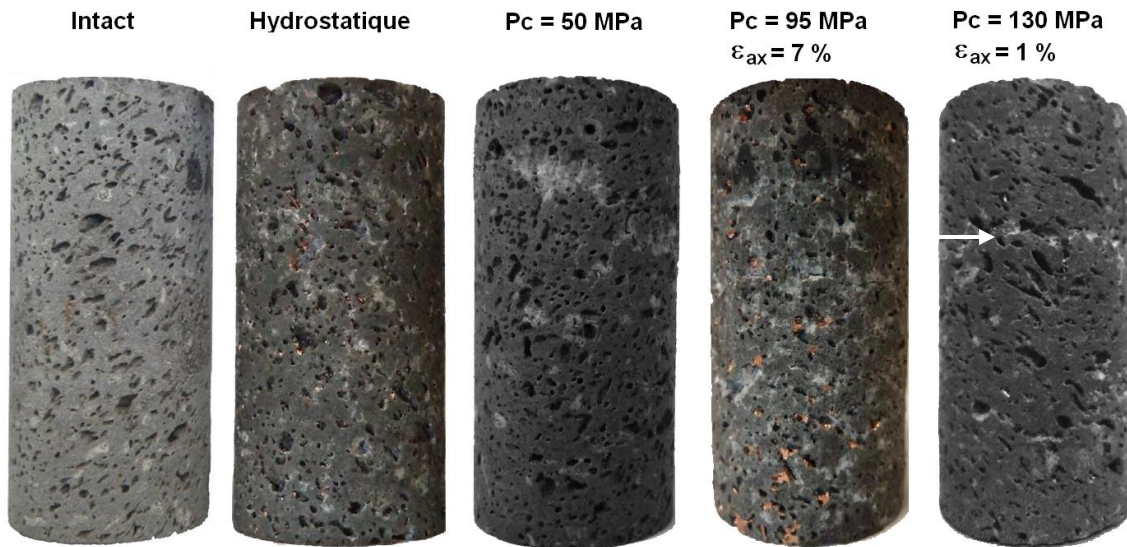
En outre, pour l'expérience réalisée à  $P_c = 130$  MPa, la perméabilité a été mesurée juste avant le chargement déviatorique et juste après la première chute de contrainte à une déformation axiale de 1,1 %. On a obtenu une valeur de  $k = 2,2 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup> à une contrainte différentielle égal à zéro, et  $k = 3,6 \cdot 10^{-17}$  m<sup>2</sup> juste après la première chute de contrainte (figure 1.15).



**Figure 1.15.** Suivi de l'évolution de la perméabilité pendant le chargement hydrostatique au cours des différents essais triaxiaux. Pour l'essai réalisé à une pression de confinement de 130 MPa, la mesure de la perméabilité effectuée juste après la première chute de la contrainte a été aussi tracée dans la figure (losange rouge).

#### 1.4.4. Observations microstructurales

Nous avons effectué des études microstructurales sur un échantillon intact et sur des échantillons déformés par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour préparer les sections MEB, les échantillons ont été coupés parallèlement à l'axe long de l'échantillon et à la contrainte maximale de compression  $\sigma_1$ .

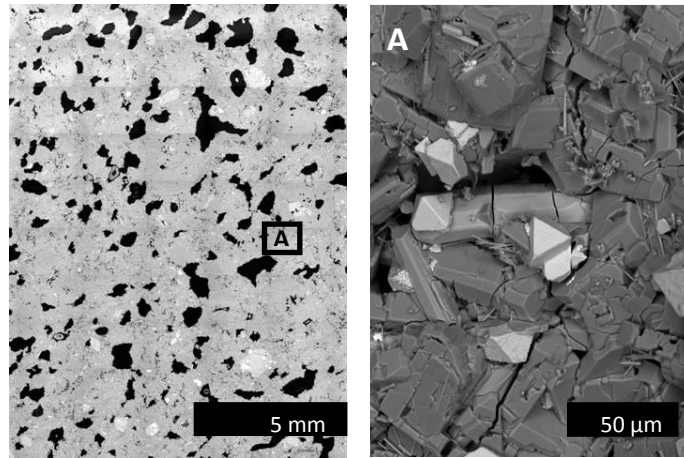


**Figure 1.16.** Photos des quelques échantillons : échantillon intact, échantillon déformé sous charge hydrostatique et des échantillons déformés à différentes pression de confinement, la pression de pore (5 MPa) a été maintenue constante. La photo de l'échantillon déformé à 130 MPa de pression de confinement permet d'observer clairement une bande de compaction macroscopique, indiqué par une flèche.

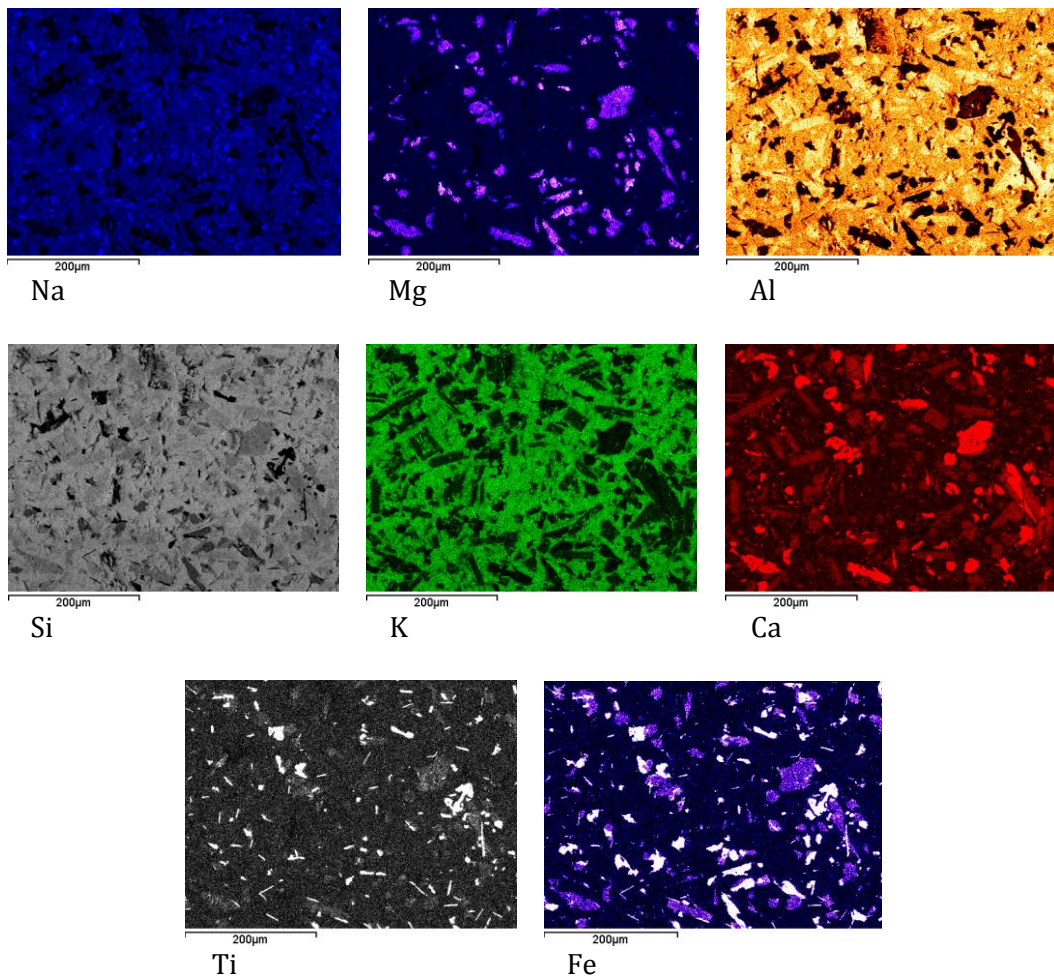
La figure 1.17 est une micrographie MEB d'un échantillon intact. La matrice apparaît en gris et les pores en noir. Il faut noter que le diamètre moyen des pores est de 500  $\mu\text{m}$ , mais le diamètre des pores peut varier de 10 à 900  $\mu\text{m}$ .

Ce basalte présente une structure microlitique contenant des phénocristaux de plagioclase (feldspath potassique) de taille millimétrique, des microlitiques de F-apatite et des microcristaux de Ti-magnétite. Dans la matrice, la taille moyenne des grains est d'environ 50  $\mu\text{m}$ . La composition chimique de la matrice est présentée dans la table 1.1 en pourcentage de poids d'oxydes. La cartographie par éléments chimiques est présentée dans la figure 1.18.





*Figure 1.17. Micrographie MEB d'un échantillon intact, les pores apparaissent en noir.*



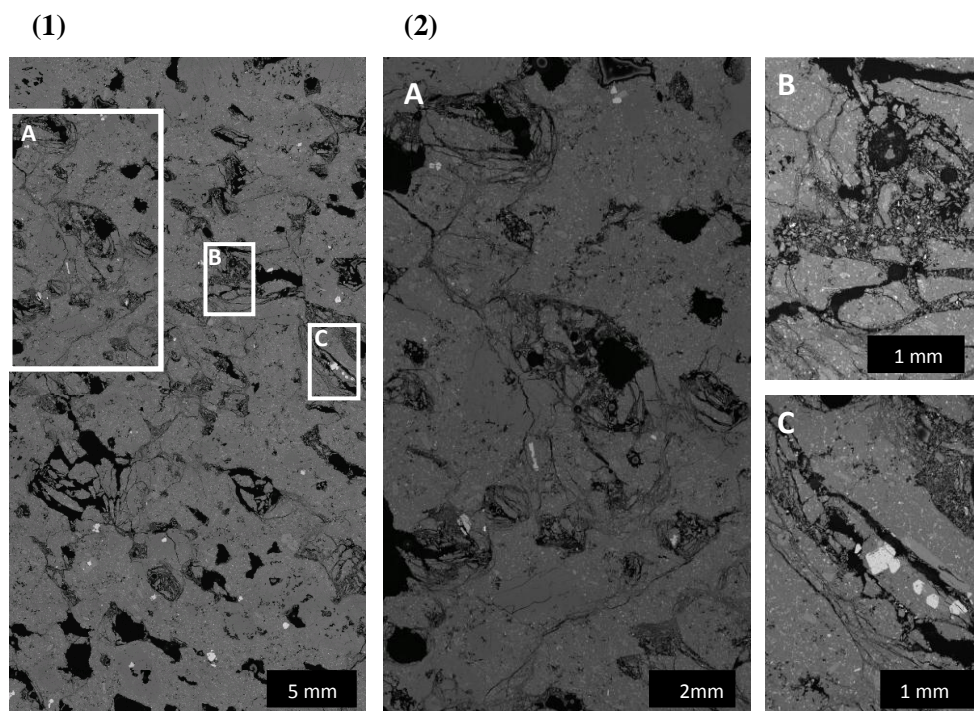
*Figure 1.18. Cartographie par éléments chimiques d'une lame mince au MEB. La nature de chaque élément de la cartographie est spécifiée sous chaque image.*



**Tableau 1.1.** Composition chimique de la matrice microlitique de l'échantillon intact. Les données sont exprimées en pourcentage du poids de l'oxyde.

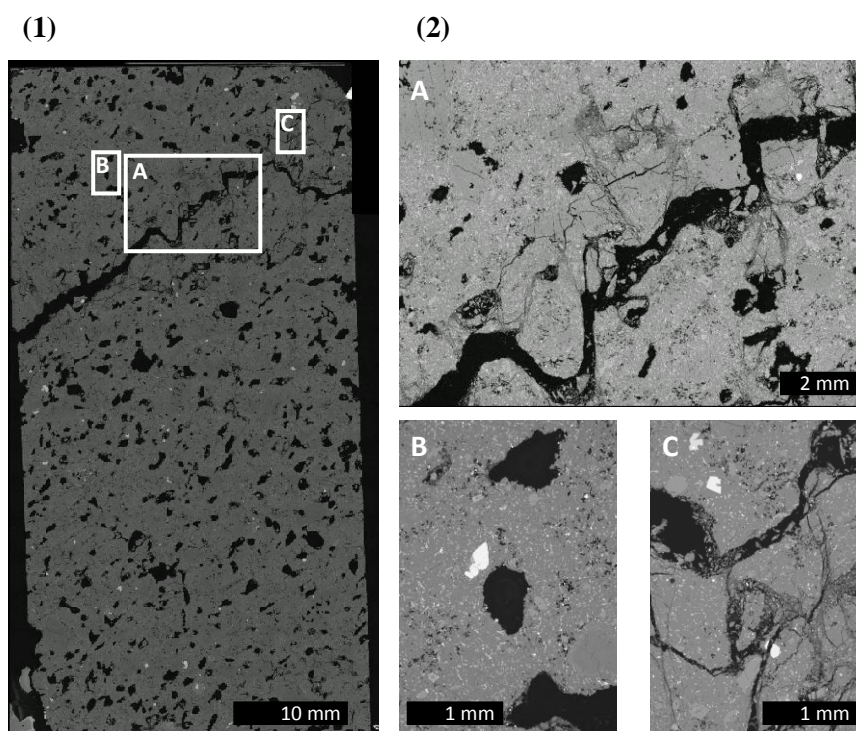
Na <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Si <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	Ti <sub>2</sub> O (%)	FeO (%)
5,33	1,85	17,63	58,67	5,65	5,07	1,53	4,28

La figure 1.19 est une micrographie MEB de l'échantillon soumis à la compression hydrostatique. L'endommagement dans cet échantillon est principalement associé à l'effondrement des pores, et des pores à différents stades d'effondrement peuvent être observés tout au long de l'échantillon. Des fragments remplissent partiellement l'espace des pores. Un endommagement intensif est observé autour des surfaces des pores et les figures 1.19-2A et 1.19-2B suggèrent que les fissures sont initiées autour des pores qui agissent comme des concentrateurs de contrainte. En outre, les figure 1.19-2B et 1.19-2C montrent que les fissures initiées autour des pores se propagent pour former un nouveau réseau connecté, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la perméabilité observée pour une pression supérieure à P\*.



**Figure 1.19.** (1) Micrographie MEB de l'échantillon déformé sous compression hydrostatique. (2A, 2B, 2C) Zoom révélant l'effondrement des pores et l'endommagement autour des pores.

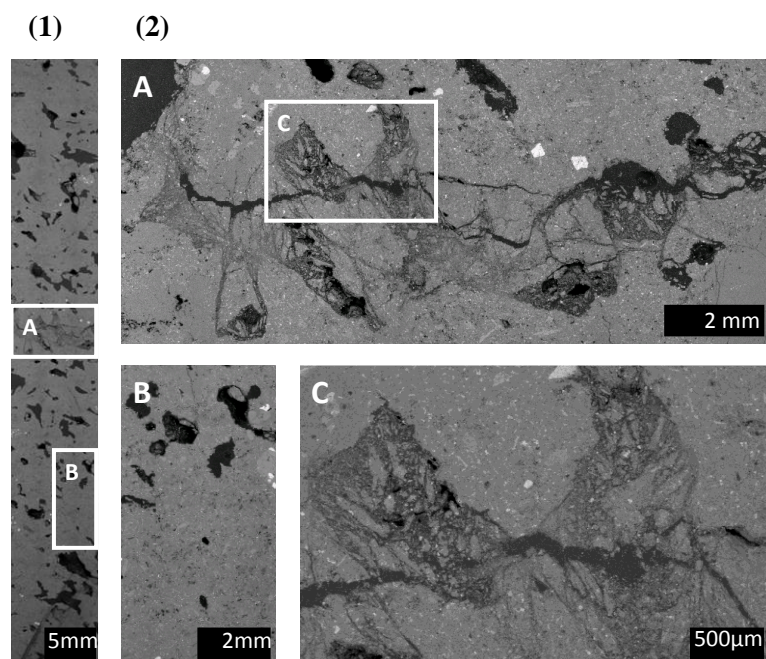
La figure 1.20 est une micrographie de l'échantillon déformé à une pression de confinement de 50 MPa. Une bande de cisaillement, avec un angle d'environ  $45^\circ$ , peut être clairement observée. Les fissures induites par la contrainte se localisent principalement dans la zone de la bande de cisaillement. On n'observe pas la présence de zones de compaction ou de microfissuration dans le reste de l'échantillon. Ces observations sont cohérentes avec les données mécaniques et avec des études précédentes menées sur des basaltes peu poreux [Stanchits et al., 2006].



**Figure 1.20.** (1) Micrographie MEB de l'échantillon déformé à une pression de confinement  $P_c = 50$  MPa. Une bande de cisaillement, avec un angle d'environ  $45^\circ$ , est clairement observée. (2A) Zoom de la bande de cisaillement. (2B) Zoom d'une partie de l'échantillon en dehors de la bande de cisaillement. (2C) Zoom d'une partie de l'échantillon très proche de la bande de cisaillement.

Sur la figure 1.16 on observe une photo de l'échantillon déformé à 130 MPa de pression de confinement. Une bande de compaction clairement visible à l'œil nu est indiquée par une flèche. Pour étudier plus en détail la microstructure, l'échantillon a été coupé en quatre demi-parties égales. La figure 1.21-(1) est une micrographie MEB faite sur la longueur totale de l'échantillon et sur une largeur d'environ 10 mm. Une bande de

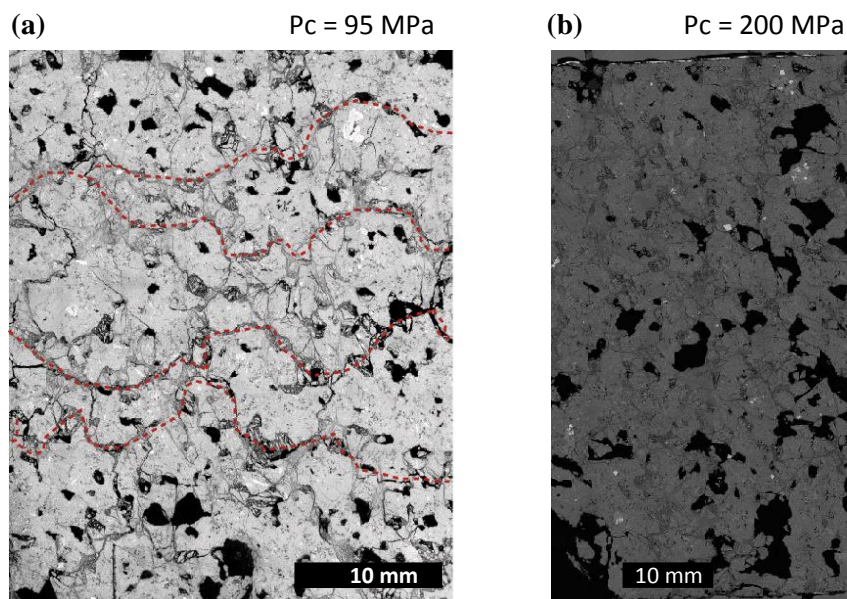
compaction est clairement révélée dans la partie médiane de l'échantillon. La bande de compaction apparaît comme une zone horizontale où les pores sont effondrés. Dans cette bande de longueur de ~10 mm, les fissures sont initiées autour des pores, et les fragments de la matrice remplissent l'espace des pores (voir la figure 1.21-2A, 1.21-2C). En outre, quelques fissures se propagent et fusionnent les unes avec les autres, principalement dans la direction subhorizontale, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe de la contrainte principale de compression. L'épaisseur de la bande est d'environ 2 mm. En dehors de la bande, la microstructure de la roche reste non déformée (figure 1.21-2B).



**Figure 1.21.** (1) Micrographie MEB de l'échantillon déformé à la pression de confinement 130MPa. Une bande de compaction est observée dans la partie médiane de l'échantillon. (2A) Zoom révélant des détails à l'intérieur de la bande de compaction. (2B) Zoom d'une partie de l'échantillon en dehors de la bande de compaction. (2C) Zoom de l'effondrement des pores et de fissures induites dans la bande de compaction.

Pour les autres expériences triaxiales faites à  $P_c = 95, 150$  et  $200$  MPa, la microstructure ne montre pas clairement les bandes de compaction individuelles, mais dans ces expériences, nous avons atteint une déformation axiale de 7 %, et les micrographies MEB montrent que les échantillons sont quasi-totalement compactés (figure 1.22). Ce qui explique probablement pourquoi les bandes de compaction n'apparaissent plus clairement.





*Figure 1.22. (a) Micrographie MEB de l'échantillon déformé à 95 MPa de pression de confinement. (b) Micrographie MEB de l'échantillon déformé à la pression de confinement de 200 MPa.*

## 1.5. Discussion et conclusions

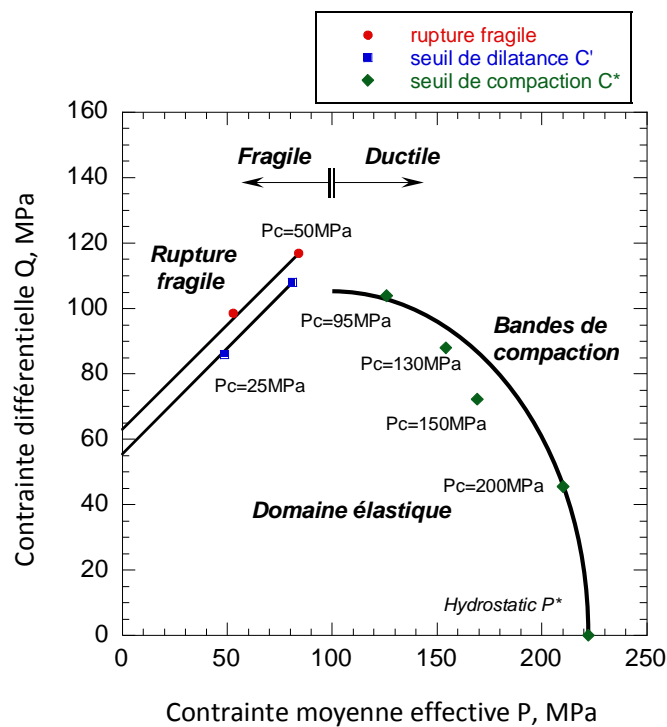
### 1.5.1. Enveloppes pour la résistance fragile et le seuil de la limite élastique

Les états de contrainte, pour la contrainte à rupture, le début de la dilatance  $C'$  et le début de la compaction induite par le cisaillement  $C^*$  sont tracées dans le plan  $(P, Q)$  avec  $P$  (contrainte moyenne effective) en fonction de  $Q$  (contrainte différentielle) dans la figure 1.23. Comme nous ne disposons que de deux points pour la contrainte à rupture dans le domaine fragile ( $P_c = 25$  et  $50$  MPa), l'enveloppe de Mohr-Coulomb reste en quelque sorte incertaine. Cependant, ces deux résultats montrent une dépendance positive avec la pression.

Toutefois, pour les expériences réalisées à  $P_c \geq 95$  MPa, le début de la compaction induite par le cisaillement montre une dépendance négative avec la pression, et les données tracées suivent une forme elliptique [Wong et al., 1997]:

$$\frac{\left(\frac{P}{P^*} - \gamma\right)^2}{(1-\gamma)^2} + \frac{\left(\frac{Q}{P^*}\right)^2}{\delta^2} = 1 \quad (1.9)$$

avec la pression critique d'effondrement des pores  $P^* = 222$  MPa, et des valeurs des paramètres  $\delta = 0,5$  et  $\gamma = 0,29$  correspondant aux données de ce basalte poreux. L'enveloppe a été observée dans les grès [Wong et al., 1997] et dans des carbonates [Vajdova et al., 2004], mais à notre connaissance, c'est la première fois que l'enveloppe complète du domaine élastique est observée dans un basalte.



**Figure 1.23.** Surface de l'enveloppe du domaine élastique pour le basalte poreux des Açores.

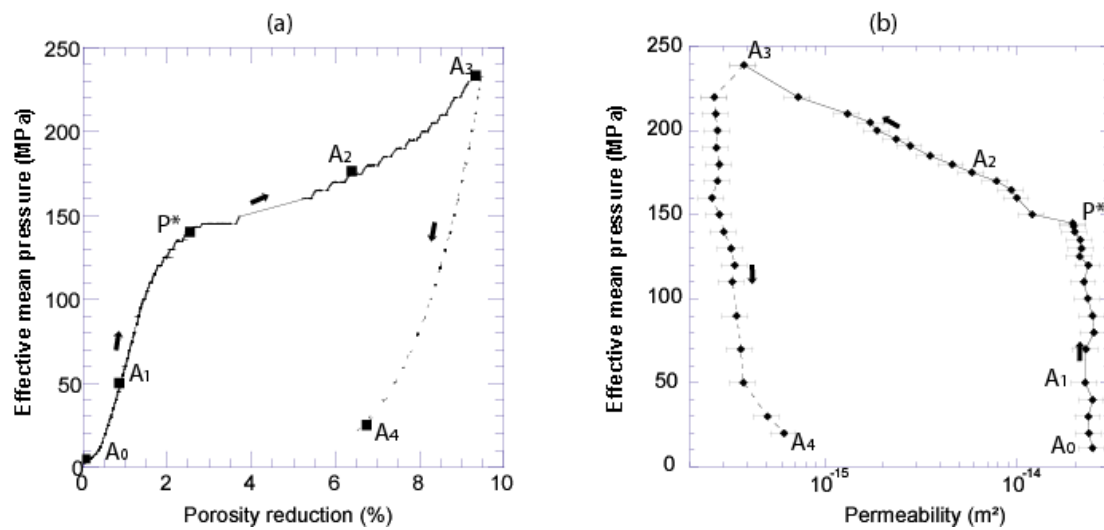
### 1.5.2. Evolution de la perméabilité au cours de la compaction hydrostatique

Les données obtenues lors de la compaction hydrostatique de ce basalte poreux des Açores illustre la relation complexe entre l'évolution de la porosité et l'évolution de la perméabilité. Nos résultats expérimentaux montrent que les fissures, même si elles

représentent moins du 2 % de la porosité totale de 18 %, peuvent contrôler l'évolution de la perméabilité. En effet, la réduction drastique de la perméabilité de plus de deux ordres de grandeur observée lorsque la pression effective augmente jusqu'à  $P^*$  est similaire aux mesures effectuées sous pression dans des basaltes peu poreux d'Etna ou dans le verre fissuré [Morrow et al., 1994 ; Fortin et al., 2011 ; Ougier-Simonin et al., 2011].

Des données précédentes publiées [David et al., 1994] montrent que pour des roches de faible porosité, la perméabilité décroît exponentiellement avec l'augmentation de la pression effective. La sensibilité à la pression est quantifiée à partir d'une pression critique  $P_k$  tel que  $k = k_0 e^{-P/P_k}$ . De la figure 1.10b, on estime  $P_k = 11,7$  MPa. Cette valeur est en accord avec celles rapportées pour un basalte de faible porosité ou un granite [Morrow et al., 1994 ; David et al., 1994 ; Fortin et al., 2011]. Cette haute sensibilité à la pression contraste avec le comportement habituel des roches poreuses et confirme que la perméabilité de ce basalte poreux est contrôlée par les fissures préexistantes. Cela implique que, pour ce basalte poreux, le paramètre clé n'est pas la porosité -contrôlée principalement par la quantité de pores- c'est plutôt la connectivité entre ces pores, qui est contrôlée par les fissures.

Les fissures semblent également contrôler la perméabilité lorsque la pression effective atteint la pression critique  $P^*$ . La pression critique  $P^*$  est le point où l'effondrement des pores a lieu [Zhang et al., 1990] ce qui implique l'initiation de fissures. L'apparition de la fissuration implique qu'une certaine dilatance (très petite) se développe à  $P^*$ . La réduction de la porosité due à l'effondrement des pores est plus grande que la dilatance due à la microfissuration par au moins un ordre de grandeur, de telle sorte que la dilatance n'est pas visible sur la figure 1.10a. Son existence est, cependant, confirmée par les observations microstructurales (figure 1.19) et par l'évolution de la perméabilité laquelle augmente à une pression effective supérieure à  $P^*$ . Cette augmentation de la perméabilité peut être due à l'apparition de fissures, ce qui facilite la connectivité hydraulique de l'échantillon. Cette observation est en contraste avec ce qui est observé dans les grès poreux, où la pression critique  $P^*$  est associée à une décroissance drastique de la perméabilité [Zhu et Wong, 1997 ; Fortin et al., 2005] (figure 1.24.).



*Figure 1.24. Données mécaniques et évolution de la perméabilité durant le chargement hydrostatique d'un grès vosgien avec une porosité initiale de 25%. [Fortin et al., 2005].*

### 1.5.3. Les bandes de compaction dans un basalte et la comparaison avec les observations faites dans un grès poreux

Des bandes de compaction sont observées dans ce basalte poreux pour des pressions de confinement  $P_c \geq 95$  MPa. Ces structures ont été observées dans les grès poreux, mais il semble y avoir des différences importantes. Tout d'abord, les bandes de compaction ont été observées seulement dans le grès caractérisé par une porosité  $> 24\%$  [Baud et al. 2004]. Dans ce basalte, la porosité est de seulement  $18\%$ , et les bandes de compaction apparaissent à une pression de confinement relativement faible. Un autre paramètre qui peut être pris en compte est le rapport entre la taille des grains et la taille des pores [Adelinet et al. soumis]. En effet, pour ce basalte, la taille des grains est  $\sim 50 \mu\text{m}$  (matrice microlitique) et le diamètre moyen des pores est  $\sim 500 \mu\text{m}$ , conduisant à un ratio d'environ 1:10, alors qu'il peut atteindre dans les grès jusqu'à 10:1. Ce rapport peut sans doute jouer un rôle dans les valeurs de seuil de contrainte critique nécessaire pour former des bandes de compaction.

En outre, dans les grès, les bandes de compaction apparaissent comme une zone de broyage de grains et d'effondrement des pores [Baud et al., 2004 ; Stanchits et al., 2009]. Dans le basalte, une bande de compaction semble être principalement le résultat de

l'effondrement des pores. Les fissures semblent coalescer d'abord autour de la circonférence de pore, et ensuite les fragments remplissent l'espace des pores. Une bande de compaction dans le basalte apparaît suite à l'effondrement de plusieurs pores alignés dans une direction perpendiculaire à l'axe de compression principale. Sa structure est plus proche des bandes de compaction, observées dans un matériau poreux comme des nids d'abeilles [Papka et Kyriakides, 1998] qu'à des bandes de compaction observées dans les grès. À nouveau, la différence dans le rapport entre la taille des grains et la taille des pores peut expliquer cette différence.





# Propriétés physiques des Basaltes des Iles Galápagos – Etude de laboratoire

---

---

## Résumé

La compréhension des propriétés physiques des roches est essentielle pour l'interprétation de données *in situ*. Plus précisément, nous étudierons dans ce chapitre le basalte des Galápagos et nous nous intéresserons en particulier aux propriétés de transport (perméabilité, conductivité électrique) et vitesses des ondes élastiques, ainsi qu'aux corrélations entre ces propriétés physiques. Le but ultime de cette étude de laboratoire étant d'obtenir des informations pour aider à l'interprétation des diverses données recueillies sur le terrain dans le cadre du programme GIIWS (Galápagos Islands Integrated Water Study).

La quantification des propriétés physiques de deux types de basaltes des Galápagos (lave peu poreuse en base de coulée et lave plus poreuse située au sommet de coulée) a été effectuée à pression et température ambiante. En outre, dans le but d'étudier l'effet de la fissuration sur les propriétés physiques, les échantillons ont été soumis à des traitements thermiques. Enfin pour étudier la réponse de la roche aux conditions de pression auxquelles elle est soumise en profondeur, des mesures de vitesses des ondes avec la pression ont été acquises.

Les résultats obtenus et l'utilisation de modèles théoriques ou empiriques ont permis de quantifier la densité de fissures initiale et celle induites par les chocs thermiques ainsi que le facteur de forme de celles-ci. L'ensemble des propriétés physiques ont permis de mieux comprendre le rôle du réseau poreux de la roche sur les propriétés physiques.

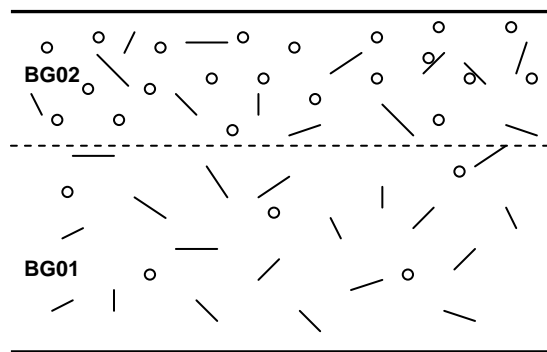


## 2.1. Introduction

### 2.1.1. Contexte géologique

A l'échelle de la coulée de lave, la gamme de porosité des basaltes est importante de 1 à 25 %. Cette variation de la porosité est expliquée par les processus de libération du gaz et la formation de vésicules individuelles lors du refroidissement de la roche. Il a été rapporté par les travaux de Franzson et al. [2001] sur des observations en Islande, que l'on pouvait trouver deux grandes familles de basaltes au sein d'une même coulée (Figure 2.1) : en bas de coulée on trouvera des basaltes francs (peu poreux) mais qui peuvent être fissurés par le choc thermique qu'ils subissent pendant le refroidissement de lave ; alors qu'en haut de coulée, on trouve des basaltes qui contiennent beaucoup de bulles de gaz qui ont été piégées pendant leur refroidissement.

Quels sont les propriétés physiques de ces deux familles de basaltes (perméabilité, résistivité, vitesses des ondes) ? Pour répondre à cette question nous avons fait des mesures à partir de deux blocs de basalte, le premier BG01, typique de basalte dit de bas de coulée, et le second bloc BG02, typique du haut de coulée.



*Figure 2.1. Schéma de l'emplacement des échantillons BG01 et BG02 dans les laves basaltiques des Galápagos.*

Ces blocs ont été prélevés sur l'île de Santa Cruz, Galápagos (Equateur), lors d'une mission de terrain (chapitre 3). Les blocs ont été récupérés dans une carrière temporaire, où des travaux de génie civil avaient été réalisés (installation de fosses septiques creusées à l'explosif notamment).

### 2.1.2. Propriétés physiques des roches, rappel

On présente dans cette section, les définitions des propriétés physiques quantifiées dans cette étude, telles que la porosité, qui a une grande incidence sur l'ensemble des autres propriétés physiques ; la perméabilité, les propriétés électriques et les propriétés acoustiques.

La roche est un milieu poreux constitué de deux domaines : la matrice solide (matière minérale) et son complément, le volume poreux (vides), qui peut être occupé par un fluide. La **porosité** est le rapport du volume des vides au volume total. Si  $V_t$  est le volume total de l'échantillon,  $V_p$  le volume de vides et  $V_s$  le volume réel de la phase solide, le pourcentage de porosité ( $\phi$ ) est donné par la relation suivante :

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \times 100 = \frac{V_t - V_s}{V_t} \times 100 \quad (2.1)$$

On supposant une inclusion de forme elliptique, on définit le rapport de forme comme le rapport entre le petit diamètre et le grand diamètre de l'ellipse. On peut distinguer deux types de vides. Les vides de type *pore* dont le coefficient de forme est entre  $10^{-1}$  et 1 et les vides de type *fissure*, dont le coefficient de forme est entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$ , et dont l'épaisseur est négligeable. Dans les basaltes poreux, le volume de *pores* est prépondérant dans le volume des vides, et la porosité de *fissures* ne représente jamais plus de 1 ou 2 % de la porosité totale [Berest, 2000, Adelinet et al., 2011, Fortin et al., 2011].

La **perméabilité** caractérise la capacité d'une roche à laisser circuler et traverser des fluides sous l'effet d'un gradient de charge. La perméabilité dépend de la nature de la roche, elle est déterminée par la géométrie du réseau poreux et par sa connectivité.

A l'échelle macroscopique (dans le massif rocheux), l'écoulement du fluide est décrit par la loi de Darcy. Cette loi ne s'applique que pour un régime d'écoulement laminaire, par opposition au régime d'écoulement turbulent : lorsque la vitesse du fluide devient grande, les forces d'inertie ne sont plus négligeables devant les forces de viscosité [Bérest, 2000]. L'unité de perméabilité dans le système international est le  $m^2$ . Il est également courant d'utiliser le Darcy ( $1 \text{ darcy} = 0,9869 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ) ou le m/s ( $1 \text{ darcy} = 10^{-5} \text{ m/s}$ ).

L'étude des **propriétés acoustiques** (i.e. les vitesses de propagation des ondes ultrasoniques de compression  $V_p$  et de cisaillement  $V_s$ ) dans la roche à l'état sec et saturé permet d'évaluer ses propriétés élastiques (module d'incompressibilité  $K$  et module de cisaillement  $G$ ).

Dans le cas des roches isotropes, les relations entre modules élastiques et vitesse des ondes sont les suivantes, où  $\rho$  est la densité du milieu :

$$V_p = \sqrt{\frac{K + 4/3G}{\rho}} \quad (2.2)$$

$$V_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.3)$$

Les propriétés acoustiques sont sensibles à la structuration interne de la roche mais aussi à la présence d'eau dans le réseau poreux et à l'état de saturation de la roche.

Les **propriétés électriques** caractérisent la propriété de la roche à laisser passer le courant électrique (conductivité électrique) ou à l'inverse, son degré d'opposition au passage de courant électrique (résistivité électrique). Les roches étant des milieux poreux constitués d'une matrice considérée comme isolante et d'un volume poreux (pores et fissures), deux mécanismes principaux de conduction électrique se produisent : une conduction dans le milieu poreux de type électrolytique (du fluide interstitiel) et une conduction « surfacique » à l'interface entre minéraux et électrolyte [Belghoul, 2007 ; Kristinsdóttir et al., 2010]. La possibilité de conduction à travers les grains de roche est exclue en raison de la faible conductivité des échantillons secs [Kristinsdóttir et al, 2010]. En première approximation, les deux mécanismes de conduction électrique agissent en parallèle selon l'équation (modifiée) de Waxman et Smits [1968] de Rink et Schopper [1976]:

$$\sigma_r = \frac{1}{F} \sigma_f + \sigma_s \quad (2.4)$$

où  $\sigma_r$  est la conductivité de la roche saturée,  $F$  est le facteur de formation,  $\sigma_f$  est la conductivité du fluide de pore, et  $\sigma_s$  est la conductivité à la interface entre minéraux et fluide de pore.

A partir des mesures de la conductivité électrique et des modèles théoriques ou empiriques, on peut déterminer certains paramètres: le facteur de formation ( $F$ ), la conductivité de surface ( $\sigma_s$ ), le facteur de cimentation ( $m$ ) et la tortuosité ( $\tau$ ). Le facteur de formation permet de décrire la topologie du réseau poreux, tandis que la conductivité de surface caractérise l'état de surface des pores (i.e. l'état d'altération de la roche). La tortuosité électrique et le facteur de cimentation sont extraits des deux premiers paramètres et apportent de nouvelles informations sur la géométrie et la structure du réseau poreux de la roche [Belghoul, 2007].

Archie [1942] a relié le facteur de formation à la porosité par l'équation 2.5 (loi empirique d'Archie). Winsauer and McCardell [1953] ont développé une relation plus générale entre le facteur de formation et la porosité (équation 2.6).

$$F = \phi^{-m} \quad (2.5)$$

$$F = a\phi^{-m} \quad (2.6)$$

$$F = \frac{\tau}{\phi} \quad (2.7)$$

où  $\phi$  est la porosité,  $m$  est le facteur de cimentation,  $a$  est une constante et  $\tau$  est la tortuosité.

Les facteurs influençant  $m$  sont la géométrie des pores, et la composition minérale. La constante ( $a$ ) est associée au milieu et sa valeur, dans de nombreux cas, est communément admise égale à l'unité ( $a = 1$ ) [Khalil et Monterio, 2009]. La tortuosité  $\tau$  est inversement corrélée à la probabilité d'interconnexion entre les fissures ou les pores.

## 2.2. Méthodes et techniques expérimentales

### 2.2.1. Préparation des échantillons

Les mesures des propriétés physiques sur ces échantillons cylindriques peuvent être considérées « non destructives » (i.e. les échantillons peuvent être réutilisés) sauf pour la mesure de la porosimétrie au mercure. La porosimétrie au mercure a été mesurée sur deux mini-carottes de basalte de 25 mm de diamètre et de 20 mm de longueur issues des blocs BG01 et BG02. Les mesures de toutes les autres propriétés physiques ont été effectuées sur des échantillons de 25 mm de diamètre et 22 mm de longueur pour un total de 6 échantillons : 3 de ceux-ci correspondent au bloc BG01 et les 3 autres échantillons au bloc BG02. La préparation de ces échantillons a été faite suivant la technique de Louis et al. [2003] qui consiste au forage de trois échantillons cylindriques mutuellement orthogonaux (i.e. en prenant les axes référentiels X, Y et Z) à partir de chaque bloc. Les surfaces de chaque échantillon ont été rectifiées et polies pour obtenir le parallélisme requis et la longueur appropriée.

En plus, dans le but d'étudier l'influence des microfissures d'origine thermique, les mêmes échantillons ont été soumis à des traitements thermiques. Pour cela, ils ont été chauffés à des températures de 335 °C puis de 900 °C avec une rampe de 1 °C/min à l'aide d'un four, puis on les a laissé refroidir avec la même rampe de 1 °C/min jusqu'à atteindre la température ambiante.

### 2.2.2. Porosité

La porosité a été mesurée par la *méthode de l'intrusion du mercure* et par la *porosimétrie à l'eau* (technique de la triple pesée). Les mesures par **porosimétrie au mercure** sont réalisées au moyen d'un porosimètre de désignation commerciale AutoPore IV micromeritics® disponible à l'université de Cergy Pontoise (figure 2.2).

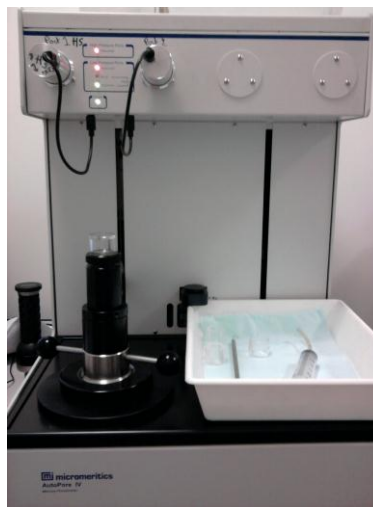
Expérimentalement, l'échantillon est placé dans une cellule de volume connu dans lequel un vide grossier est réalisé pendant quelques minutes afin d'effectuer un dégazage sommaire. Ensuite, du mercure est introduit avec une mesure précise du volume de celui-ci. Pour une pression de mercure faible, proche de la pression atmosphérique, le volume



apparent de l'échantillon introduit peut *a priori* être déterminé, ce qui donne accès à une estimation de la masse volumique apparente. Puis, une pression  $P_{Hg}$  est appliquée au mercure de façon incrémentale. Du mercure pénètre dans les pores ; le palier de pression est jugé achevé lorsque le volume injecté n'évolue plus (l'équilibre hydrostatique est supposé atteint), la pression est alors augmentée pour atteindre l'incrément suivant.

Le volume de mercure pénétré cumulé dans les pores  $V_{Hg}$  est mesuré pour chaque palier de pression  $P_{Hg}$ , ce qui fournit sur l'intégralité de la gamme de pression, la courbe d'intrusion  $V_{Hg} = V_{Hg}(P_{Hg})$ . Une démarche identique est menée lors de la décroissance de la pression en phase d'extrusion.

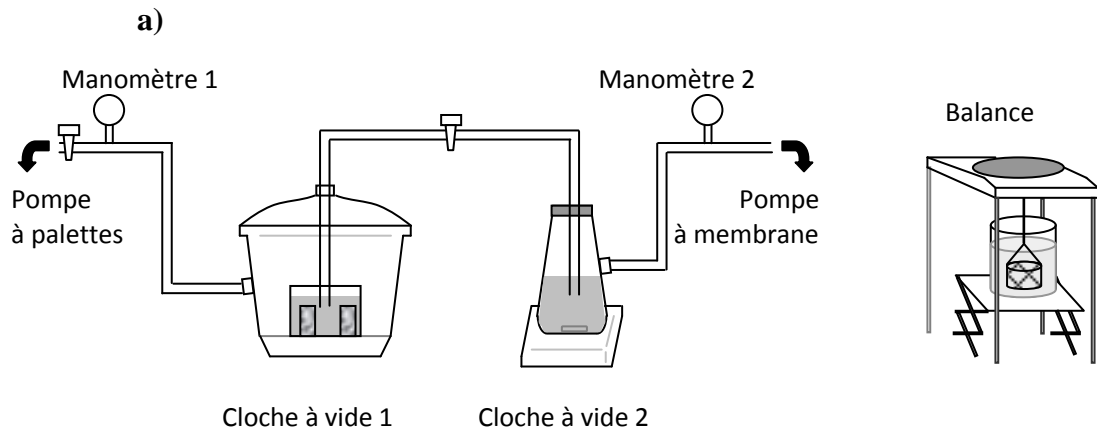
Afin d'identifier la totalité de la porosité connectée, il est nécessaire que ces pores soient exempts d'eau liquide. Dans ce but, les échantillons passent à l'étuve (à 60°), au préalable pour être séchés.



**Figure 2.2.** Photo du porosimètre au mercure AutoPore IV.

Une autre méthode pour mesurer la porosité des basaltes des Galápagos a été la **porosimétrie à l'eau**. Le principe de cette technique est simple : l'échantillon dont on veut connaître le volume poreux est pesé une première fois alors qu'il est sec (passage préalable à l'étuve) puis il est pesé à nouveau lorsque tous les vides sont sensés être remplis d'eau. La densité de l'eau étant connue, la différence de masse donne le volume d'eau, égal au volume poreux si la totalité de la porosité est envahie par l'eau. Afin d'assurer le remplissage total, l'imbibition des échantillons a lieu sous vide : dans un premier temps les

pores sont vidés de l'air qu'ils contiennent dans une enceinte sous vide, puis de l'eau dégazée est introduite progressivement.



b)



**Figure 2.3.** a) Schéma du dispositif expérimental de mesure de la porosimétrie à l'eau.  
b) Photo du dispositif expérimental.

Pour le poids à sec, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 60 °C pendant 12 heures. Ensuite, les échantillons sont placés dans une cloche à vide où ils sont soumis au vide, entretenu par une pompe à palettes. Dans une seconde cloche à vide, de l'eau distillée est dégazée à l'aide d'une pompe à membranes. Après environ deux heures de dégazage, les deux cloches sont reliées afin que les éprouvettes puissent être progressivement imbibées par l'eau ; les échantillons sont laissés en saturation pendant 12 heures. Ultérieurement, le poids de l'échantillon saturé et immergé est mesuré et la valeur de la porosité  $\phi$  de l'échantillon est ensuite obtenue par la méthode de la triple pesée, qui s'exprime par :

$$\phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{im}} \times 100 \quad (2.8)$$

où  $m_{sat}$  est la masse de l'échantillon saturé en fluide,  $m_{sec}$  est la masse de l'échantillon sec et  $m_{im}$  est la masse de l'échantillon immergé dans le fluide saturant.

L'erreur dans la porosité par la méthode de triple pesée peut provenir de la précision de la balance, de la précision de la longueur de l'échantillon et de la mesure de la masse saturée (par exemple la perte du fluide qui se trouve dans les macropores). Cette erreur sur la porosité est estimée à environ 1 %.

### 2.2.3. Propriétés acoustiques

Les vitesses d'ondes de compression (axiales et radiales) et les vitesses d'ondes de cisaillement des échantillons secs et saturés ont été mesurées à la température du laboratoire (~20 °C) et à pression atmosphérique. Le système de mesure, disponible à l'Université de Cergy, se compose d'un générateur, de deux paires de transducteurs piézo-électriques (chacun pouvant se comporter comme un émetteur et comme un récepteur), d'un oscilloscope et d'un amplificateur (figure 2.4).

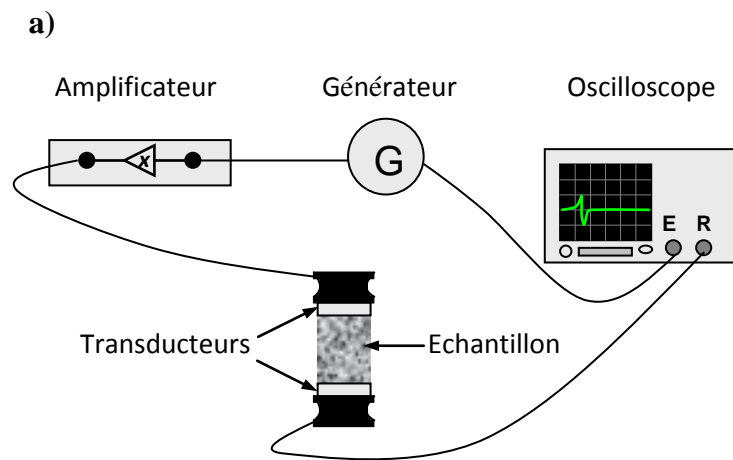
Un pulse est envoyé par le système électrique dans le transducteur. Le signal électrique est alors transformé en signal acoustique. Ce signal acoustique traverse l'échantillon et est reçu par le transducteur récepteur qui le transforme en signal électrique mesurable sur l'oscilloscope. La fréquence propre des capteurs acoustiques est de 1 MHz et la longueur d'onde  $\lambda$  de quelques millimètres. Le temps d'arrivée d'une onde P se repère sur l'oscilloscope en pointant le moment exact où on estime que le début de l'onde apparait. Dans le cas d'une onde S, l'arrivée est plus difficile à pointer car le signal est «noyé» dans les arrivées des ondes de réfraction et de réflexion des ondes P [Bourbié et al., 1986].

La vitesse est calculée à partir de la formule suivante :

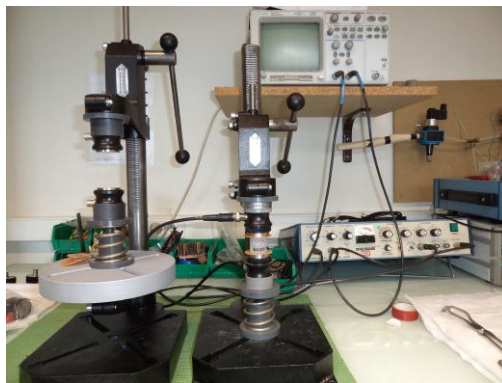
$$V_p \text{ ou } V_s = \frac{d}{t} \quad (2.9)$$

avec  $d$  : la longueur (ou le diamètre) de l'échantillon,  $t$  : le temps de parcours de l'onde observé sur l'oscilloscope.

Tenant compte de l'erreur des mesures sur le temps de trajet des ondes sur l'oscilloscope (qui dépend de la qualité des signaux) et de l'erreur sur la longueur de l'échantillon, l'erreur-type pour les mesures sur des échantillons secs est  $\sim 0.7\%$ . Pour les échantillons saturés l'erreur-type est plus élevé ( $\sim 1\%$ ) en raison de la possible perte du fluide, même si pour minimiser celle-ci on a placé les échantillons dans une jaquette en caoutchouc.



b)



**Figure 2.4.** a) Schéma du dispositif expérimental de mesure des vitesses des ondes acoustiques. b) Photo du dispositif expérimental.

Les mesures de l'**anisotropie** de la vitesse des ondes P ont été effectuées le long des diamètres avec un écartement angulaire constant. Pour cette étude, on a mesuré le temps de propagation des ondes acoustiques de l'émetteur vers le récepteur à travers quatre diamètres différents avec un décalage angulaire de  $45^\circ$  entre chaque mesure. Ainsi, en faisant tourner l'échantillon autour de  $360^\circ$ , on obtient 8 mesures qui sont symétriques par rapport à  $180^\circ$ , ce qui donne un total de 4 mesures indépendantes par échantillon. Au total, 12 mesures sont disponibles pour chaque bloc.

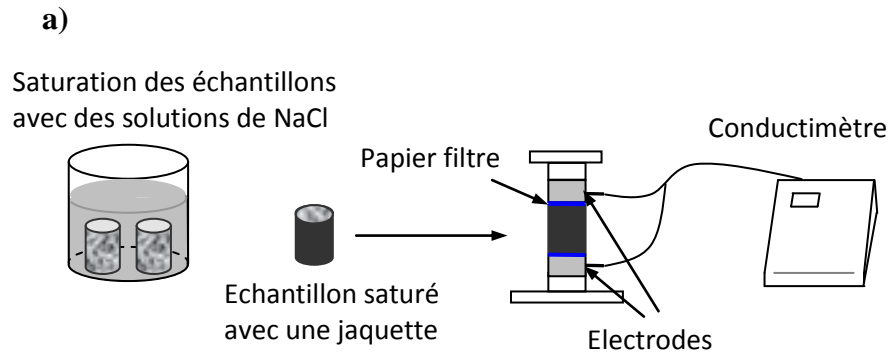
#### **2.2.4. Propriétés électriques**

Les mesures de la conductivité électrique ont été faites à pression atmosphérique et automatiquement corrigées des variations de température. Ces mesures ont été effectuées le long de l'axe des échantillons qui sont saturés successivement avec différentes solutions : de l'eau distillée et des solutions avec différentes concentrations de chlorure de sodium (NaCl) pour obtenir les salinités désirées ce qui donne des conductivités du fluide variant de 0,034 à 83,8 mS/cm. On peut remarquer que cette gamme de conductivités du fluide inclut les valeurs de la conductivité électrique de l'eau de mer ( $\sim 56$  mS/cm).

Tout d'abord, les échantillons ont été saturés avec la solution désirée suivant le même processus de saturation que pour la porosimétrie à l'eau. Une jaquette en caoutchouc a été placée autour des surfaces cylindriques des échantillons afin d'éviter la désaturation au cours des mesures. Pour assurer une bonne conduction, chaque extrémité de l'échantillon est recouverte d'un disque de papier filtre du même diamètre que l'échantillon imprégné de la solution saturante.

Puis, la conductivité a été mesurée par la fixation d'une électrode d'acier inoxydable à chaque extrémité des échantillons cylindriques. Ces mesures ont été effectuées avec un conductimètre Radiometer CDM 210 (figure 2.5).

Le facteur de formation et la conductivité des surfaces internes peuvent être calculés par régression linéaire à partir de la représentation graphique de la conductivité électrique de la roche saturée en fonction de la conductivité électrique du fluide, en suivant la méthodologie donnée par David et al. [1993] à partir de l'équation 2.4.



b)



**Figure 2.5.** a) Schéma du dispositif expérimental de mesure de la conductivité électrique.  
b) Photo du dispositif expérimental.

### 2.2.5. Perméabilité

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un perméamètre de désignation commerciale Poroperm Vinci technologies, qui mesure la perméabilité au gaz à l'état d'équilibre et à température ambiante (figure 2.6). Le fluide de pore utilisé a été de l'azote gazeux. Cet appareil est composé d'une cellule, dans laquelle on place l'éprouvette à analyser. Cette éprouvette est préalablement séchée dans une étuve à 60 °C. On applique une pression de confinement latérale constante ( $P_{conf}$ ) de 392 psi (2,7 MPa), de sorte que le fluide injecté ne circule pas entre les parois de la cellule et de l'échantillon, elle reste toujours supérieure à la pression du fluide,  $P_f$ . La pression de pore en aval  $P_2$  reste égale à la pression atmosphérique pendant toute l'expérience. Uniquement la pression de pore en amont a été augmentée par paliers. On réalise cinq mesures en série par échantillon avec différentes pression de fluide en amont ( $P_1 = 10, 20, 30, 40$  et 50 psi).



**Figure 2.6.** Photo du perméamètre Poroperm.

L'expression pour déterminer la perméabilité d'un milieu poreux au gaz est de forme différente de celle qui est utilisée pour un milieu poreux au liquide. En effet, le gaz est compressible. Ainsi, lorsqu'un flux de gaz traverse un échantillon, sa pression diminue, le gaz se détend et donc sa vitesse augmente.

Une perméabilité « apparente »  $k_a$  est déterminée à partir des données des flux volumiques obtenues expérimentalement, en utilisant une équation modifiée de la loi de Darcy :

$$k_a = \frac{Q \mu L P_2}{A \Delta P P_m} \quad (2.10)$$

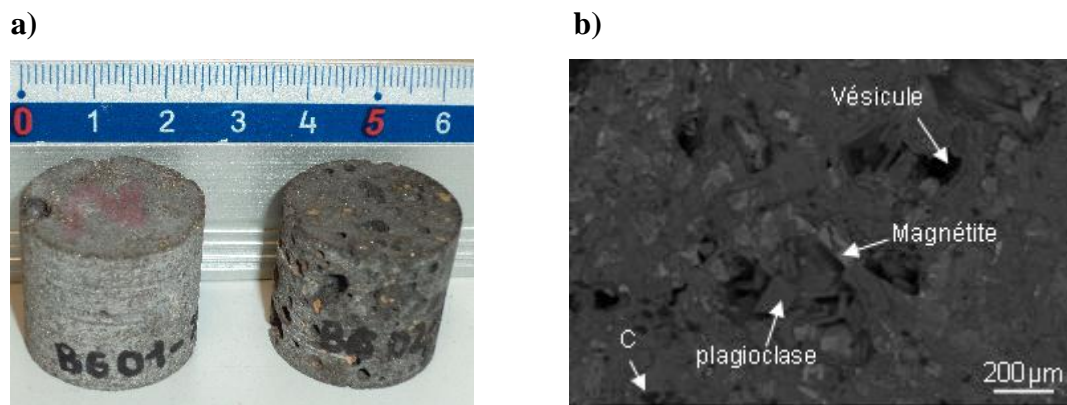
avec  $k_a$  : perméabilité apparente au gaz,  $\mu$  : viscosité du gaz,  $L$  : longueur de l'échantillon,  $Q$  : débit de gaz,  $A$  : surface de la section transversale de l'échantillon cylindrique,  $\Delta P$  : la pression différentielle ( $P_1 - P_2$ ),  $P_1$  et  $P_2$  : pressions absolues en amont et en aval, respectivement,  $P_m$  : la pression moyenne  $P_m = \frac{P_1 + P_2}{2}$ .

Les résultats sont corrigés de l'effet Klinkenberg, observé pour les perméabilités au gaz qui est du à un effet de rapport du libre parcours moyen des molécules de gaz et le rayon moyen des pores [Tanikawa et Shimamoto, 2006].

## 2.3. Résultats

### 2.3.1. Description des échantillons

Les deux types de basaltes, objets de cette étude expérimentale, présentent une structure microlithique et la même composition minéralogique. Des observations microstructurales permettent d'observer des plagioclases (nombreux cristaux allongés et de petite taille), de l'olivine, de la magnétite avec des traces de titane, dans une matrice microcristalline et la présence de cavités sous la forme de vésicules formées par des bulles de gaz piégées lors du refroidissement de la roche (figure 2.7). La différence entre le basalte BG01 et le basalte BG02 est la taille de ces cavités.



*Figure 2.7. a) Photos des échantillons BG01 et BG02, b) Microstructure du basalte des Galápagos (échantillon BG01).*

### 2.3.2. Porosité

#### 2.3.2.1. Porosité des échantillons sans traitement thermique

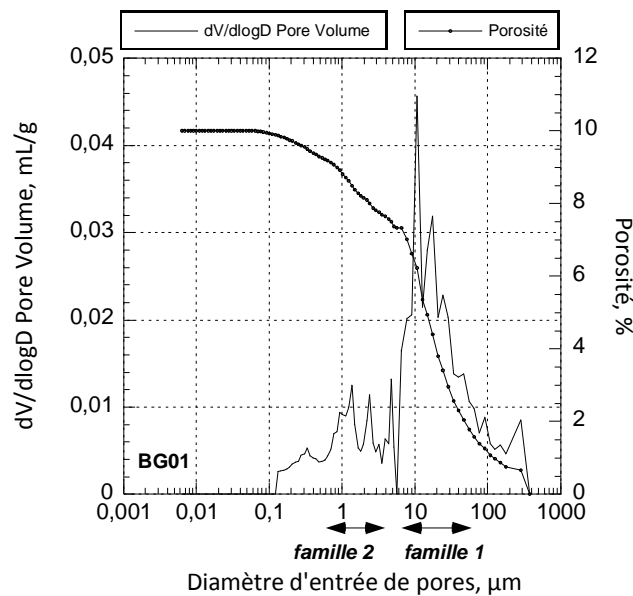
La méthode de la porosimétrie par intrusion de mercure a permis d'obtenir des données sur la porosité connectée (figure 2.8 et figure 2.9) et le diamètre moyen d'accès des pores (tableau 2.1). Il est important de noter que la porosimétrie au mercure ne permet pas d'accéder aux pores ayant un diamètre plus grand que 360 μm, cette technique peut donc sous-estimer la porosité. Ces données ont été complétées par des mesures obtenues par la méthode de triple pesée (tableau 2.2). Pour le basalte BG01, les mêmes valeurs de porosité connectée (10 %) ont été obtenues par les deux méthodes. Par contre pour le



basalte BG02, la porosité mercure indique une porosité de 11,6 %, valeur sous-estimée, car la méthode par triple pesée indique une valeur de 23 % (tableau 2.2).

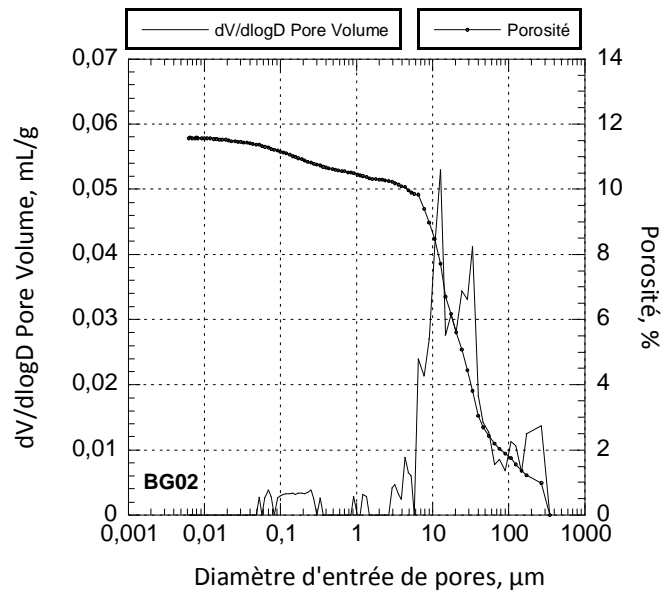
**Tableau 2.1.** Données obtenues à partir de la méthode de porosimétrie au mercure.

Echantillon	Porosité (%)	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )
BG01	10	12,66
BG02	11,57	14,93



**Figure 2.8.** Porosité au mercure, Basalte des Galápagos BG01.

Sur la figure 2.8 on peut observer deux familles de pores pour le basalte BG01, comme a été observé pour le basalte poreux d'Islande étudié par Adelinet et al. [2011]. On observe bien que ce basalte contient des fissures (taille d'entrée de pore inférieure à 1 micron), et des pores plus ou moins équants.



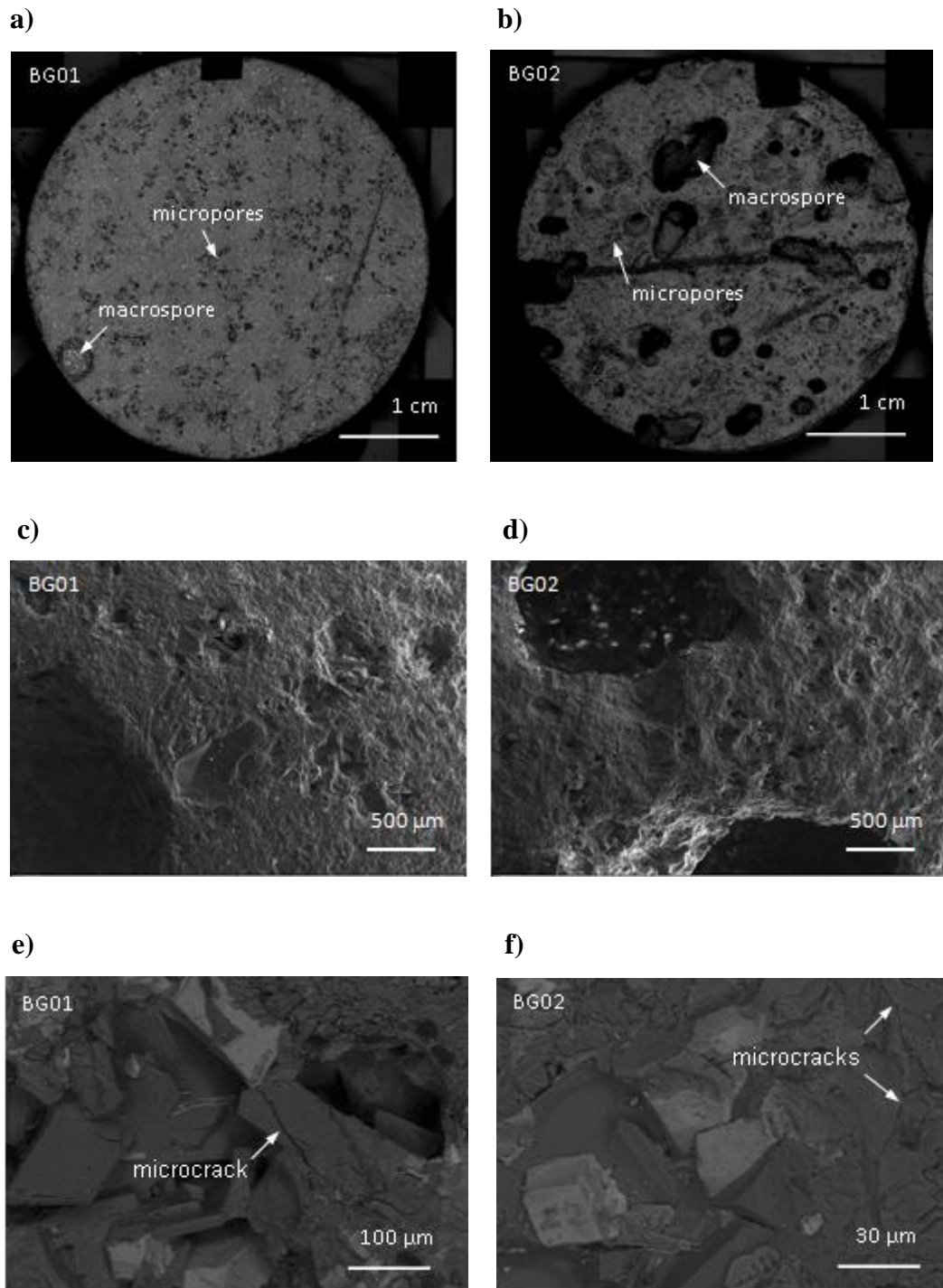
**Figure 2.9.** Porosité au mercure, Basalte des Galápagos BG02.

La figure 2.9 montre la porosité du basalte BG02 mesurée par la méthode d'intrusion de mercure. Le résultat obtenu sur BG02 est assez similaire ce de ce qui est trouvé sur BG01, cependant la porosité à l'eau montre qu'une partie importante de la macroporosité (12 %) n'est pas atteinte, ce qui correspond au taille d'entrée de pore  $> 360 \mu\text{m}$ .

**Tableau 2.2.** Porosité du basalte des Galápagos obtenue par deux méthodes différentes.

Echantillon	Porosité (%)	
	Au mercure	Triple pesée
BG01	10	$10 \pm 1$
BG02	11,57	$22,73 \pm 1$

Des observations microstructurales au microscope électronique à balayage (figure 2.10) on été menées sur des sections d'échantillons intacts afin d'observer le type, la disposition et l'interconnexion des pores dans les deux types d'échantillons. La taille des vésicules observées sont de l'ordre micrométrique à millimétrique, ces dernières étant présentes en grand nombre dans l'échantillon BG02 tandis que dans l'échantillon BG01 celles-ci sont presque absentes comme le montre la figure 2.10a dans laquelle on peut observer la présence de seulement une vésicule de l'ordre millimétrique.



**Figure 2.10.** Observations microstructurales au MEB. **a)** échantillon du basalte nommé BG01, **b)** échantillon du basalte nommé BG02, **c)** et **d)** vésicules de gaz formées lors du dégazage du magma pour BG01 et pour BG02 respectivement, **e)** et **f)** exemples de microfissures observées à l'échelle minérale pour BG01 et pour BG02 respectivement.

### 2.3.2.2. Porosité des échantillons traités thermiquement

Pour chacun des types de basalte, les valeurs obtenues pour les porosités des 3 échantillons dans les 3 directions (X-Y-Z) sont très proches (tableau 2.3), ce qui correspond vraisemblablement à des structures de porosité comparables dans les trois directions, et ce qui laisse supposer que les structures des basaltes BGO1 et BGO2 sont isotropes.

**Tableau 2.3.** Porosité connectée des basaltes étudiés sans traitement thermique (sans tt) et soumis à des traitements thermiques de 335 (tt 335°) et 900 °C (tt 900°). Mesures effectuées par la technique de la triple pesée.

Echantillon	Porosité $\pm 1$ (%)		
	Sans tt	tt 335°	tt 900°
BG01-X	10,0	10,0	11,2
BG01-Y	10,0	10,0	10,2
BG01-Z	10,2	10,4	11,0
	10,1	10,2	10,1
BG02-X	24,7	27,8	28,1
BG02-Y	21,6	25,3	25,3
BG02-Z	21,9	24,1	25,8
	22,7	25,7	26,4

Les résultats montrent que l'application des traitements thermiques conduit à une augmentation de la porosité. Cependant, on observe des différences sur chaque type de basalte. Ainsi, pour le basalte BG01 l'augmentation moyenne de la porosité est de seulement ~0,1 % après le traitement à 335 °C, cette augmentation devient un peu plus importante après le traitement thermique à 900 °C (~0,8 %). Ceci permet d'en déduire que le traitement thermique à 335 °C a peu d'effet sur la porosité du basalte BG01, tandis que cet effet devient important pour le traitement thermique à 900 °C. Pour le basalte BG02, après le traitement thermique à 355 °C l'augmentation moyenne est de ~3 %, tandis que cette augmentation est ~3,7 % après le traitement thermique à 900 °C. Ces données indiquent que le traitement thermique à 335 °C a une influence plus importante sur le basalte BG02, tandis que le traitement à 900 °C ne conduit pas à un changement significatif de la porosité par rapport à la porosité obtenue à 335 °C. Il faut remarquer que

le traitement thermique ne peut pas créer une porosité de fissures très élevée de l'ordre de 1 %. Ainsi pour l'échantillon BG02 il semble que le traitement thermique améliore la connexion du réseau poreux connectant les pores isolés.

En outre, les données des porosités sur les 3 échantillons forés dans 3 directions perpendiculaires pour chaque type de basalte et pour chaque traitement thermique sont proches. Ceci permet d'en déduire que l'isotropie de la roche n'est pas affectée par les traitements thermiques, ce qui est normal car le traitement thermique induit des fissures aléatoirement orientées.

### 2.3.3. Propriétés acoustiques

Les résultats des mesures effectuées en laboratoire par une méthode standard de transmission de pulse sont résumés dans le tableau 2.4 qui rapporte les valeurs mesurées pour chaque type d'échantillon (BG01 et BG02).

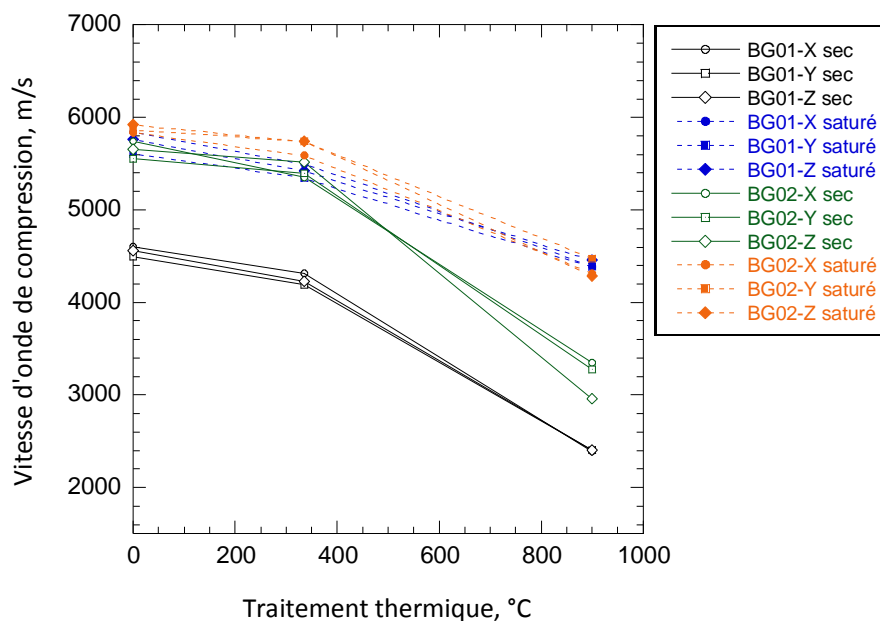
**Tableau 2.4.** Vitesses d'ondes de compression axiales mesurées sur des échantillons secs et saturés des basaltes BG01 et BG02, sans et avec traitement thermique.

Echantillon	Vitesses d'onde de compression, $V_p$ (m/s)					
	Sec			Saturé		
	Sans tt	tt 335°	tt 900°	Sans tt	tt 335°	tt 900°
BG01-X	4600,4	4317,3	2388,3	5846,4	5500,0	4384,8
BG01-Y	4492,1	4192,6	2408,5	5603,9	5349,1	4387,6
BG01-Z	4564,0	4225,9	2407,2	5762,6	5423,8	4457,0
BG02-X	5739,0	5356,4	3347,8	5835,2	5586,6	4316,1
BG02-Y	5551,5	5392,8	3273,1	5867,9	5742,3	4476,3
BG02-Z	5655,0	5517,1	2960,7	5921,5	5739,7	4284,1

Les vitesses des ondes de compression axiale correspondantes au basalte BG01 de départ (i.e. sans traitement thermique), mesurées sur des échantillons secs, sont comprises entre 4,49 et 4,60 km/s, avec une valeur moyenne de 4,55 km/s. Pour BG02 sec et sans traitement thermique, les valeurs des  $V_p$  sont comprises entre 5,55 et 5,73 km/s, avec une valeur moyenne de 5,64 km/s.

Les vitesses des ondes de compression axiale correspondantes à BG01, mesurées sur échantillons saturés, sont comprises entre 5,60 et 5,84 km/s, avec une valeur moyenne de 5,73 km/s. Pour BG02 saturé, les valeurs des  $V_p$  sont comprises entre 5,83 et 5,92 km/s, avec une valeur moyenne de 5,87 km/s.

Normalement, la relation entre la porosité et les vitesses d'onde de compression établit que les vitesses d'onde P diminuent avec la porosité. Cependant, bien que la vitesse des ondes P varie avec la porosité de *pores*, elle diminue plus fortement encore avec la porosité de *fissures* [Fortin et al., 2007]. Ceci peut expliquer nos résultats qui montrent des vitesses plus élevées dans le basalte plus poreux BG02. L'interprétation de ce phénomène implique donc l'existence d'une microfissuration préexistante plus importante dans le basalte BG01 (voir paragraphe 2.4.1).



**Figure 2.11.** Vitesses d'onde de compression axiales sur des échantillons secs et saturés.

Les résultats obtenus à partir des mesures effectuées sur les échantillons sollicités thermiquement (figure 2.11) montrent que pour BG01 les vitesses d'ondes P après un traitement thermique de 335 °C ne montrent pas de changement significatif, (entre 6 et 7 %). Cependant, après un traitement thermique de 900 °C, les vitesses d'ondes P montrent une diminution importante de l'ordre de 46 à 48 %. Pour BG02, la diminution des vitesses d'onde P après un traitement thermique à 335 °C est seulement d'environ 3 à 6 %. Après

un traitement thermique à 900 °C, cette diminution devient importante de l'ordre de 42 à 47 %, chute similaire à ce qui est mesuré sur BG01.

En termes de comparaison, les données obtenues pour les deux types de basalte (BG01 et BG02) montrent que l'effet du traitement thermique sur les vitesses des ondes de ces deux types de basalte a un effet très similaire. Ces données suggèrent que relativement peu de nouvelles fissures ont été introduites par le traitement thermique à 335 °C, tandis qu'après un traitement thermique de 900 °C les vitesses diminuent de manière significative de plus de 40 %. Ceci suggère que de nombreuses nouvelles microfissures d'origine thermique ont été générées pendant le processus de traitement thermique à 900 °C.

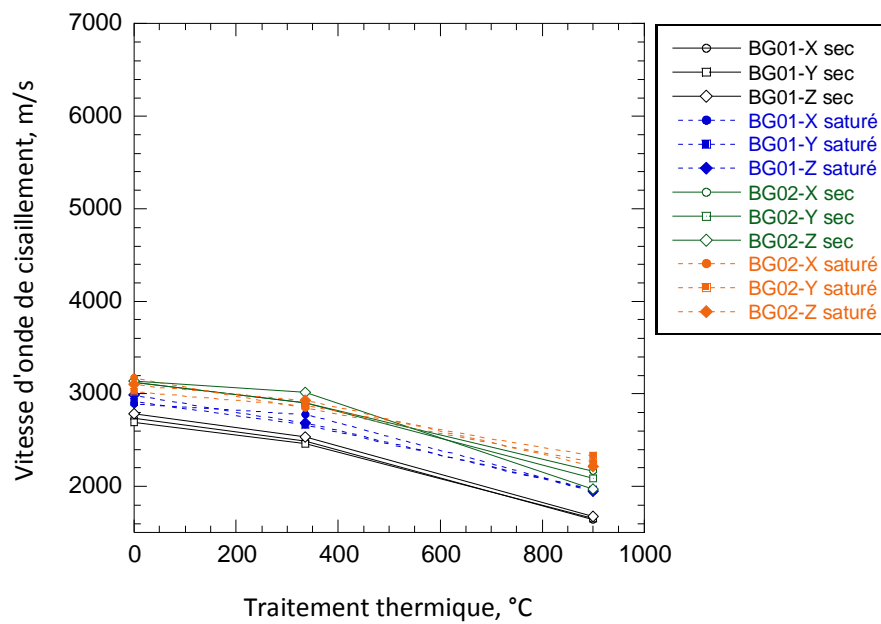
Comme prévu, les vitesses des ondes P des échantillons saturés d'eau sont plus élevées que pour les échantillons secs (Tableau 2.4).

**Tableau 2.5.** Vitesses d'ondes de cisaillement ( $V_s$ ) mesurées sur des échantillons secs et saturés des basaltes BG01 et BG02, sans traitement thermique et soumis à des traitements thermiques.

Echantillon	Vitesses d'onde de cisaillement, $V_s$ (m/s)					
	Sec			Saturé		
	Sans tt	tt 335°	tt 900°	Sans tt	tt 335°	tt 900°
BG01-X	2737,8	2494,4	1641,1	2893,0	2778,1	1952,2
BG01-Y	2695,2	2460,9	1654,9	2917,5	2662,0	1968,7
BG01-Z	2782,9	2535,6	1677,9	2986,9	2686,3	1950,4
BG02-X	3127,2	2901,4	2167,0	3174,8	2849,7	2270,6
BG02-Y	3128,4	2903,8	2089,5	3028,1	2871,1	2330,2
BG02-Z	3141,7	3016,0	1970,4	3107,1	2930,3	2217,6

Les vitesses d'ondes de cisaillement du basalte BG01 sec sans traitement thermique varient de 2,69 à 2,78 km/s avec une valeur moyenne de 2,73 km/s. Pour le basalte BG02, les valeurs obtenues varient de 3,13 à 3,14 km/s avec une valeur moyenne de 3,13 km/s.

Les vitesses d'ondes de cisaillement du basalte BG01 saturé varient de 2,89 à 2,98 km/s avec une valeur moyenne de 2,93 km/s. Les valeurs obtenues pour le basalte BG02 saturé varient de 3,03 à 3,17 km/s avec une valeur moyenne de 3,10 km/s.



**Figure 2.12.** Vitesses d'onde de cisaillement axiales sur des échantillons secs et saturés.

Les résultats des mesures effectuées sur les échantillons sollicités thermiquement (figure 2.12) ne montrent pas pour le basalte BG01 (comme pour les vitesses des ondes de compression) de changement significatif (environ 8 %) après un traitement thermique de 335 °C. Cependant, après un traitement thermique de 900 °C, les vitesses d'ondes S montrent une diminution importante de l'ordre de ~40 %.

Pour le basalte BG02, la diminution des vitesses d'onde S après un traitement thermique à 335 °C est seulement de 4 à 7 %, tandis qu'après un traitement thermique à 900 °C cette diminution devient assez importante de l'ordre de 31 à 37 %.

Les résultats de cette analyse, en particulier ceux correspondants aux vitesses des ondes de compression, sont utilisés pour l'analyse des données recueillies *in situ* par la méthode de sismique réfraction (chapitre 3).



### 2.3.3.1. Analyses de l'anisotropie

L'anisotropie des propriétés acoustiques du basalte des Galápagos a été étudiée via des mesures des vitesses des ondes de compression mesurées sur des échantillons secs et saturés. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2.13 et la figure 2.14.

Les mesures de vitesse des ondes P radiales faites à pression ambiante sur les échantillons des basaltes BG01 et BG02 secs et saturés, sont rapportées dans le tableau 2.6. Les valeurs pour les échantillons du basalte BG01 non traité thermiquement sont dans la gamme de 4,53 à 4,84 km/s. Tandis que pour les échantillons du basalte BG02 sans traitement thermique, leurs vitesses d'onde de compression sont dans la gamme de 5,39 à 5,79 km/s.

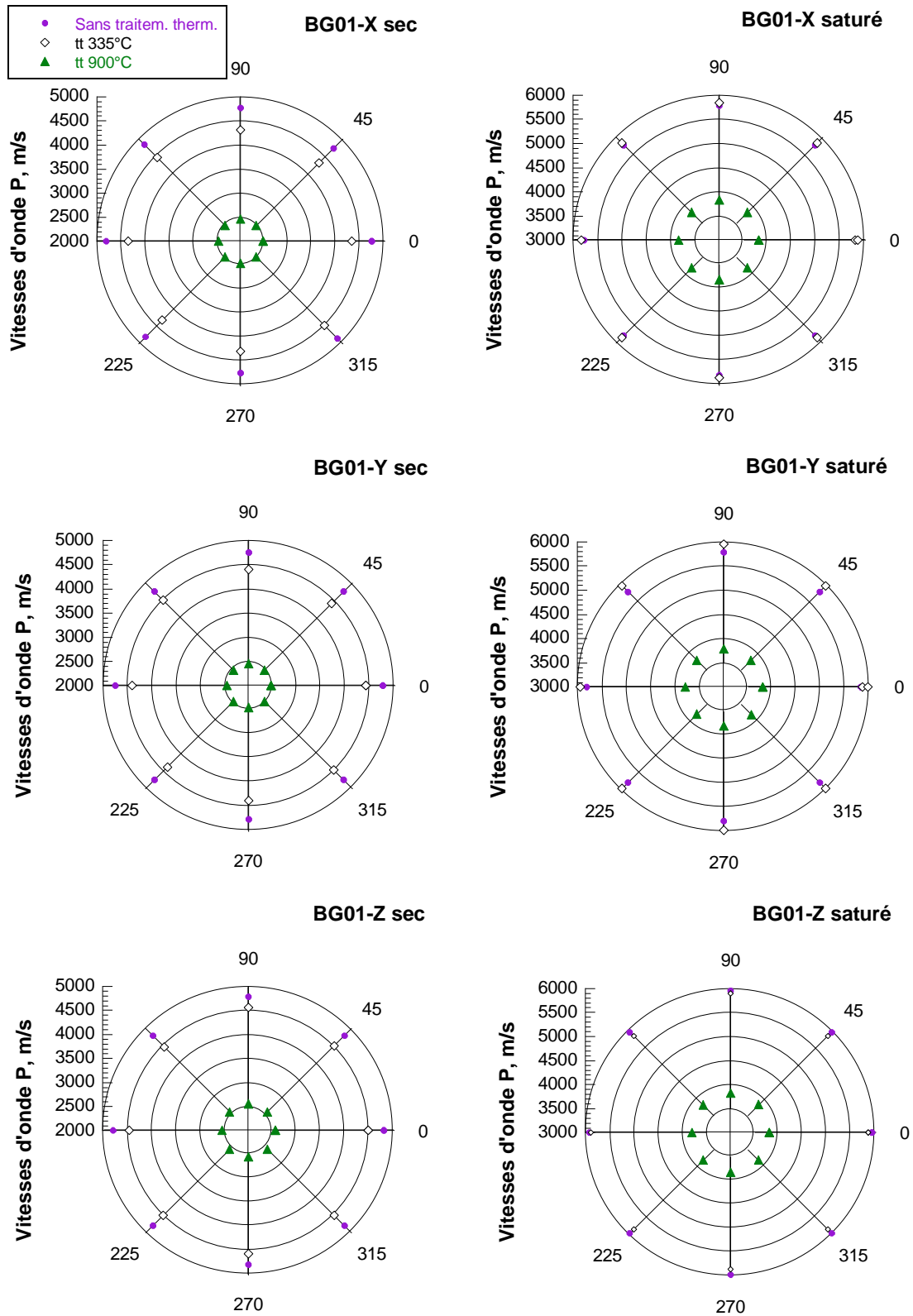
**Tableau 2.6.** Données des vitesses des ondes de compression radiales effectuées le long de plusieurs diamètres avec un écartement angulaire constant de 45° sur des échantillons secs et saturés, sans et avec traitement thermique, et classés par faciès (X, Y et Z) des deux types de basalte des Galápagos (BG01 et BG02).

Degré	0	45	90	135	180	225	270	315
<i>V<sub>p</sub> (km/s) (milieu sec)</i>								
BG01-X sans tt	4,73	4,73	4,77	4,84	4,81	4,81	4,73	4,84
BG01-Y sans tt	4,73	4,73	4,77	4,66	4,60	4,60	4,53	4,56
BG01-Z sans tt	4,73	4,77	4,77	4,77	4,77	4,81	4,81	4,77
BG01-X tt 335°C	4,31	4,31	4,31	4,46	4,34	4,31	4,28	4,46
BG01-Y tt 335°C	4,46	4,40	4,43	4,50	4,40	4,37	4,37	4,46
BG01-Z tt 335°C	4,50	4,50	4,56	4,46	4,50	4,50	4,56	4,50
BG01-X tt 900°C	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46
BG01-Y tt 900°C	2,45	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44
BG01-Z tt 900°C	2,5	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55
BG02-X sans tt	5,43	5,50	5,53	5,30	5,43	5,41	5,53	5,34
BG02-Y sans tt	5,63	5,48	5,39	5,53	5,68	5,53	5,43	5,48
BG02-Z sans tt	5,68	5,48	5,43	5,79	5,53	5,43	5,48	5,58
BG02-X tt 335°C	5,73	5,95	5,84	5,90	5,90	5,95	5,84	5,84
BG02-Y tt 335°C	5,79	5,73	5,73	5,73	5,84	5,84	5,73	5,79
BG02-Z tt 335°C	6,01	6,01	5,95	5,95	5,95	6,01	6,13	6,01
BG02-X tt 900°C	3,24	3,24	3,24	3,24	3,24	3,26	3,26	3,24
BG02-Y tt 900°C	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45
BG02-Z tt 900°C	3,03	3,05	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06

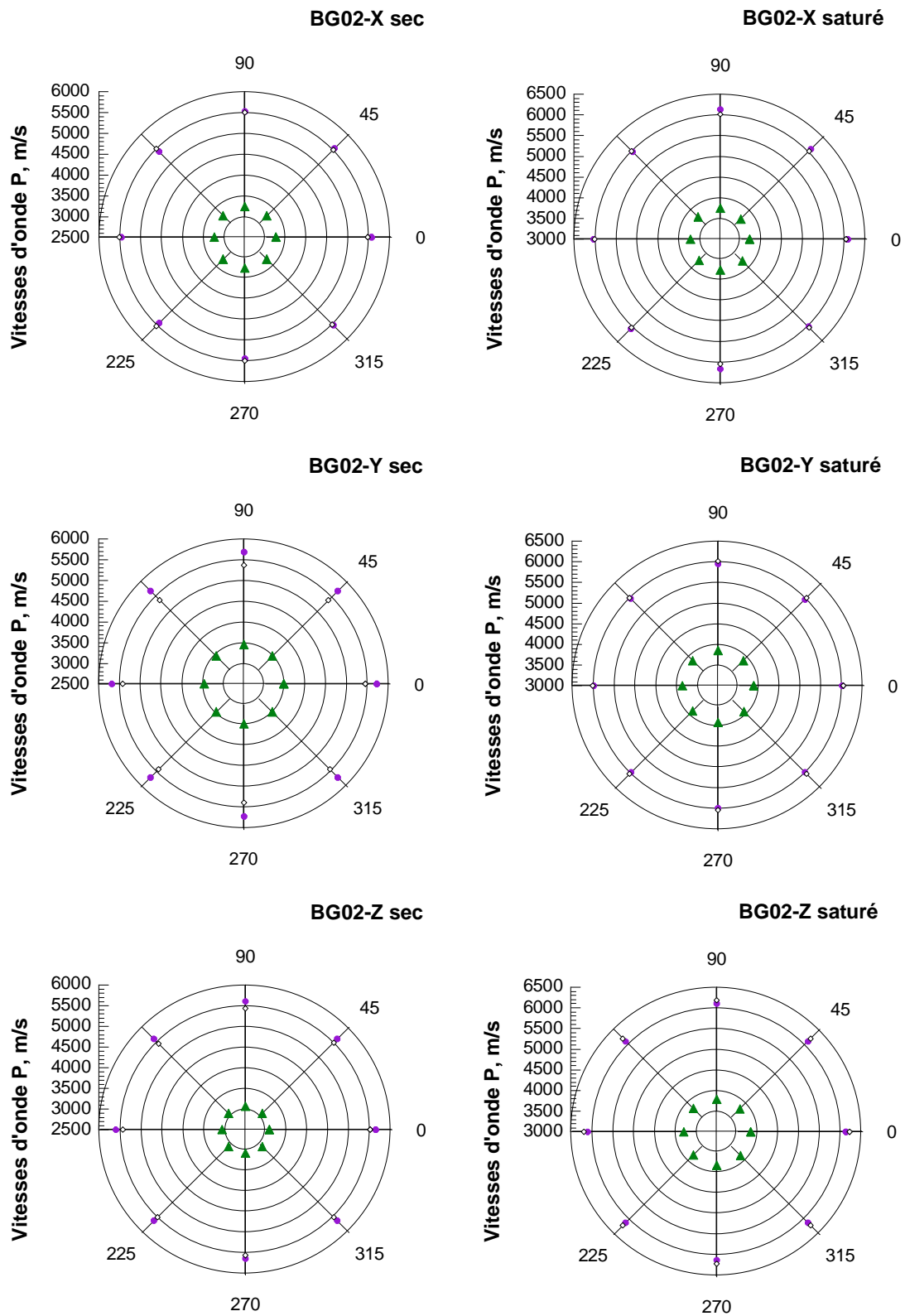
Continuation du tableau 2.6.

Degré	0	45	90	135	180	225	270	315
<i>Vp (km/s) (milieu saturé)</i>								
BG01-X sans tt	5,81	5,79	5,79	5,79	5,79	5,79	5,79	5,79
BG01-Y sans tt	5,81	5,79	5,79	5,79	5,81	5,79	5,76	5,79
BG01-Z sans tt	5,92	5,95	5,95	5,95	5,92	5,95	5,95	5,95
BG01-X tt 335°C	5,79	5,84	5,84	5,84	5,84	5,84	5,84	5,84
BG01-Y tt 335°C	5,84	5,84	5,90	5,84	5,90	5,84	5,84	5,84
BG01-Z tt 335°C	5,84	5,84	5,79	5,84	5,89	5,79	5,84	5,84
BG01-X tt 900°C	3,81	3,81	3,83	3,81	3,83	3,81	3,81	3,81
BG01-Y tt 900°C	3,80	3,79	3,79	3,79	3,79	3,79	3,80	3,80
BG01-Z tt 900°C	3,80	3,82	3,82	3,81	3,80	3,81	3,82	3,81
BG02-X sans tt	6,04	6,07	6,13	5,98	6,04	6,04	6,13	5,98
BG02-Y sans tt	5,98	5,95	5,95	5,98	5,98	5,95	5,95	5,95
BG02-Z sans tt	6,10	6,04	6,01	6,10	6,10	6,10	6,10	6,10
BG02-X tt 335°C	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01
BG02-Y tt 335°C	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01
BG02-Z tt 335°C	6,19	6,19	6,19	6,19	6,19	6,19	6,19	6,19
BG02-X tt 900°C	3,70	3,70	3,74	3,75	3,72	3,72	3,74	3,74
BG02-Y tt 900°C	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,88	3,88
BG02-Z tt 900°C	3,81	3,79	3,79	3,80	3,80	3,80	3,81	3,81

Pour le basalte BG01, on mesure une anisotropie sur les vitesses élastiques de l'ordre de ~2 à 4 % pour les échantillons sans traitement thermique, puis de ~1,3 à 3,5 % et de ~0,5 à 2 % pour les échantillons traités thermiquement à 335 et 900 °C, respectivement. Pour le basalte BG02, on mesure une anisotropie sur les vitesses élastiques de l'ordre de 2,5 à 4,5 % pour les échantillons sans traitement thermique, puis de 2 à 4 % et de 1 à 2 % pour les échantillons traités thermiquement à 335 et 900 °C, respectivement. Ces résultats montrent que la matrice et la distribution spatiale des pores et des microfissures dans les deux types d'échantillons sont relativement isotropes. De plus, comme on pouvait s'y attendre, les traitements thermiques n'engendrent pas d'anisotropie. Si nous prenons en compte l'erreur sur les lectures du temps de vol et l'erreur sur la longueur de l'échantillon, l'erreur-type pour les mesures est dans la gamme de 0,02 à 0,03 km/s, ces pourcentages d'anisotropie pourraient donc être encore plus faibles.



*Figure 2.13. Mesures de vitesse de compression radiales effectuées le long de plusieurs diamètres avec un écartement angulaire constant de 45° sur des échantillons secs et saturés, sans et avec traitement thermique, et classés par faciès (X, Y et Z) du basalte BG01.*



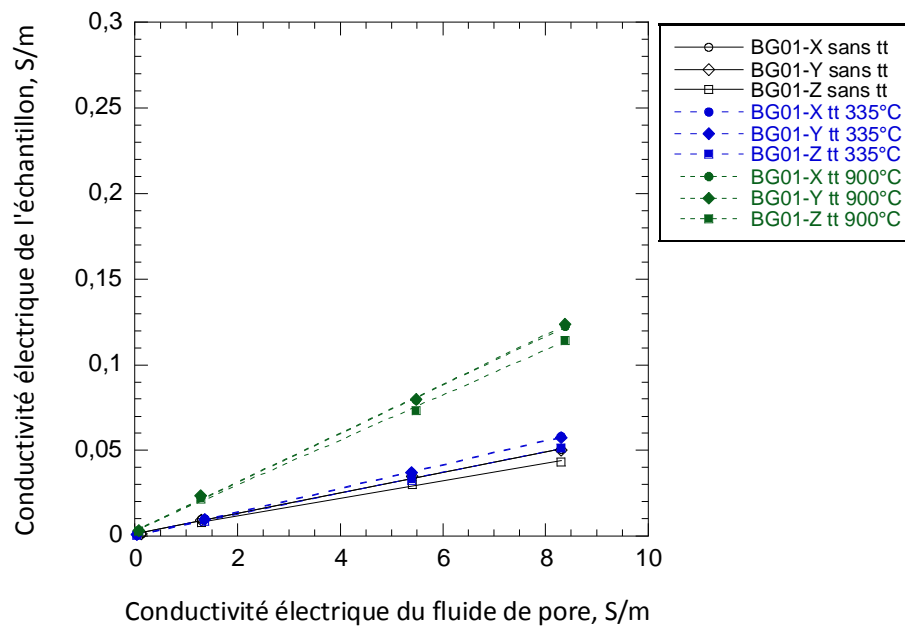
*Figure 2.14. Mesures de vitesse de compression radiales effectuées le long de plusieurs diamètres avec un écartement angulaire constant de 45  sur des échantillons secs et saturés, sans et avec traitement thermique, et classés par faciès (X, Y et Z) du basalte BG02.*

### 2.3.4. Propriétés électriques

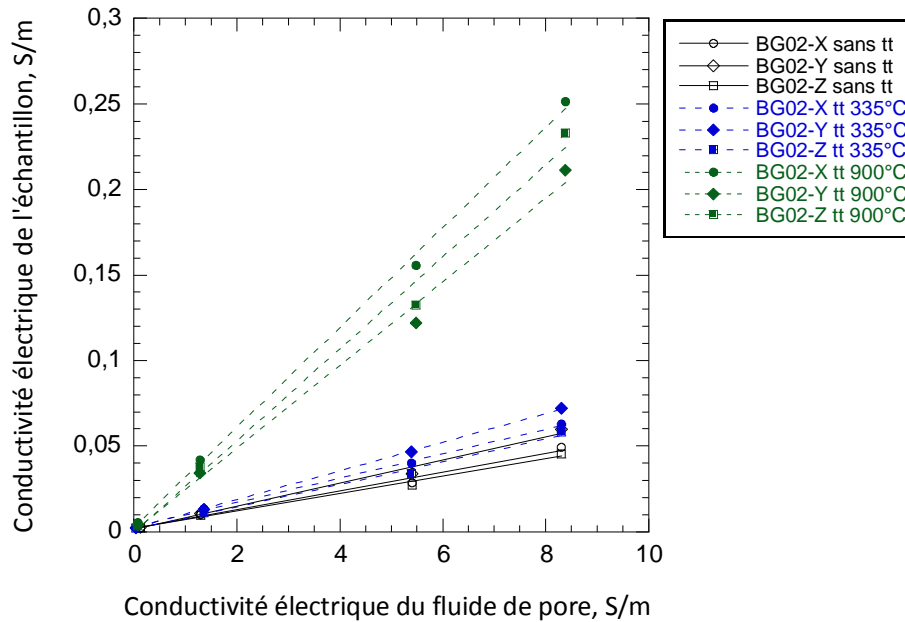
A la différence des mesures effectuées pour les propriétés acoustiques, les paramètres électriques sont mesurés uniquement dans la direction axiale (le long de l'axe de l'échantillon). Nous avons mesuré les propriétés électriques dans les échantillons BG01 et BG02, forés dans les trois directions X, Y et Z. La reproductibilité des résultats est de l'ordre de  $\pm 0,08 \mu\text{S/cm}$ . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.7. Pour chaque échantillon, les conductivités électriques mesurées avec quatre fluides différents de saturation de pores (de l'eau distillée et trois fluides de saturation à différentes salinités) sont présentées dans les figures 2.15 et 2.16, et à partir de ces données, le facteur de formation, la conductivité de surface et le facteur de cimentation ont été calculés.

**Tableau 2.7.** Conductivité électrique des échantillons sans traitement thermiques et son évolution avec l'application des traitements thermiques de 335 et 900 °C à l'égard de chaque type de basalte.

Conductivité du fluide de pore (S/m)	Conductivité électrique (S/m)					
	BG01			BG02		
	X	Y	Z	X	Y	Z
<i>Sans traitement thermique</i>						
0,127	0,0012	0,0012	0,0011	0,0024	0,0028	0,0023
1,3	0,0096	0,0094	0,0079	0,0101	0,0109	0,0096
5,4	0,034	0,035	0,030	0,029	0,034	0,027
8,3	0,050	0,050	0,043	0,049	0,060	0,046
<i>Traitement thermique 335°C</i>						
0,034	0,00069	0,00072	0,00067	0,0025	0,0023	0,0021
1,4	0,010	0,010	0,008	0,014	0,013	0,011
5,4	0,037	0,037	0,032	0,040	0,047	0,034
8,3	0,058	0,057	0,051	0,063	0,072	0,058
<i>Traitement thermique 900°C</i>						
0,079	0,0030	0,0032	0,0029	0,0055	0,0044	0,0035
1,3	0,023	0,024	0,022	0,042	0,034	0,038
5,5	0,079	0,080	0,073	non fiable	non fiable	non fiable
8,4	0,122	0,124	0,114	0,251	0,211	0,233



**Figure 2.15.** La conductivité électrique des échantillons BG01 saturés avec différents fluides vs la conductivité électrique du fluide de pore. La pente de l'ajustement linéaire donne l'inverse du facteur de formation.



**Figure 2.16.** La conductivité électrique des échantillons BG02 saturés avec différents fluides vs la conductivité électrique du fluide de pore.

Les valeurs de la conductivité électrique des basaltes BG01 et BG02 sans traitement thermique sont assez similaires (courbes en noir sur les figures 2.15 et 2.16). Ceci suggère que la macroporosité du basalte BG02 n'a pas de grande influence sur la conductivité électrique. Ainsi cette propriété serait contrôlée par les microfissures et son degré d'interconnection.

La conductivité des échantillons après les traitements thermiques est restée quasi inchangée à faible salinité des solutions, cependant elle a changé linéairement avec la conductivité du fluide des pores de haute salinité.

La figure 2.15 montre que la conductivité électrique des basaltes BG01 augmente d'environ 16 % après le traitement thermique à 335 °C, avec l'électrolyte de conductivité électrique la plus élevée (i.e. ~8,3 S/m). Cette augmentation devient très importante après le traitement thermique à 900 °C puisque la valeur de la conductivité électrique est supérieure au double (~2,5 fois) de la valeur correspondant à la conductivité mesurée sur les échantillons non traités thermiquement. Pour les basaltes BG02, la conductivité électrique augmente d'environ 25 % après le traitement thermique à 335 °C. Après le traitement thermique à 900 °C, la valeur de la conductivité électrique est environ cinq fois plus grande que la conductivité mesurée sur les échantillons qui n'ont pas été soumis à des traitements thermiques (figure 2.16). De manière générale, on peut déduire que les valeurs de la conductivité électrique de la roche sont plus élevées à des porosités plus élevées dues 1) aux microfissures induites par les traitements thermiques (figure 2.17) et 2) pour BG02 due à la connexion de pores isolés par les microfissures induites par le traitement thermique.

A partir des résultats de la conductivité de l'échantillon en fonction de la conductivité du fluide de pore, le facteur de formation et la conductivité de surface interne ont été calculés par régression linéaire. L'exposant d'Archie, ou facteur de cimentation, est obtenu à partir de la représentation graphique, en utilisant une échelle logarithmique, du facteur de formation en fonction de la porosité (figure 2.18).

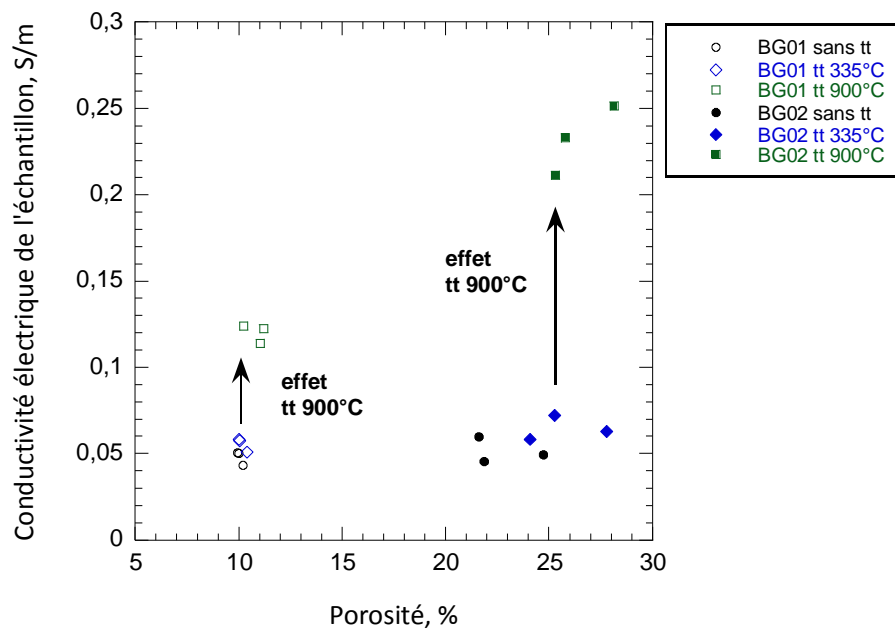


Figure 2.17. Conductivité électrique de l'échantillon en fonction de la porosité.

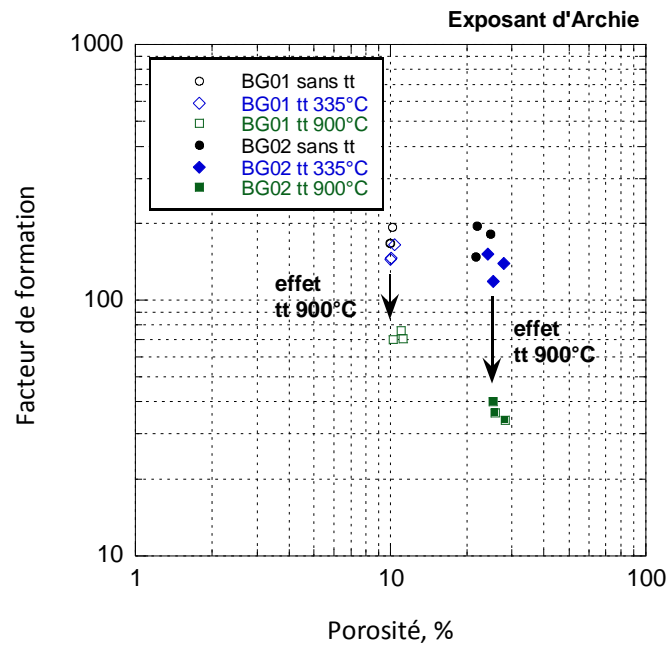


Figure 2.18. Graphique logarithmique de la porosité et du facteur de formation. Les basaltes BG01 sont représentés par des cercles, les basaltes BG02 par des losanges. Le facteur de formation diminue avec l'augmentation de la porosité induite par la contrainte thermique.



**Tableau 2.8.** Données déduites lors des mesures de la conductivité électrique.  $F$  = facteur de formation,  $m$  = facteur de cimentation,  $\sigma_s$  = conductivité de surface,  $\tau$  = tortuosité.

Echantillon	$F$	$\sigma_s$	$m$	$\tau$
BG01-X sans tt	167,0	1,2	2,2	16,6
BG01-Y sans tt	167,2	1,3	2,2	16,8
BG01-Z sans tt	193,0	1,0	2,3	19,7
BG01-X tt 335°C	144,6	0,5	2,2	14,5
BG01-Y tt 335°C	145,8	0,4	2,2	14,6
BG01-Z tt 335°C	164,4	0,2	2,2	17,1
BG01-X tt 900°C	70,5	3,0	2,0	7,9
BG01-Y tt 900°C	70,0	3,2	1,9	7,2
BG01-Z tt 900°C	75,9	2,9	2,0	8,4
BG02-X sans tt	181,5	1,7	3,7	44,9
BG02-Y sans tt	147,9	1,3	3,3	31,9
BG02-Z sans tt	194,7	1,9	3,5	42,6
BG02-X tt 335°C	139,6	2,7	3,9	38,8
BG02-Y tt 335°C	118,6	1,8	3,5	30,0
BG02-Z tt 335°C	151,8	1,5	3,5	36,6
BG02-X tt 900°C	33,8	3,5	2,8	9,5
BG02-Y tt 900°C	40,1	2,3	2,7	10,1
BG02-Z tt 900°C	36,2	1,7	2,7	9,3

Abousrafa et al. [2009] ont montré que le facteur de formation est presque entièrement contrôlé par les rayons d'accès des pores, tandis que les rayons d'accès des pores et les rayons des pores (vides) affectent le facteur de cimentation. Nos données calculées pour le facteur de formation ne montrent pas de différences significatives entre les deux types de basaltes sans traitement thermique. Ceci peut être expliqué par la valeur similaire des diamètres d'accès des pores des deux types de basaltes (12,66 et 14,93  $\mu\text{m}$  pour BG01 et BG02, respectivement). Avec le traitement thermique, le facteur de formation évolue de la même façon pour BG01 et BG02. Les valeurs correspondantes au facteur de cimentation mettent en évidence une importante différence entre les échantillons BG01 et BG02, qui peut être associée à des caractéristiques géométriques de l'espace poreux, à savoir un rayon moyen des pores très différents entre BG01 et BG02.

### 2.3.4.1. Conductivité - Résistivité électrique

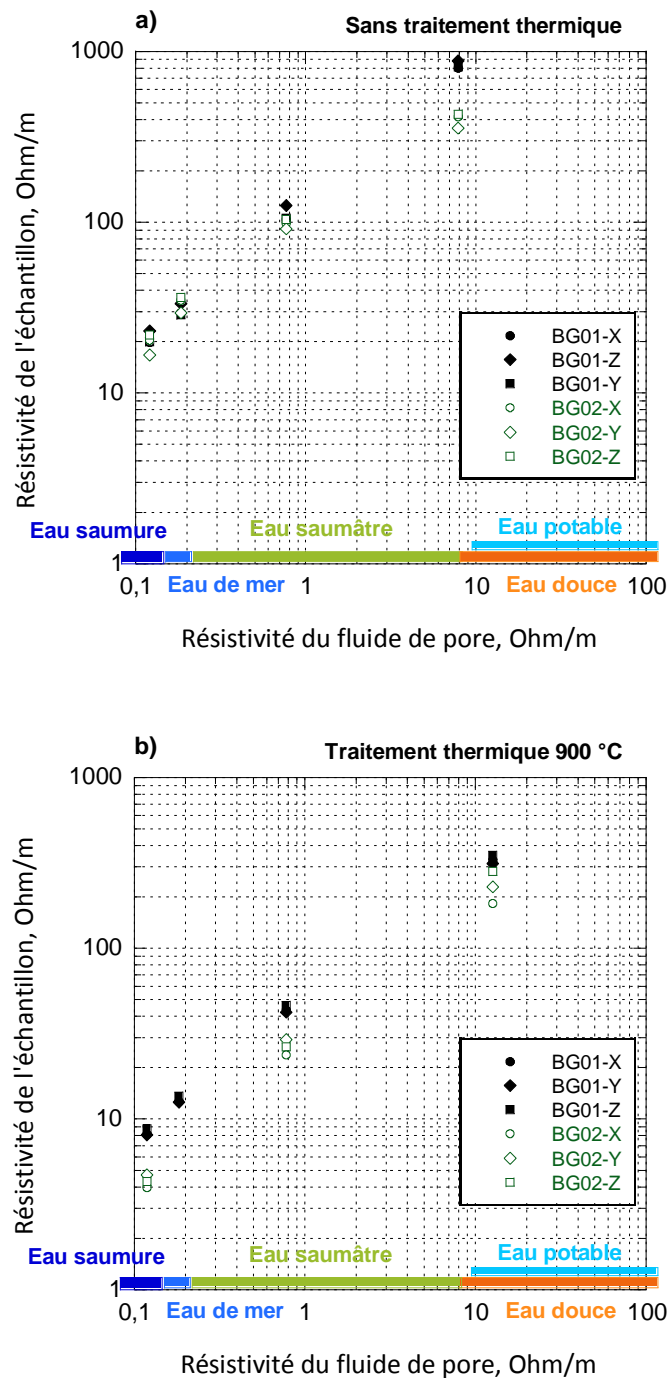
A partir de nos données de conductivité électrique on peut obtenir les données de son inverse : la résistivité électrique (tableau 2.9).

La conductivité électrique de l'eau de mer est dans la gamme de 4,8 à 6 S/m (et son inverse, la résistivité: de 0,16 à 0,21 Ohm/m). Nos données incluent cet intervalle. Les données en laboratoire sur la résistivité électrique moyenne des échantillons des basaltes BG01 et BG02, sans traitement thermique et saturés avec un fluide qui se trouve dans la gamme précédente (i.e. 0,18 Ohm/m), sont de 30,5 et de 33,6 Ohm/m, respectivement.

**Tableau 2.9.** Résistivité électrique des basaltes des Galápagos sans traitement thermique et traités thermiquement à 900 °C.

Résistivité du fluide de pore (Ohm/m)	X	Résistivité électrique (Ohm/m) BG01			Résistivité électrique (Ohm/m) BG02		
		Y	Z	X	Y	Z	
<i>Sans traitement thermique</i>							
7,89	796,8	811,0	885,0	413,1	357,1	431,6	
0,77	103,6	105,8	125,8	98,7	91,5	103,3	
0,18	29,5	28,7	33,3	35,0	29,5	36,4	
0,12	19,8	20,0	23,1	20,3	16,7	21,9	
<i>Traitement thermique 900 °C</i>							
12,58	329,8	314,8	349,8	182,5	228,4	282,1	
0,78	43,4	42,4	46,1	23,8	29,2	26,6	
0,18	12,6	12,6	13,6	-	-	-	
0,12	8,2	8,1	8,8	4,0	4,7	4,3	

L'eau douce, tout comme l'eau d'un bassin, devrait avoir une conductivité comprise entre 300 et 1200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (i.e. une résistivité de 8,3 à 33,3 Ohm/m). Nos mesures ont été effectuées en utilisant un fluide saturant proche de cet intervalle qui correspond au fluide de 7,89 Ohm/m de résistivité. Les données de résistivité moyenne obtenues sont de 400,6 et 830,9 Ohm/m pour BG01 et BG02 respectivement.



**Figure 2.30.** Résistivité électrique des basaltes BG01 et BG02 *a)* sans traitement thermique, *b)* traités thermiquement à 900 °C. Les fluides de saturation utilisés ont été classés en saumure, eau de mer, eau saumâtre, eau douce et eau potable comme référence.

Après le traitement thermique à 900°C, la résistivité électrique diminue. L'augmentation de la porosité conduit à l'augmentation de la conductivité électrique. Les résistivités pour le basalte BG01 traité thermiquement à 900 °C et saturé en fluide de

résistivité 0,18 Ohm/s (résistivité de l'eau de mer), ont diminué d'environ 58 % (i.e. de 30,5 à 12,9 Ohm/m). Pour le fluide dans la gamme de l'eau douce (12,58 Ohm/m) la résistivité moyenne des basaltes BG01 et BG02 est de 331,4 et 230,98 Ohm/m, respectivement.

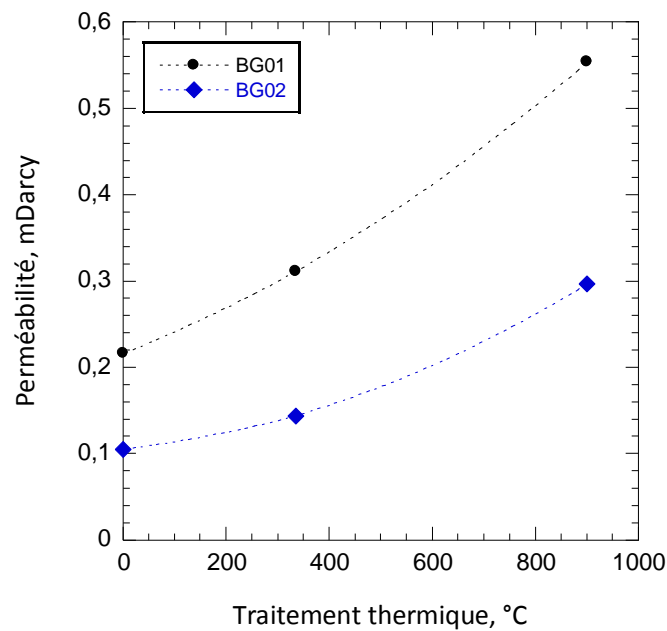
### 2.3.5. Perméabilité

Le tableau 2.9 donne les valeurs de perméabilité pour les échantillons BG01 et BG02. Sans traitement thermique, on observe que la perméabilité de l'échantillon BG01 est de 0,2 mD (porosité 10 %), alors que pour BG02 la perméabilité est de 0,1 mD (porosité 22,7 %). Ces résultats illustrent bien la relation complexe entre porosité et perméabilité ; le basalte le plus poreux ayant la perméabilité la plus faible. Ce résultat est cohérent avec les données de vitesses des ondes élastiques, et ne peut s'expliquer que par une fissuration pré-existante pour BG01 plus importante et donc une meilleure connectivité entre les pores. Il faut cependant noter que la différence de perméabilité entre les deux basaltes n'est pas très importante, la perméabilité de BG01 n'est que 2 fois plus importante que celle de BG02.

La relation entre perméabilité et conductivité électrique est moins claire. En effet, si l'on observe une différence de perméabilité d'un facteur 2, la conductivité électrique des échantillons BG01 et BG02 est à peu près la même (Figure 2.17). Ce résultat, un peu surprenant, peut peut-être s'expliquer par des trajets pris par une particule de fluide qui pourrait être différents pour la conductivité électrique et la conductivité hydraulique [Diedericks et al., 1996], ou plus précisément par des sous réseaux conducteurs dominants qui sont différents en électrique et en hydraulique [David, 1993].

**Tableau 2.9.** Perméabilité des échantillons sans traitement thermique et traités thermiquement à 335 et 900 °C, à l'égard de chaque type de basalte.

Echantillon	Perméabilité (mDarcy)		
	Sans tt	tt 335°	tt 900°
BG01	0,216	0,311	0,554
BG02	0,105	0,144	0,296



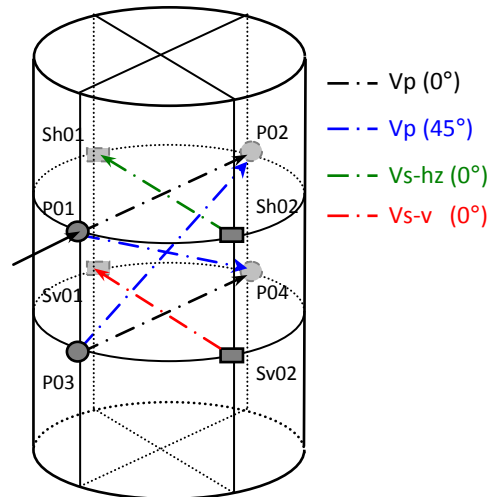
**Figure 2.19.** Evolution de la perméabilité en fonction des traitements thermiques effectués sur les échantillons des basaltes BG01 et BG02.

Après traitement thermique, la perméabilité de BG01 a augmentée ~44 % après le traitement thermique à 335 °C (i.e. de 0,216 à 0,311 mDarcy). L'effet du traitement thermique à 900 °C est plus important : BG01 est 2,6 fois plus perméable après ce traitement thermique par rapport à la valeur obtenue pour BG01 sans traitement thermique. Pour le basalte BG02, après le premier traitement thermique à 335 °C la perméabilité a augmenté ~37 % (i.e. de 0,105 à 0,144 mDarcy). Après le traitement thermique à 900 °C le basalte BG02 devient 2,8 fois plus perméable que BG02 sans traitement thermique.

Les données de perméabilité sans traitement thermique montrent que le basalte BG01 est plus perméable (~2 fois) que le basalte BG02. Après le traitement thermique à 335 °C le basalte BG01 reste plus perméable ~2,2 fois que le basalte BG02 ; et après le traitement thermique à 900 ce facteur de proportionnalité est maintenu puisque le basalte BG01 est 1,9 fois plus perméable que le basalte BG02.

### 2.3.6. Propriétés acoustiques sous pression

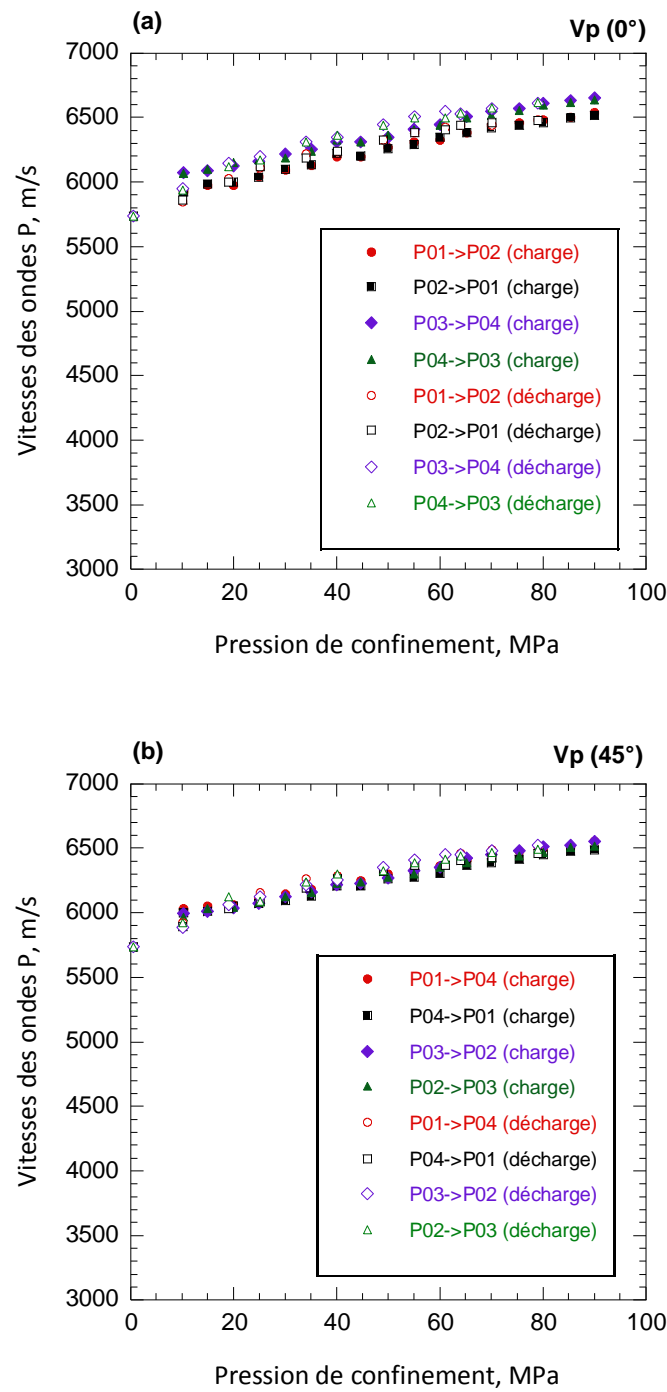
Des mesures simultanées des vitesses des ondes P et S ont été effectuées sur un échantillon BG01 à des conditions complètement saturées et à des pressions de confinement de 5 à 90 MPa. La pression de pore est restée constante à 5 MPa. L'échantillon n'a pas été traité thermiquement.



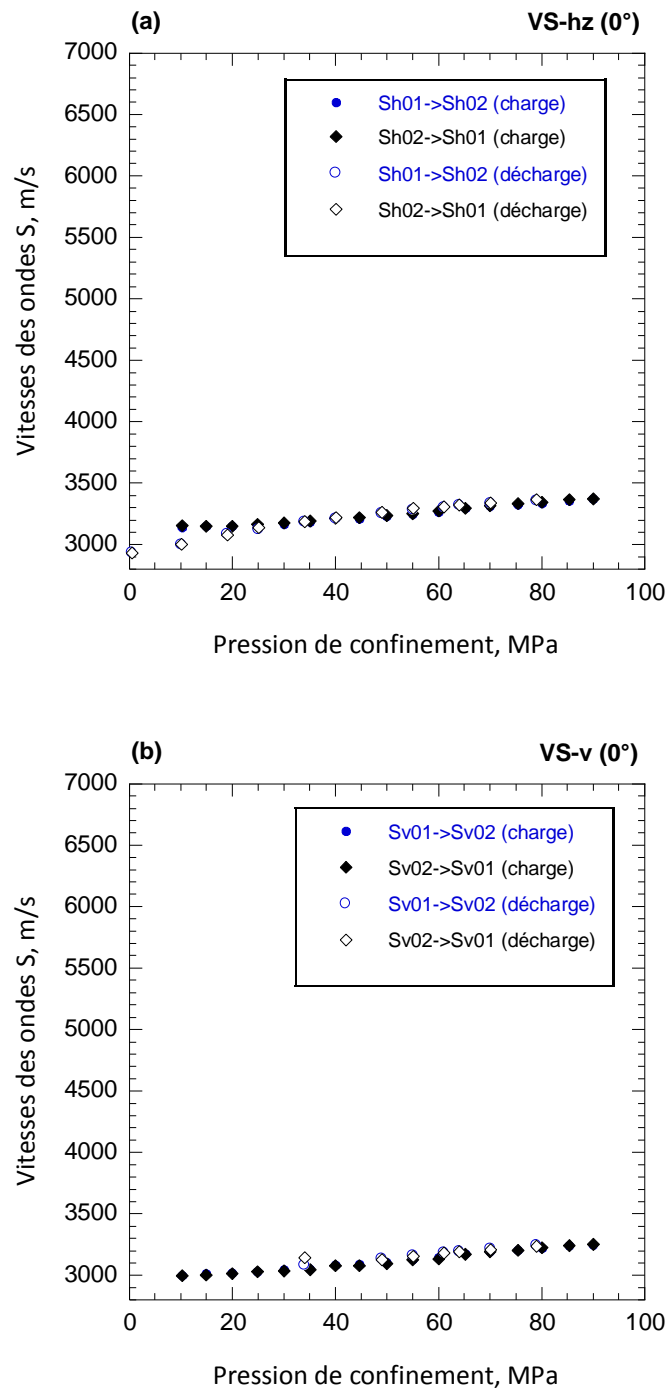
**Figure 2.20.** Schéma de l'emplacement des capteurs piézo-électriques sur un échantillon sous pression et principe de mesure des vitesses P et S orientées. Le diamètre et la longueur initiale de l'échantillon était de 40 mm et 80 mm, respectivement. Les capteurs piézo-électriques ont été collés directement sur la roche.

A une pression de confinement faible (10 MPa), les vitesses des ondes P sont dans la gamme de 5,82 à 5,94 km/s, tandis que les vitesses des ondes S varient de 2,98 à 3,00 km/s. Alors que la pression de confinement a été portée à 90 MPa, ces valeurs ont augmenté dans la gamme de 6,41 à 6,63 km/s et de 3,35 à 3,37 km/s, respectivement, soit une augmentation moyenne de 11 % pour les ondes P et de 12 % pour les ondes S.

A partir des données obtenues on peut déduire que l'augmentation de la pression effective ferme un nombre de fissures, ce qui entraîne une augmentation des vitesses des ondes P et S. L'absence d'hystérésis suggère que lors de la dépressurisation les fissures sont ré-ouvertes de manière élastique.



**Figure 2.21.** Vitesses des ondes P en fonction de la pression de confinement pour un échantillon BG01 sans traitement thermique.



**Figure 2.22.** Vitesses des ondes  $S$  en fonction de la pression de confinement pour un échantillon BG01 sans traitement thermique.

Nous avons tenté une expérience dans les mêmes conditions sur le basalte BG02, mais celle-ci a échoué (ce basalte étant très poreux, la jaquette ne résiste pas à la pression de confinement), une nouvelle expérience sera tentée dans les prochains mois.



### 2.3.7. Récapitulatif des données expérimentales

Dans le tableau 2.10, on résume l'ensemble des données expérimentales relatives aux propriétés physiques de nos échantillons de départ (i.e. sans traitement thermique) à l'égard du type de basalte.

**Tableau 2.10.** Récapitulatif des propriétés physiques mesurées sur les basaltes de Galápagos BG01 (bas de coulée) et BG02 (haut de coulée).

Propriété physique	Basalte BG01	Basalte BG02	
Porosité (%)	10,1	22,7	BG02 : plus poreux
Vitesse d'onde P (m/s)	4552,2 <sup>1</sup>	5648,5 <sup>1</sup>	
	5737,6 <sup>2</sup>	5874,9 <sup>2</sup>	BG02 : vitesses d'onde P
Vitesse d'onde S (m/s)	2738,6 <sup>1</sup>	3132,4 <sup>1</sup>	et S plus élevées
	2932,5 <sup>2</sup>	3103,3 <sup>2</sup>	
Conductivité électrique (S/m)	0,0012 <sup>a</sup>	0,0025 <sup>a</sup>	BG01 ≈ BG02
	0,0090 <sup>b</sup>	0,0102 <sup>b</sup>	(conductivité électrique
	0,0329 <sup>c</sup>	0,0300 <sup>c</sup>	similaire)
	0,0477 <sup>d</sup>	0,0517 <sup>d</sup>	
Perméabilité (mD)	0,216	0,105	BG01 : plus perméable

<sup>1</sup> milieu sec

<sup>2</sup> milieu saturé

<sup>a</sup>  $\sigma_f$  (conductivité électrique du fluide) = 0,127 S/m

<sup>b</sup>  $\sigma_f = 1,3$  S/m

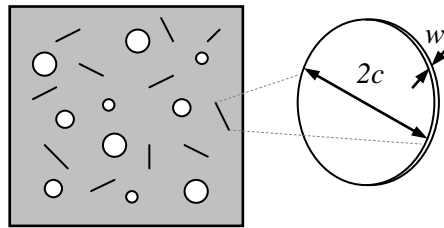
<sup>c</sup>  $\sigma_f = 5,4$  S/m

<sup>d</sup>  $\sigma_f = 8,3$  S/m

## 2.4. Discussion et conclusions

### 2.4.1. Evolution des vitesses des ondes et porosité (densité de fissures)

Pour interpréter nos données de vitesses des ondes élastiques en termes de paramètres de microstructure, nous avons utilisé un modèle de milieu effectif développé dans [Fortin et al., 2007]. Dans ce modèle, on considère que la roche est constituée d'une matrice aux propriétés élastiques isotrope et que cette matrice contient des pores sphériques et de fissures circulaires aléatoirement orientées (figure 2.23).



**Figure 2.23.** Schéma du modèle d'un milieu contenant des pores sphériques et des fissures circulaires.

On définit la densité de fissures par la relation suivantes :  $\rho = \frac{1}{V} \sum_i c_i^3$  où  $V$  est le volume élémentaire représentatif, et  $c_i$  le rayon de la fissure  $i$ . En notant,  $K$  et  $G$  les modules effectifs du milieu contenant des pores et des fissures ;  $K_0$  et  $G_0$  les modules élastiques correspondant aux modules élastiques de la matrice (sans pore ni fissures) et  $p$  est la porosité, les relations sont les suivantes [Fortin et al., 2007]:

$$\frac{K_0}{K} = 1 + \frac{\rho}{\Gamma} \frac{h}{1-2\nu_0} \left\{ 1 - \frac{\nu_0}{2} \right\} + \frac{p}{1-p} \frac{3(1-\nu_0)}{2(1-2\nu_0)} \quad (2.11)$$

$$\frac{G_0}{G} = 1 + \frac{\rho}{\Gamma} \frac{h}{1+\nu_0} \left\{ 1 - \frac{\nu_0}{5} \right\} + \frac{p}{1-p} \frac{15(1-\nu_0)}{7-5\nu_0} \quad (2.12)$$

où  $h$  est une constante qui dépend de la géométrie choisie pour une fissure, des propriétés du fluide et de la matrice et des interactions entre les fissures. Pour le cas de fissures sèches en forme de monnaie, isolées et réparties aléatoirement :

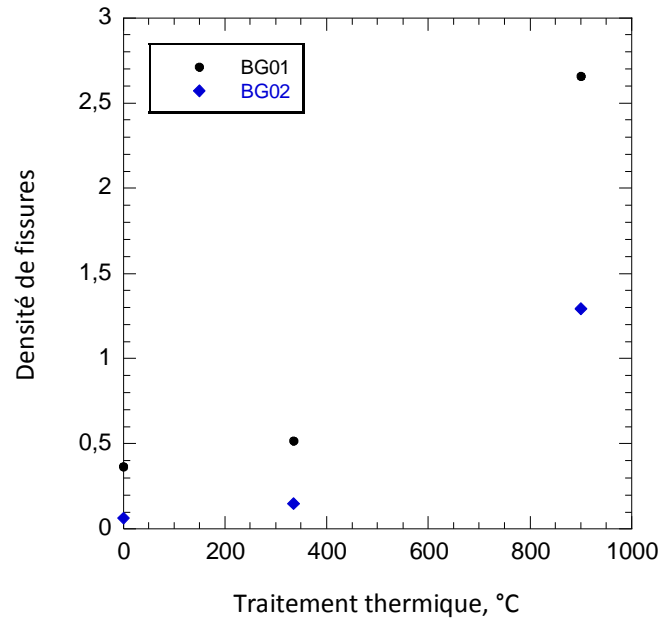
$$h = \frac{16}{9} \frac{(1 - \nu_0^2)}{(1 - \nu_0/2)} \quad (2.13)$$

où  $\nu_0$  est le coefficient de Poisson de la matrice solide.

L'effet de l'interaction de la contrainte entre les pores est pris en compte dans le terme  $\Gamma$ . Dans le cas sec,  $\Gamma = 1 - p$  où  $p$  est la porosité totale mesurée. Dans le cas saturé, l'effet des interactions de contraintes dues à des pores sphériques peut être négligée et  $\Gamma = 1$ .

Les modules effectifs de compression ( $K$ ) et de cisaillement ( $G$ ) peuvent être obtenus directement à partir de l'inversion des données des vitesses des ondes de compression et de cisaillement. Les équations 2.11 et 2.12 peuvent donc être utilisées pour déterminer la densité de fissure  $\rho$ . Les modules élastiques correspondants uniquement à la matrice ( $K_0$  et  $G_0$ ) sont calculés à partir des résultats de vitesses et de porosité obtenue sur le basalte BG02 en supposant une densité de fissures initiales de 0,05.

Les résultats obtenus à partir des inversions de vitesses sont compilés dans la figure 2.24. Sans traitement thermique, l'on trouve une densité de fissures de 0,05 pour BG02 comme attendue et une densité de fissure de 0,36 pour BG01. Ce résultat confirme bien l'existence d'une densité de fissures pré-existantes plus importante pour les échantillons BG01. Avec le traitement thermique, la densité de fissure augmente. Après un traitement thermique de 335 °C l'on estime une densité de fissures de 0,52 pour BG01 et de 0,14 pour BG02. L'effet du traitement thermique de 900 °C est encore plus marqué, puisque dans ce cas, la densité de fissure est de 1,3 pour BG02 et de 2,7 pour BG01. Ces valeurs de 1,3 et 2,7 dépassent le domaine de validité de la théorie. Elles ne sont données qu'à titre indicatif.

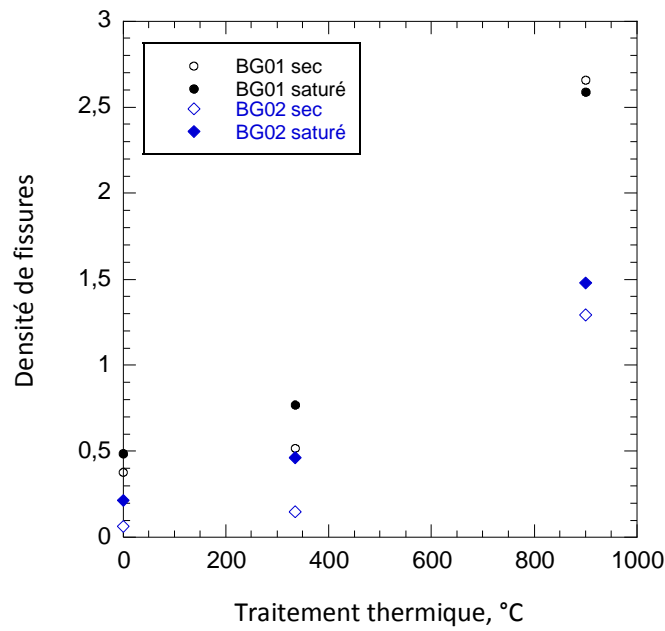


**Figure 2.24.** Evolution de la densité de fissure en fonction des traitements thermiques appliqués sur les échantillons. A partir des données de vitesses des ondes des échantillons secs mesurées à pression ambiante.

Dans le cas saturé on suit la même méthodologie que pour le cas sec, pour calculer les modules effectifs de compression  $K$  et de cisaillement  $G$  (i.e. directement de l'inversion des données des vitesses). Dans ce cas les modules effectifs de la matrice sont calculés à partir des relations suivantes [Fortin et al., 2007]:

$$\frac{K_0}{K} = 1 + \rho \frac{h}{1-2\nu_0} \left\{ 1 - \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\nu_0}{2} \right) \frac{\delta}{1+\delta} \right] \right\} + p \frac{3(1-\nu_0)}{2(1-2\nu_0)} \left\{ 1 - \frac{1}{1+\delta_s} \right\} \quad (2.14)$$

$$\frac{G_0}{G} = 1 + \rho \frac{h}{1+\nu_0} \left\{ 1 - \frac{2}{5} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\nu_0}{2} \right) \frac{\delta}{1+\delta} \right] \right\} + p \frac{15(1-\nu_0)}{7-5\nu_0} \quad (2.15)$$



**Figure 2.25.** Evolution de la densité de fissure en fonction des traitements thermiques appliqués sur les échantillons. A partir des données de vitesses des ondes à pression ambiante des échantillons saturés. Les densités de fissures dans le cas sec ont été reportées sur le graphique en tant que référence.

Les équations 2.14 et 2.15 font apparaître un nouveau paramètre  $\delta$ , qui est relié au facteur de forme. Le facteur de forme est défini comme le rapport entre l'ouverture moyenne de la fissure ( $w$ ) et le rayon moyen de celle-ci ( $c$ )  $\zeta = \frac{w}{c}$ . Le paramètre  $\delta$  est

défini par  $\delta = (1 - \nu_0 / 2) \frac{E_0 \zeta}{K_f} h$  qui compare le module d'incompressibilité du fluide  $K_f$  à

un module d'incompressibilité apparent d'une fissure  $(1 - \nu_0 / 2) E_0 \zeta h$ . Le paramètre  $\delta_s$  qui caractérise le couplage existant entre la matrice, le fluide et la géométrie des pores ; pour le

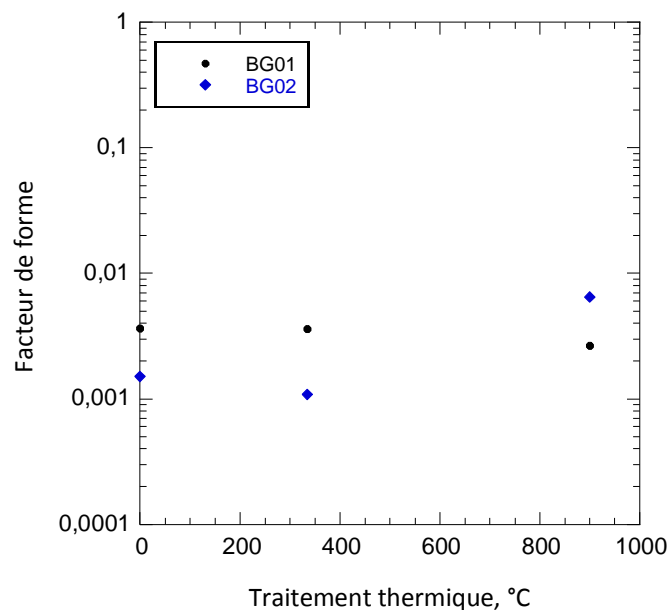
cas des pores sphériques est défini par  $\delta_s = \frac{2 E_0 / K_f - 3(1 - 2\nu_0)}{9(1 - \nu_0)}$ . Dans le cas sec

$$\delta = \delta_s = \infty.$$

La figure 2.25 présente les valeurs de densité de fissures obtenues. On s'attend à ce que la densité de fissure obtenue dans le cas sec soit la même que celle obtenue dans le cas saturé, ce qui est à peu près le cas. Pour le traitement thermique à 335 °C on observe une

différence légèrement plus accentuée. Néanmoins pour les échantillons intacts et pour les échantillons traités à 900 °C, les valeurs obtenues sont similaires dans le cas sec et saturé, ce qui laisse supposer que le modèle utilisé est correct.

Les inversions des vitesses dans le cas saturé permettent d'estimer un second paramètre, le facteur de forme. Sur la figure 2.26 on présente les valeurs des facteurs de forme obtenus pour les échantillons intacts et ceux soumis à des traitements thermiques (i.e. à 335 et à 900 °C). Nous obtenons des valeurs de facteur de forme des fissures dans l'ordre de grandeur de  $10^{-3}$ , ce qui est cohérent avec ce qui est rapporté dans la littérature.



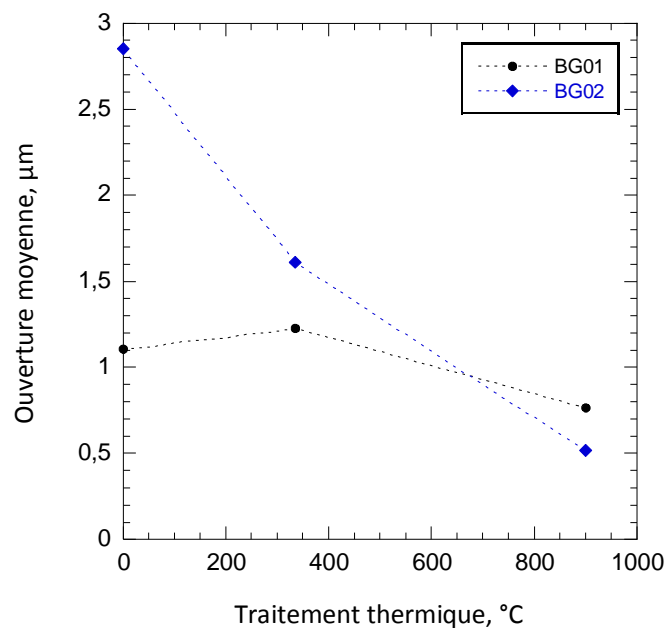
**Figure 2.26.** Evolution du facteur de forme des fissures en fonction des traitements thermiques appliqués sur les échantillons. A partir des données des ondes de vitesses à pression ambiante.

#### 2.4.2. Lien entre l'ouverture moyenne des fissures et la perméabilité

La perméabilité est reliée à la géométrie du réseau poral. Dans le cas d'une roche fissurée, Guéguen et Dienes [1989] ont montré que la perméabilité peut être représentée comme celle d'une roche contenant de fissures en forme de monnaie. Dans ce cas la perméabilité  $k$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$k = \frac{2}{15} fw^2 \zeta \rho \quad (2.17)$$

où  $f$  est le facteur de connectivité,  $w$  est l'ouverture moyenne des fissures,  $\zeta$  est le facteur de forme et  $\rho$  est la densité de fissures. Les basaltes étudiés sont poreux, néanmoins nos données suggèrent que sont les fissures qui contrôlent la perméabilité. Aussi il est possible d'utiliser en première approximation la relation 2.17. La densité de fissures est obtenue via les vitesses des ondes, ainsi que le facteur de forme. En supposant un facteur de connectivité  $f = 1$ , on peut déduire l'évolution de l'ouverture moyenne des fissures.



**Figure 2.27.** Evolution de l'ouverture moyenne des fissures en fonction des traitements thermiques appliqués sur les échantillons. A partir des données déduites des ondes de vitesses à pression ambiante.

Pour le basalte BG01 sans traitement thermique, avec un facteur de forme égal à  $3 \cdot 10^{-3}$ , l'ouverture moyenne des fissures est  $\sim 1 \mu\text{m}$  ce qui conduit à un rayon moyen de fissures d'environ 0,3 mm. L'ouverture moyenne de fissures pour le basalte BG02 est  $\sim 2,85 \mu\text{m}$ .

La figure 2.27 montre l'évolution de l'ouverture moyenne des fissures après l'application des traitements thermiques. Les résultats nous montrent une influence très

différente des traitements thermiques sur l'ouverture moyenne des fissures pour chaque type de basalte. Ainsi, pour le basalte BG01 après le traitement thermique à 335 °C l'ouverture moyenne de fissures reste quasiment invariable (i.e. de 1,1 à 1,2  $\mu\text{m}$ ) ; tandis que pour le basalte BG02 après ce traitement thermique on observe une diminution de l'ouverture moyenne de fissures de 2,85 à 1,61  $\mu\text{m}$ . Après le traitement thermique à 900 °C l'ouverture moyenne des fissures diminue faiblement dans le basalte BG01 (i.e. de  $\sim 1,09$  à  $\sim 0,77$   $\mu\text{m}$ ). Tandis que dans le basalte BG02, cette diminution est un peu plus importante (i.e. de  $\sim 2,85$  à  $\sim 0,51$   $\mu\text{m}$ ).

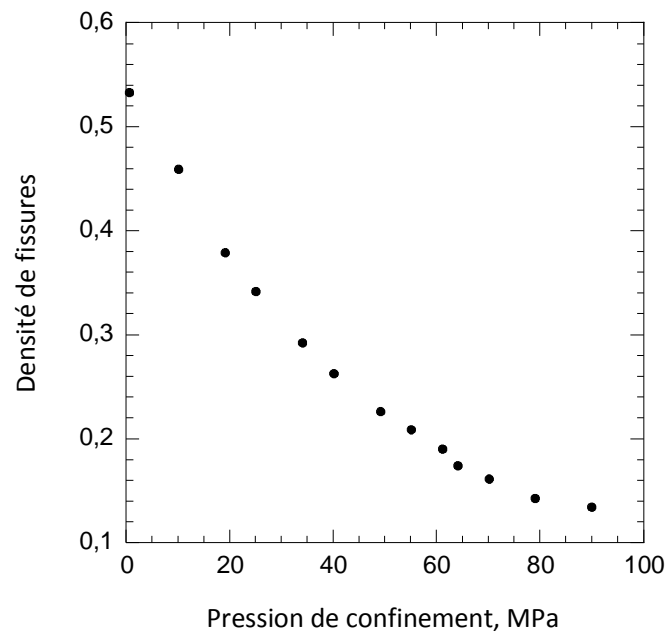
A partir de ces données, on peut déduire que ce sont les fissures qui contrôlent la perméabilité plus que les pores. En général, la porosité de fissures représente seulement 1 à 2 % de la porosité totale. Cependant, la porosité de fissures plus élevée du basalte BG01 a une influence plus importante, que la porosité totale (plus de 10 % de macroporosité) du basalte BG02, sur la perméabilité de la roche.

### **2.4.3. Evolution de la densité de fissures avec la pression**

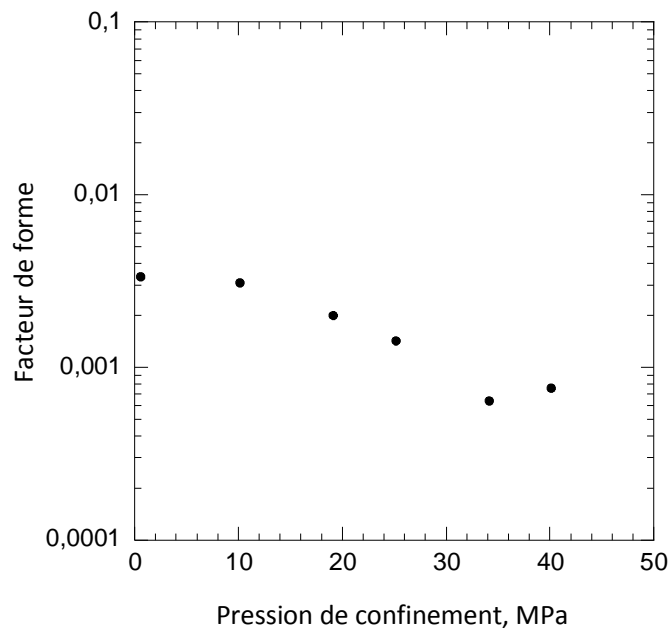
L'interprétation de données des vitesses des ondes de P et S en fonction de la pression de confinement a été faite en suivant la même méthodologie que pour les vitesses à pression constante en fonction au traitement thermique.

La figure 2.28 montre l'évolution de la densité de fissures en fonction de la pression de confinement et illustre bien la fermeture des fissures avec la pression. La densité de fissures diminue exponentiellement avec la pression de confinement, car les microfissures ont été fermées. A une pression de 90 MPa la densité de fissures a diminué environ 75 %. L'ordre de grandeur du facteur de forme des fissures pendant l'application des pressions de confinement est maintenu ( $10^{-3}$ ).





**Figure 2.28.** Evolution de la densité de fissures en fonction de la pression de confinement du basalte BG01 des Galápagos.



**Figure 2.29.** Evolution du facteur de forme des fissures en fonction de la pression de confinement du basalte BG01 des Galápagos.

# Propriétés physiques des Basaltes des Iles Galápagos – Etude in situ

## Résumé



L'île de Santa Cruz est la plus peuplée de l'archipel des Galápagos (Équateur). Elle fait face à d'importants problèmes de ressources en eau qui pourraient conduire à un impact majeur sur leur écosystème unique et inaltéré, reconnu comme un patrimoine mondial en danger (2007). La rareté des données géologiques et hydrologiques associée à la difficulté d'accès pour les mesures sur le terrain conduisent à une mauvaise compréhension de l'hydrogéologie de l'île. Néanmoins quelques caractéristiques du terrain géologique étudié sont connues. L'île est formée par une série de coulées de lave basaltique fracturées recoupées par des failles. De plus, le biseau salé a été précisément imagé par une méthode électro-magnétique hélicoptérée appelée TDEM [D'Ozouville et al., 2008 ; Auken et al., 2009].

Une étude géophysique de sismique réfraction (échelle métrique, in-situ) a été réalisée dans le but d'estimer les vitesses sismiques et l'épaisseur des différentes couches géologiques superficielles constitutives de l'île Santa Cruz. Cette étude a permis d'imager des structures géologiques jusqu'à une profondeur de 40 m. Par ces mesures géophysiques, on a pu caractériser l'épaisseur et la vitesse des ondes dans différentes couches géologiques ainsi que le niveau piézométrique. En particulier, deux entités géologiques constituées de coulées de lave basaltique fracturée ont été étudiées : l'une sèche, l'autre saturée en eau. Dans la couche sèche, les vitesses d'ondes P sont d'environ 1550 m/s, alors que dans la couche saturée, elles sont d'environ 2450 m/s. Des valeurs de vitesse similaires ont été obtenues sur les différents sites de mesure, ce qui tend à montrer que les propriétés élastiques de ces milieux géologiques sont homogènes et isotropes (à l'échelle de l'expérience sismique réfraction ~100 m).

Les vitesses sismiques longitudinales (*i.e.*  $V_p$ ) dans les milieux sec et saturé ont été inversées à l'aide de mesures en laboratoire sur un basalte intact et d'un modèle théorique de milieu effectif.

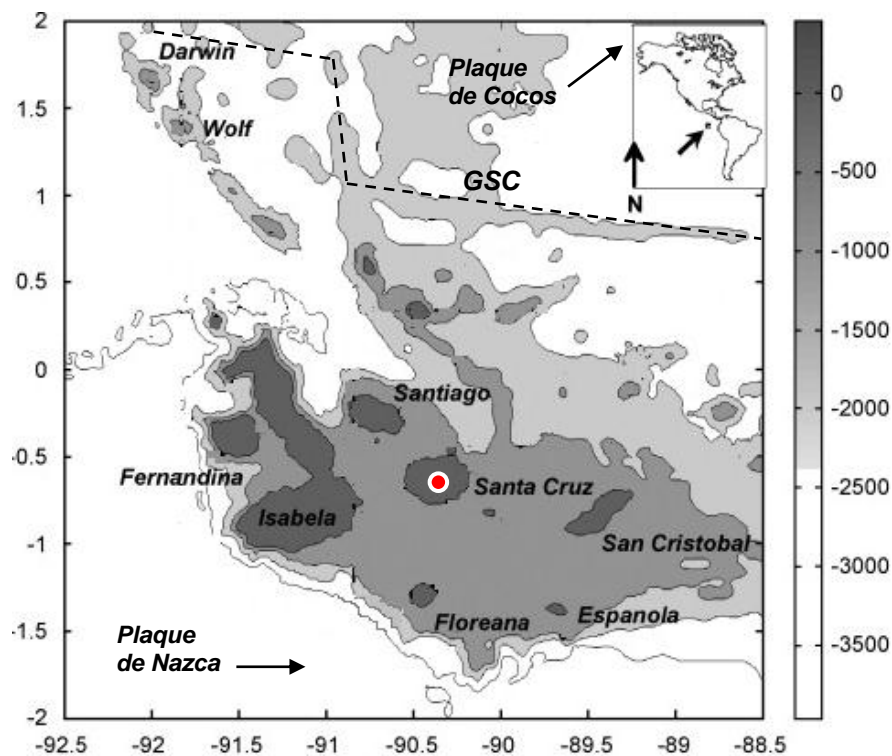


### 3.1. Introduction

#### 3.1.1. Localisation géographique

L'archipel des Galápagos est situé dans l'océan Pacifique à environ 1000 km de la côte Équatorienne sur le côté convexe d'une forte courbure dans la Dorsale Est-Pacifique. Cette dorsale médio-océanique se trouve à environ 1000 km à l'Ouest des îles [Cox, 1971]. L'archipel est à 100 km au sud du « Galápagos Spreading Center (GSC) » qui sépare les plaques Cocos et Nazca [Geist et al., 1998].

L'archipel des Galápagos se compose de 13 grandes îles volcaniques, 6 petites îles et 107 rochers et îlots, répartis autour de l'équateur terrestre, sur la plaque de Nazca. Il a été formé au-dessus du point chaud en activité des Galápagos, dont le centre éruptif est actuellement présent sous les îles de Fernandina et Isabella, avec sept volcans émergents : La Cumbre sur Fernandina, Equateur, Wolf, Darwin, Alcedo, Sierra Negra et Cerro Azul sur Isabella [Kent et al., 2010 ; Gibson et Geist, 2010]. La formation des îles Galápagos a débuté il y a environ 3 Ma [Kent et al., 2010].



**Figure 3.1.** Localisation géographique des îles Galápagos. [Sweet et al., 2007] modifié.

### **3.1.2. Sismique réfraction, rappel**

La sismique réfraction est la première technique historiquement utilisée en exploration pétrolière (détection de dômes de sel dans le golfe du Mexique au cours des années 20). Actuellement, elle est principalement utilisée en génie civil et en hydrogéologie pour prospector les formations superficielles. Cette méthode permet notamment de mesurer le niveau piézométrique et d'identifier des zones fracturées dans le socle. Elle ne nécessite que l'enregistrement des temps d'arrivées des premières ondes (directes ou réfractées) pour en déduire un modèle géologique. Les ondes réfractées voyagent le long de l'interface et retournent vers la surface comme des ondes frontales (*head waves*). Elles se déplacent à la vitesse du milieu le plus profond. Différents principes et lois régissent la propagation et la trajectoire (rais sismiques) des ondes sismiques au cours du processus de réfraction.

#### **3.1.2.1. Le principe d'Huyghens**

Il est basé sur une construction géométrique simple qui permet de calculer à partir d'une position donnée, la position future du front d'onde. Ce principe considère que chaque point d'un front d'onde est une source indépendante, émettant dans toutes les directions des ondes élémentaires appelées ondelettes qui sont à leur tour de nouveaux fronts d'ondes. Les vibrations qu'elles engendrent se détruisent mutuellement par interférence destructives, excepté sur une surface appelée enveloppe des ondelettes et qui constitue elle-même un front d'onde (Dubois et Diament, 1997).

#### **3.1.2.2. Le principe de Fermat**

Ce principe établit qu'une perturbation allant d'un point à un autre d'un milieu suit une trajectoire (rais) telle que, par rapport à des autres trajectoires à proximité, le temps nécessaire pour parcourir est minimum.

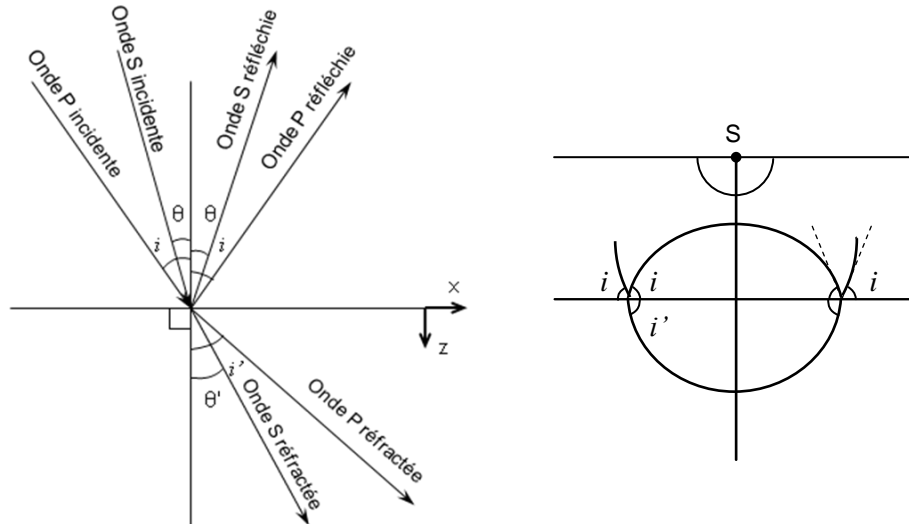
#### **3.1.2.3. Loi de Snell-Descartes**

Cette loi est basée sur les processus de réflexion et de transmission (réfraction) des ondes au travers d'interfaces séparant des milieux avec différentes propriétés élastiques. Le principe de la loi de Snell-Descartes peut être observé dans la figure 3.2. La figure présente deux milieux de propriétés élastiques différentes. Le premier milieu a pour propriétés

intrinsèques une vitesse d'onde P  $V_{P1}$ , une vitesse d'onde S  $V_{S1}$  et de densité  $\rho_1$  ; et le second milieu à pour propriétés  $V_{P2}$ ,  $V_{S2}$  et  $\rho_2$ . On note  $i$  et  $\theta$  les angles de réflexion des ondes P et S à l'interface entre les deux milieux. Les angles  $i'$  et  $\theta'$  sont les angles de réfraction des ondes P et S dans le second milieu. Snell-Descartes a montré que l'angle d'incidence de l'onde P est égal à l'angle de réflexion de l'onde dans le premier milieu. La loi de Snell-Descartes implique directement les relations suivantes:

$$\frac{\sin i}{V_{P1}} = \frac{\sin i'}{V_{P2}} = r \quad (3.1)$$

$r$  est le paramètre du rai, il est constant pour un rai donné.



**Figure 3.2.** Schéma de la propagation des ondes sismiques à l'interface de deux milieux. Loi de Snell-Descartes. a) Rais sismiques b) Géométrie des fronts d'ondes longitudinales.

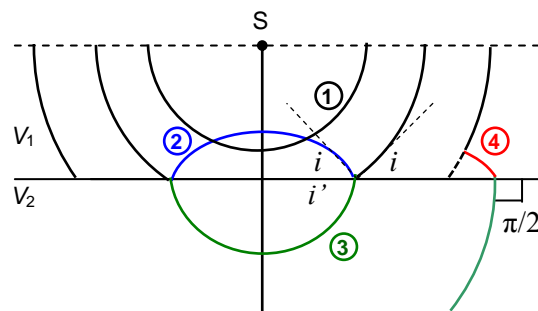
#### 3.1.2.4. Loi de réfraction

Comme vu précédemment, la loi de réfraction de Snell-Descartes établie que le rapport entre les sinus de l'angle d'incidence et de l'angle réfracté est égal au rapport entre les vitesses des milieux 1 et 2 tel que :

$$\frac{\sin i}{\sin i'} = \frac{V_1}{V_2} \quad (3.2)$$

Habituellement, on considère un milieu de vitesse  $V_1$  recouvrant un deuxième milieu semi infini de vitesse  $V_2$  supérieure à  $V_1$ . Ce cas est généralement représentatif de la géologie terrestre où les vitesses d'ondes augmentent avec l'enfouissement.

Sur une coupe verticale, le front d'onde se représente comme illustré dans la figure 3.3. A l'arrivée du front d'onde à l'interface entre les deux milieux, on peut globalement observer trois types d'ondes : les ondes directes (noté 1), les ondes réfléchies vers le milieu supérieur (noté 2) et les ondes réfractées vers le milieu inférieur. Dans les faits, un quatrième front d'onde peut être observé. En effet, le front d'onde réfracté vers le milieu inférieur ne présente pas une courbure constante, et peut se caractériser en deux fronts d'onde distincts : l'un se propageant vers le bas (noté 3), l'autre réfracté vers la couche supérieure (noté 4). Ce quatrième front d'onde est plus éloigné du point de tir que le front d'onde directe (noté 1). Il arrivera plus rapidement aux géophones que le front d'ondes directes.



**Figure 3.3.** Fronts des ondes lors de leur propagation : (1) des ondes directes, (2) des ondes réfléchies vers le milieu supérieure, (3) des ondes réfractées vers le milieu inférieur, et (4) des ondes réfractées vers la couche supérieure lorsque on atteint l'angle critique.

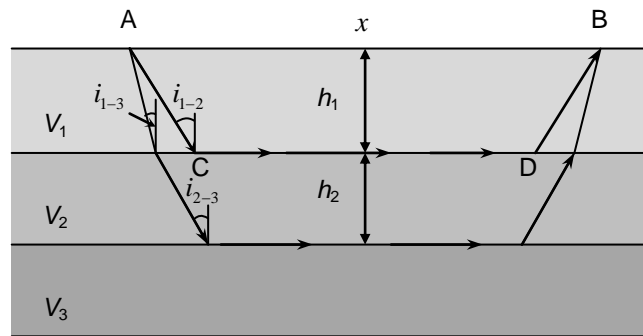
L'onde réfractée vers le milieu supérieure (notée 4) est générée lorsque les faisceaux provenant de la source atteignent l'angle critique  $i_c$ , à l'interface entre les milieux. Par la suite le front d'onde réfracté à  $\pi/2$  se propage le long de l'interface entre les deux milieux, mais avec la vitesse du milieu inférieur.

L'angle critique est atteint lorsque l'angle de réfraction est supérieur à l'angle d'incidence, c'est à dire quand il est égal à  $90^\circ$ , ce qui entraîne une expression qui est définie par la vitesse des couches.

$$\sin i_c = \frac{V_1}{V_2} \quad (3.3)$$

### 3.1.2.5. Réfraction le long d'interfaces horizontales

La figure 3.4 montre trois milieux successifs d'épaisseur  $h_1$ ,  $h_2$  et  $h_3$ , et de vitesses  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ . On considère  $V_1 < V_2 < V_3$ . La distance entre le point de tir (A) et le point de réception (B) est notée  $x$ . Cette distance  $x$  est plus grande que la distance critique  $x_c$  (lorsque  $x = x_c$  les ondes réfléchies et réfractées sont les mêmes).



**Figure 3.4.** Schéma du principe de la sismique réfraction pour le cas des milieux à couches parallèles avec des interfaces horizontales [Dubois et Diament, 1997].

Le temps de parcours de l'onde dépend de la distance parcourue et de la vitesse de chaque couche. Ainsi, le temps de parcours  $t_1$  le long du rai sismique qui suit le trajet ACDB (Dubois et Diament, 1997):

$$t_1 = \frac{AC}{V_1} + \frac{CD}{V_2} + \frac{DB}{V_1} \quad (3.4)$$

A partir de la géométrie, les distances sont les suivantes:

$$AC = BD = \frac{h_1}{\cos i_{1-2}} \quad (3.5)$$

$$CD = x - 2h_1 \tan i_{1-2}, \text{ donc} \quad (3.6)$$

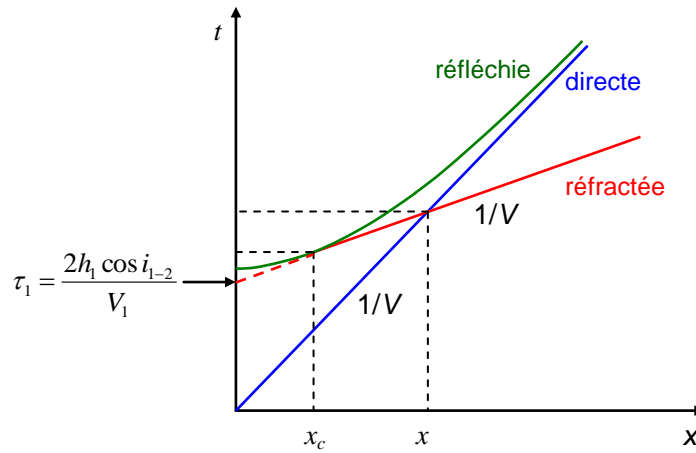
$$t_1 = \frac{2h_1}{V_1 \cos i_{1-2}} + \frac{x - 2h_1 \tan i_{1-2}}{V_2} \quad (3.7)$$



Cela peut être réduit à:

$$t_1 = \frac{x}{V_2} + \frac{2h_1 \cos i_{1-2}}{V_1} \quad \text{ou} \quad t_1 = \frac{x}{V_2} + \frac{2h_1 \sqrt{V_2^2 - V_1^2}}{V_1 V_2} \quad (3.8)$$

Cette équation est l'équation d'une droite de pente  $1/V_2$  et d'ordonnée à l'origine  $\tau_1 = \frac{2h_1 \cos i_{1-2}}{V_1}$  (figure 3.5). Cette ordonnée est souvent désignée sous le nom d'intercept (i.e. intersection).



**Figure 3.5.** Les hodochrones des ondes, directe, réfléchie et réfractée d'un milieu à deux couches parallèles avec des interfaces horizontales.

Dans le cas de deux interfaces horizontales, l'angle critique de réfraction entre la deuxième et troisième couche est noté  $i_{2-3}$ . A la limite entre la couche 1 et la couche 2, la loi de Snell-Descartes donne (Dubois et Diament, 1997):

$$\sin i_{1-3} = \frac{V_1}{V_2} \sin i_{2-3} = \frac{V_1}{V_2} \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_3} \quad (3.9)$$

Le temps de parcours  $t_2$  peut être écrite comme:

$$t_2 = \frac{x}{V_3} + \frac{2h_1 \cos i_{1-3}}{V_1} + \frac{2h_2 \cos i_{2-3}}{V_2} \quad (3.10)$$

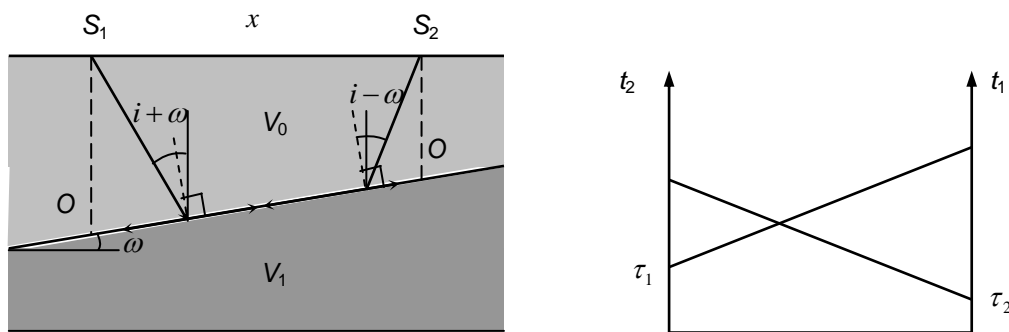
La pente d'une troisième droite est  $1/V_3$ . L'intercepte de la dromochronique sera :

$$\tau_2 = \frac{2h_1 \cos i_{1-3}}{V_1} + \frac{2h_2 \cos i_{2-3}}{V_2} \quad (3.11)$$

### 3.1.2.6. Réfraction le long d'interfaces inclinées

Pour la réfraction le long des interfaces inclinées, on considère comme paramètre supplémentaire le pendage de l'interface représentée par l'angle  $\omega$ .

La figure 3.6 montre deux milieux séparés par une interface inclinée. Sur le profil direct, le point  $S_1$  est le point de tir et  $O_1$  le point d'enregistrement ; sur le profil inverse,  $S_2$  est le point de tir et  $O_2$  le point d'enregistrement. Les deux hodochrones  $t_1$  et  $t_2$  présentent inégalité des pentes et des ordonnées à l'origine  $\tau_1$  et  $\tau_2$ .  $V_{11}$ ,  $V_{12}$  sont les vitesses apparentes données par les pentes des deux hodochrones directe et inverse.  $V_0$  et  $V_1$  sont les vitesses vraies (Dubois et Diament, 1997).



**Figure 3.6. a)** Schéma du principe de la sismique réfraction le long des interfaces inclinées. **b)** Les hodochrones des ondes issues du profil direct et du profil inverse (Dubois et Diament, 1997).

De la figure, on extrait :

$$\begin{aligned} h_{S_1} &= h_{O_2} = h_{O_1} + xtg \omega \\ h_{S_2} &= h_{O_1} = h_{O_2} - xtg \omega \\ \sin i_c &= \frac{V_0}{V_1} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$i_c + \omega = \arcsin \frac{V_0}{V_{11}} \quad (3.1.3)$$

$$i_c - \omega = \arcsin \frac{V_0}{V_{12}}$$

$$\text{d'où } \omega = \frac{1}{2} \left[ \arcsin \frac{V_0}{V_{11}} - \arcsin \frac{V_0}{V_{12}} \right] \quad (3.14)$$

$$\text{et } V_1 = \frac{2V_{11} \cdot V_{12}}{V_{11} + V_{12}} \cos \omega \quad (3.15)$$

$$\text{en calculant } \sin(i_c + \omega) + \sin(i_c - \omega) = 2 \sin i_c \quad (3.16)$$

$$\text{si } \omega \ll i \text{ on a } V_1 \approx \frac{2V_{11} \cdot V_{12}}{V_{11} + V_{12}} \quad (3.17)$$

$$\tau_1 = \frac{h_{o1}}{V_0} \cos(i + \omega) \text{ avec } (i + \omega) = \arcsin \frac{V_0}{V_{11}} \quad (3.18)$$

$$h_{o1} = \frac{V_0 \tau_1}{\cos \left[ \arcsin \frac{V_0}{V_{11}} \right]} \quad (3.19)$$

$$h_{o2} = \frac{V_0 \tau_2}{\cos \left[ \arcsin \frac{V_0}{V_{12}} \right]}$$

## 3.2. Protocole expérimental




### 3.2.1. Choix de sites

Tous les profils de sismique réfraction ont été effectués sur l'île Santa Cruz. Le choix des sites sur l'île a été établi selon différentes contraintes : l'accessibilité (les plus grandes lignes sismiques font 150 m de long), l'autorisation des autorités locales (Parc National Galápagos, Municipalité, Station Scientifique Charles Darwin) et l'intérêt scientifique. Nous avons choisis deux sites proches de la côte (Beagle altitude 6 m ; Mirador, altitude 20 m) et le site de Villacis, altitude 393m, où est installée une station météo et où sont réalisés des mesures de caractérisation des propriétés hydriques des sols et de flux de transfert hydrique (évaporation/recharge).



**Figure 3.7.** Localisation géographique des trois sites choisis pour la sismique réfraction : Beagle, Mirador et Villacis.

**Tableau 3.1.** Description des sites Beagle, Mirador et Villacis.

Site	Latitude	Longitude	Altitude	Descriptif du site	Photo
Beagle	S 0°44'59.9"	W 90°18'40.7"	6.5 m	Substratum basaltique affleurant Géophones insérés dans les fissures de surface	
Mirador	S 00°44'10.1"	W 90°19'23.0"	20 m	Futur quartier résidentiel 20 cm de débris volcaniques tassés constituant le soubassement d'une future route	
Villacis	S 00°40'23.1"	W 90° 19'26.1"	393 m	Sol végétal épais Végétation dense Humidité très forte (garua) ~100 %	

### 3.2.2. Acquisition de données sismiques

L'acquisition sismique n'est possible que par l'utilisation de trois équipements standards :

- un système d'acquisition et de stockage des données (sismogrammes notamment)
- une source sismique reliée au système d'acquisition pour la base temporelle
- des géophones permettant de mesurer un déplacement vertical du sol



*Figure 3.8. Equipements sismiques déployés sur le terrain.*

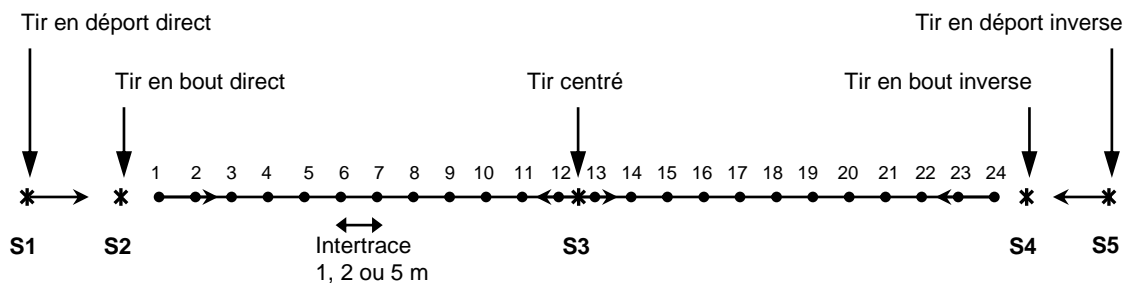
Pour cette étude de sismique réfraction, la **source sismique** était constituée d'un marteau. Il s'agit d'une source respectueuse pour l'environnement. Le marteau génère des vibrations dans le sol qui se transmettent au soubassement rocheux. Lorsque le train d'ondes atteint l'interface entre deux matériaux (couches géologiques) de différentes vitesses sismiques, les ondes sont réfractées selon la loi de Snell-Descartes. Lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle critique à l'interface, l'onde réfractée se déplace le long de l'interface entre les deux couches. Cette interface est considérée comme un réfracteur.

Le **système d'acquisition** est composé d'une ligne de 24 capteurs (**géophones**) espacés toujours de la même distance (1, 2 ou 5 m selon le site) et relié à la station d'acquisition (figure 3.9). Les **câbles sismiques** connectent deux fils dans chaque moitié des géophones. Chaque câble contient à son tour de câblage pour transporter le signal de chaque géophone à la station d'acquisition et de stockage. Le **câble « trigger »** permet de connecter la source sismique à la station, de sorte qu'à l'instant où on effectue le tir, le système d'enregistrement commence à enregistrer les signaux des géophones.

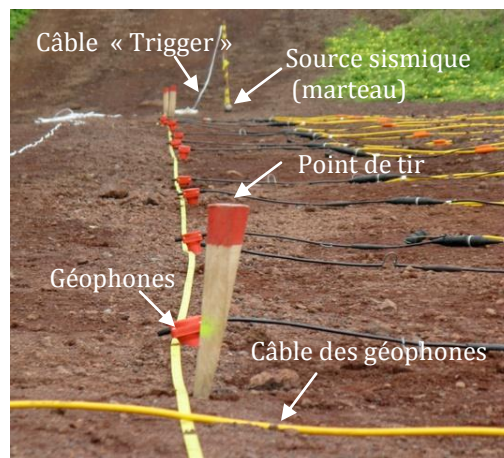
Les géophones transforment les vibrations du sol en un signal électrique. Ce signal électrique est enregistré et traité par la **station de stockage et de digitalisation**. Elle dispose de ports d'entrée par lesquels les signaux envoyés par les géophones arrivent. Ces signaux peuvent être filtrés et numérisés en fonction des options définies par l'utilisateur.

Le temps de parcours du train d'ondes P à partir de la source sismique au géophone est fonction de la distance entre eux, de la profondeur du réfracteur et des vitesses sismiques des couches à travers laquelle l'onde passe. L'unité de temps est généralement la milliseconde (1 ms = 0,001 s).

a)



b)



**Figure 3.9.** a) Schéma du dispositif d'acquisition. b) Réalisation d'un dispositif sur le terrain (site Mirador).

Les tirs, effectués au marteau, sont réalisés sur 5 points sources : 1 source centrale notée S3 disposée sur la ligne à équidistance des capteurs 12 et 13, deux sources en bout de ligne, S2 avant le géophone 1 et S4 après le géophone 24 et deux sources déportées, S1 en

déport de S2 et S5 en déport de S4. N'ayant sur le terrain que 12 géophones, il a fallu tirer deux fois sur chaque source (répétition de profil).

La station DaqLink a été louée chez Abem France (35) et les géophones ainsi que la flute ont été mis à disposition par le département de géophysique de IFP Énergies nouvelles dans le cadre d'une collaboration scientifique.

### 3.2.3. Traitement des données sismiques

L'objectif d'une étude de sismique réfraction est d'inverser un modèle du sous-sol à partir des vitesses et de la profondeur des interfaces. Pour atteindre cet objectif, on suit le protocole suivant : le pointage automatique ou manuel des premières arrivées sur les sismogrammes, la construction des courbes de la distance de parcours en fonction du temps et le calcul de vitesses.

Pour le traitement sismique, le logiciel "SeisImager" a été utilisé. Il contient plusieurs modules avec des applications différentes. Le paquet "SeisImager" est composé de quatre programmes qui sont *Pickwin* (*Pick First Breaks or Dispersion Curves*), *Plotrefa* (*Refraction Analysis*), *GeoPlot* (*Visualize Data*), *WaveEq* (*Surface Wave Analysis*) et *Surface Wave Analysis Wizard*. Parmi ces différents modules, seuls deux ont été utilisés pour le traitement de nos données, *Pickwin*<sup>©</sup> pour la sélection des premières arrivées et *Plotrefa*<sup>©</sup> pour l'analyse de la réfraction. Le module *Pickwin* contient essentiellement les commandes nécessaires pour effectuer la sélection des premières arrivées, directement à partir des données acquises dans le terrain. En sortie du module, nous disposons des courbes offset – temps d'arrivée qui sont inversées par la suite au cours de la tomographie.

Le module *Plotrefa* est utilisé pour effectuer la tomographie sismique. Les courbes offset – temps sont divisées par morceaux selon les différentes pentes retrouvées qui correspondent aux différentes couches géologiques traversées. On génère un modèle initial contenant comme paramètres la vitesse maximale, la vitesse minimale et l'élévation moyenne de la surface du modèle à générer. On cherche ensuite à inverser les paramètres initiaux du modèle afin de les faire caler aux données observées. Un modèle de variations de vitesses par un gradient affaibli par couche est ainsi créé, selon le nombre de portions de



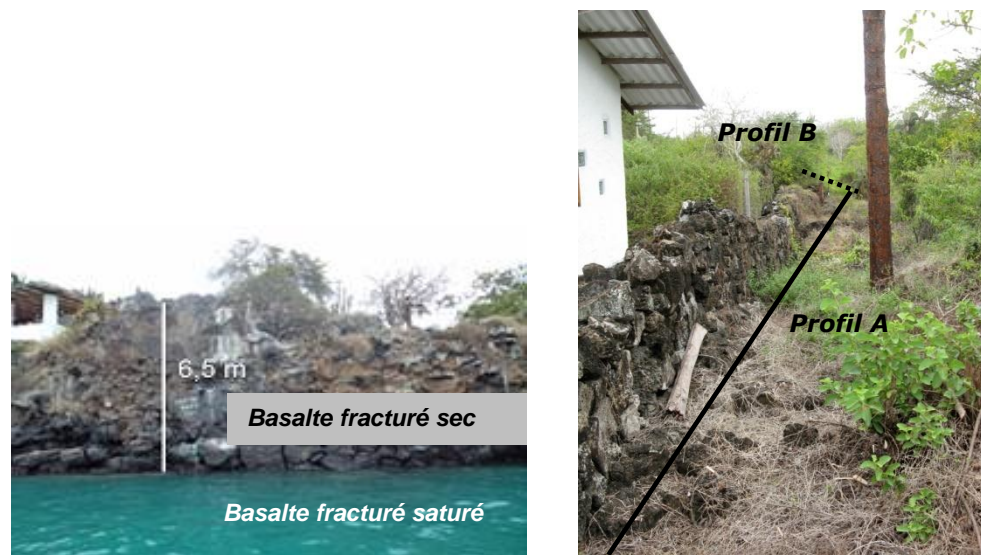
courbes identifiées lors de la première étape. A partir de ce modèle, on extrait finalement les profondeurs de chaque interface calées à partir de l'altitude de chaque géophone.

La génération du modèle final est déduite du nombre de couches et des vitesses inversées pour chacune d'entre elles.

### 3.3. Résultats

#### 3.3.1. Données géophysiques

##### a) Site Beagle



*Figure 3.10. a) Description sommaire du Site Beagle. b) Profils sismiques réalisés sur le site Beagle.*

Sur le site de Beagle (altitude +6.5 m) deux profils sismiques perpendiculaires ont été réalisés (figure 3.10). L'espace entre les géophones est de 1 m. La figure 3.11 montre les différentes courbes offset – temps d'arrivée obtenues pour le profil A. Un modèle à 3 couches est construit pour ce site.



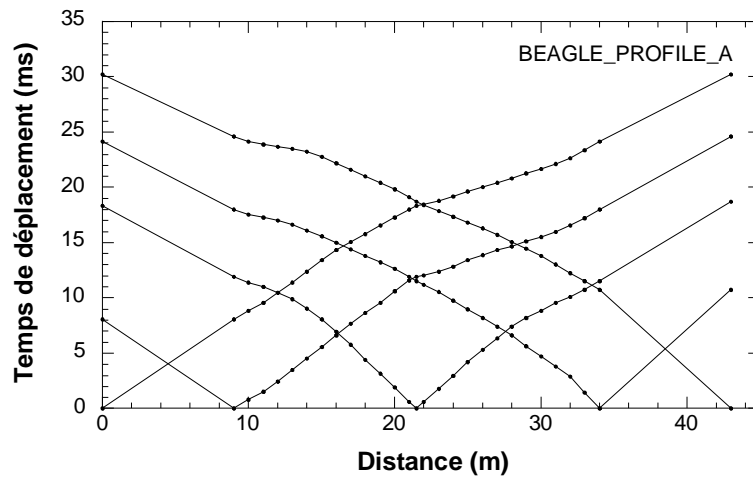


Figure 3.11. Courbes offset – temps d'arrivée des ondes P, profil A, site de Beagle.

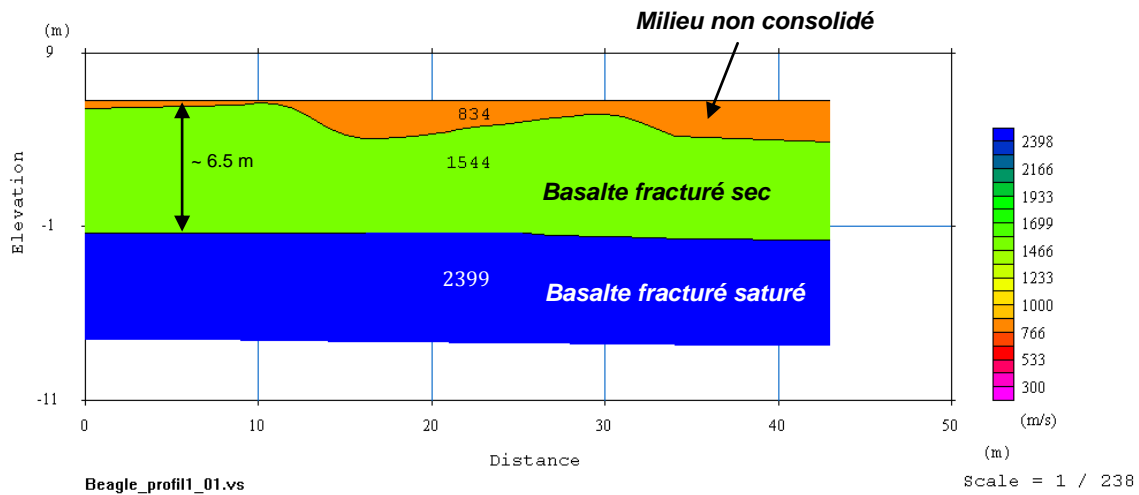
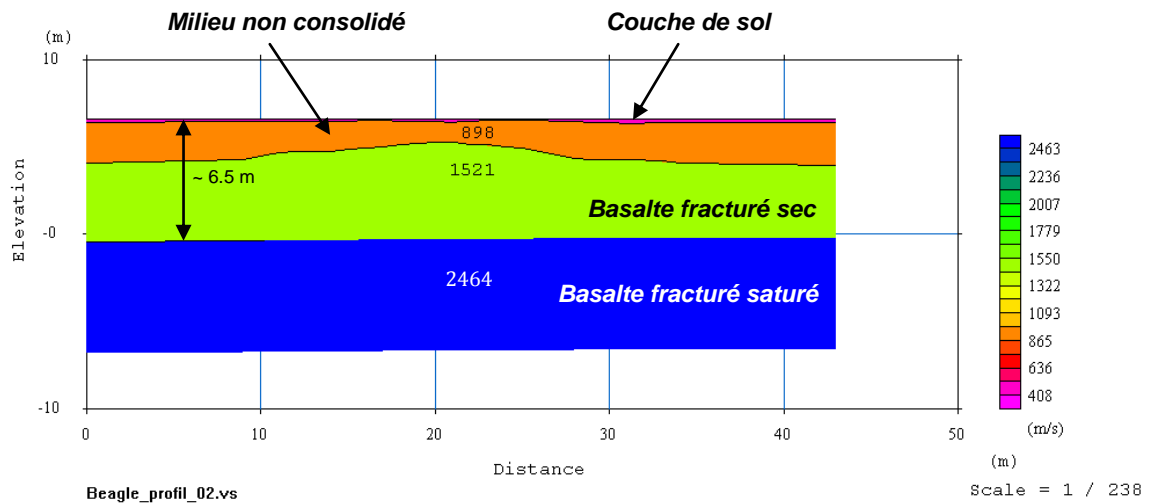


Figure 3.12. Tomographie sismique obtenue par inversion des temps d'arrivée pour le profil A du site Beagle.

Les figures 3.12 et 3.13 présentent les résultats obtenus respectivement sur le profil A et le profil B du site Beagle. Trois couches sont mises en évidence, une première, imagée en orange qui correspond à un milieu non consolidé (vitesse très faible), une deuxième couche, imagée en vert, qui peut être interprétée comme une couche de basalte fracturé sec. Enfin, une couche imagée en bleu est identifiée, la vitesse des ondes P y est plus rapide. Cette couche pourrait correspondre à du basalte fracturé saturé en eau de mer.



**Figure 3.13.** Tomographie sismique obtenue par inversion des temps d'arrivée pour le profil B du site Beagle.

Les valeurs trouvées pour les vitesses des ondes P dans le basalte fracturé sont similaires pour les profils A et B (pour le basalte fracturé sec environ 1550 m/s et pour le basalte fracturé saturé d'eau de mer autour de 2400 m/s), qui montre que les propriétés élastiques du basalte fracturé sont isotropes (à l'échelle du site).

## b) Site Mirador

Le site Mirador est plus éloigné de la côte et se situe à une altitude de 20 m au-dessus du niveau de la mer. Les tirs sismiques ont été effectués sur une future route desservant un futur quartier résidentiel. Sur ce site a été réalisé un seul profil sismique en direction NW-SE, la distance entre les géophones étant de 2 m.

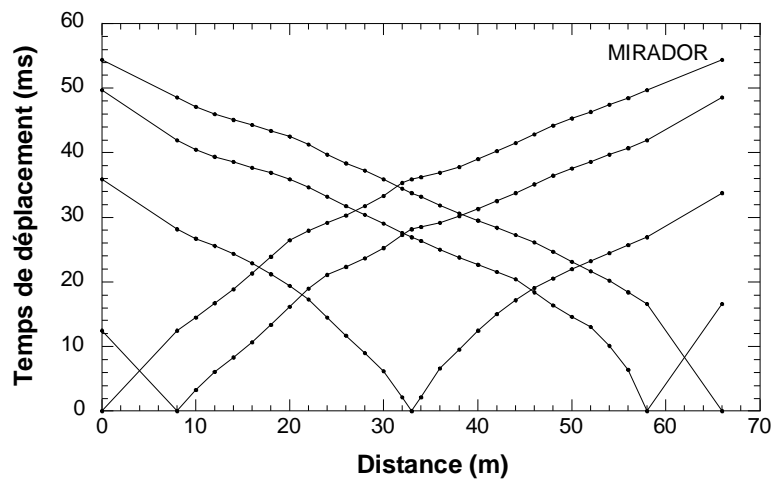


Figure 3.14. Courbes offset – temps d'arrivée des ondes P, site Mirador.

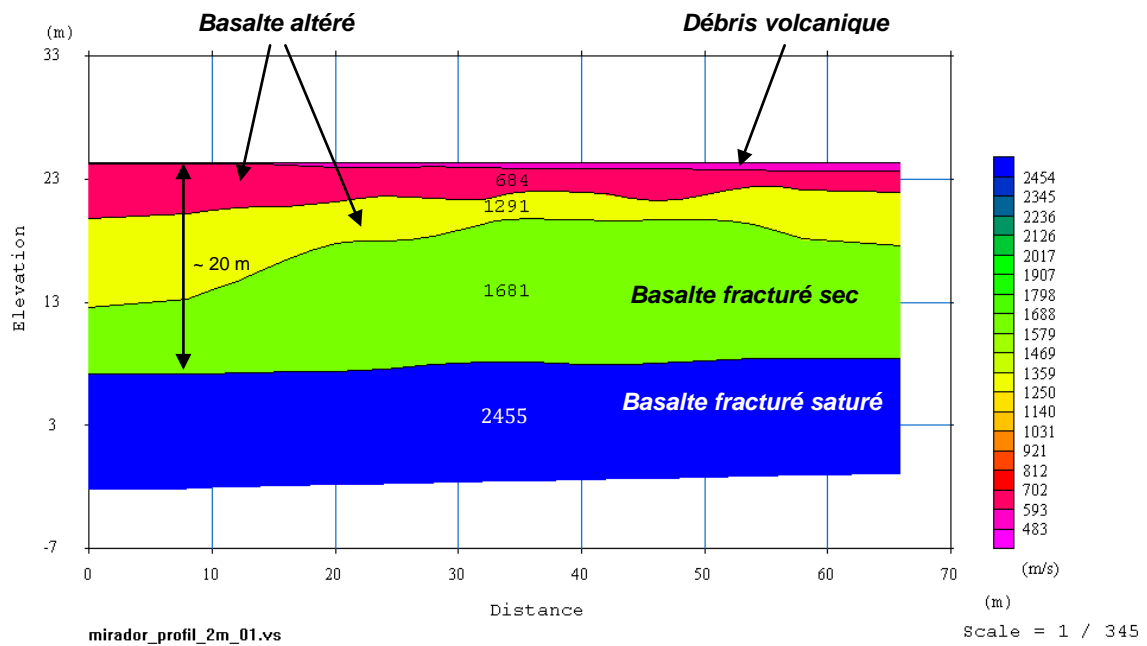
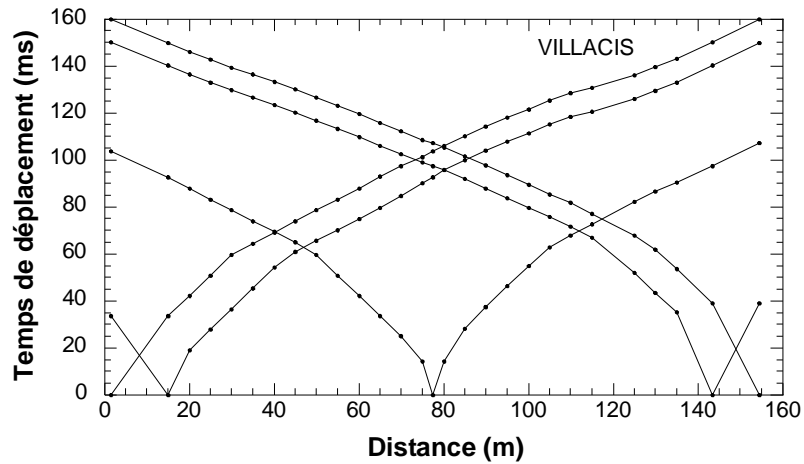


Figure 3.15. Tomographie sismique obtenue par inversion des temps d'arrivée, site Mirador.

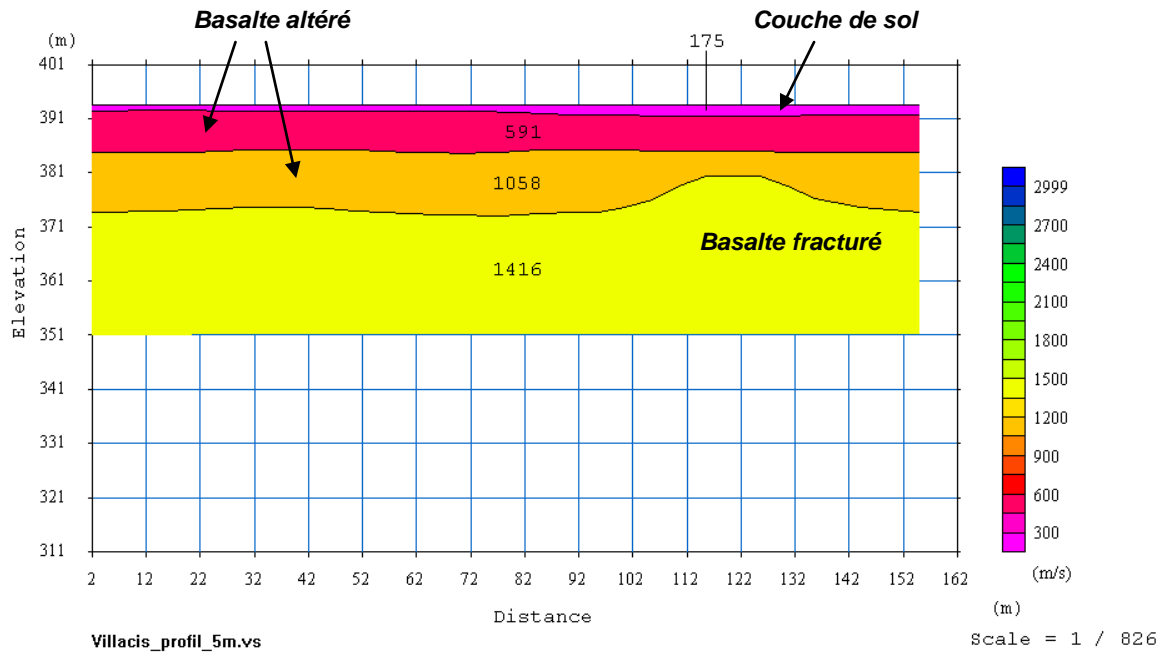
Les valeurs trouvées sur ce second site pour les vitesses des ondes P dans le basalte (~1680 et ~2450 m/s) sont similaires aux valeurs trouvées dans Beagle. Ceci semble confirmer l'idée que les propriétés élastiques du basalte fracturé sont relativement homogènes à une échelle plus grande (ordre du kilomètre).

**c) Site Villacis**

Sur le site Villacis un seul profil sismique a été effectué, l'espacement entre les géophones étant de 5 m. Ce site est situé loin de la côte, à une altitude d'environ 400 m au-dessus du niveau de la mer. La profondeur d'investigation sur ce site atteint 40 m par sismique réflexion.



*Figure 3.16. Courbes offset – temps d'arrivée des ondes P, site Villacis.*



*Figure 3.17. Tomographie sismique obtenue par inversion des temps d'arrivée, site Villacis.*

La figure 3.17 montre le profil sismique du site Villacis avec un modèle à quatre couches. En altitude, l'altération est beaucoup plus forte avec un développement d'une couche de sol conséquent. On trouve deux couches possédant des vitesses d'environ 600 et 1000 m/s, lesquelles peuvent correspondre à des couches de basalte altéré. Enfin, on atteint une quatrième couche qui possède une vitesse d'environ 1400 m/s de vitesse, laquelle peut correspondre à un basalte fracturé. Cette valeur est assez comparable à celles retrouvées sur les autres sites (~1500 m/s). Cependant cette vitesse correspond au basalte sec sur les autres sites. Cette vitesse sur un basalte situé sous une couche de sol et une couche de basalte altéré pourrait correspondre à l'existence d'un système de fractures sub-verticales ouvertes qui drainent le fluide vers les aquifères sous-jacents.

Dans le tableau 3.2, on présente une synthèse des données géophysiques obtenues sur le basalte fracturé de l'île Santa Cruz.

**Tableau 3.2.** Synthèse des données géophysiques mesurées sur le basalte fracturé de l'île Santa Cruz.

	Basalte fracturé sec	Basalte fracturé saturé
Vitesse d'onde P (km/s)	1,4 – 1,7	2,4 – 2,5

### 3.3.2. Mesure de perméabilité *in situ*

La perméabilité dans les roches ignées est contrôlée par les réseaux de fissures et de fractures à toutes les échelles [Sausse et al., 2001 ; Nara et al., 2011]. Il est généralement admis que la perméabilité d'un massif basaltique est majoritairement contrôlée par le réseau de faille et de joint inter-coulée à l'échelle métrique voire kilométrique. La perméabilité de la matrice est souvent considérée comme un paramètre d'ordre secondaire pour la perméabilité totale. Cependant, il semble important de vérifier cette idée sur le terrain. Pour valider cette hypothèse, nous avons effectué des mesures *in situ* de la perméabilité de la matrice du basalte à l'aide d'un perméamètre de terrain. Ces mesures ont été effectuées sur une structure d'empilement des coulées de lave, dans le site connu sous le nom de « Las Grietas » proche à Puerto Ayora. Il s'agit de grandes fissures métriques

orientées globalement est – ouest localisées dans la partie sud de l'île. Au fond de ces « grietas », l'aquifère de base est visible, il s'agit d'un mélange d'eau de mer et d'eau douce.

Sur les coulées de lave, les perméabilités mesurées sont inférieures à  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>, limite du perméamètre de terrain. Des mesures ont été faites sur les inter-coulées qui sont des milieux assez poreux, néanmoins les perméabilités mesurées sur ces couches reste faible de l'ordre de  $10^{-14}$  m<sup>2</sup> (figure 3.18) (tableau 3.2).



**Figure 3.18.** Photo du site « Las Grietas », une structure d'empilement des coulées de laves basaltiques.

**Tableau 3.2.** Mesures de perméabilités in situ dans « Las Grietas ».

	Coefficient de perméabilité (mDarcy)	Perméabilité intrinsèque (m <sup>2</sup> )
Coulée	2,6	$2,6 \cdot 10^{-15}$
Inter-coulée	11,6	$1,2 \cdot 10^{-14}$
Inter-coulée	10,4	$1,0 \cdot 10^{-14}$

Si on compare les mesures de perméabilité effectuées in situ (tableau 3.2) avec celles mesurées au laboratoire (chapitre 2, section 2.3.5.) on peut observer que ces premières sont plus élevées. Les données de laboratoire montrent que la perméabilité du basalte moins poreux nommé BG01 (0,22 mD) n'est que 2 fois plus importante que celle du basalte plus poreux nommé BG02 (0,11 mD). Il faut noter que sur le terrain les basaltes plus poreux

sont plus perméables, en contraste avec les mesures obtenues au laboratoire. La perméabilité de l'inter-coulée (plus poreuse) est environ 4 fois plus grande que celle de la coulée (i.e. perméabilité moyenne de 11 et 2,6 mD, respectivement).

### 3.4. Interprétation de mesures sur le terrain

Au cours de la mission, des blocs de basalte ont été prélevés afin de réaliser des mesures au laboratoire et comparer les résultats obtenus avec ceux issus du traitement sismique. L'étude des propriétés physiques au laboratoire sur des échantillons forés de ces blocs est présentée dans le chapitre 2. Les vitesses des ondes P et S mesurées sur des échantillons centimétriques d'un de ces blocs (nommé BG01 est le moins poreux) sont présentées sur le tableau 3.3. La vitesse des ondes P dans le basalte sec et non fracturé est  $V_p = 4,55$  km/s, les ondes S se propageant à la vitesse de  $V_s = 2,73$  km/s.

**Tableau 3.3.** Mesures au laboratoire des vitesses des ondes sur des échantillons de taille centimétrique des basaltes BG01 et BG02.

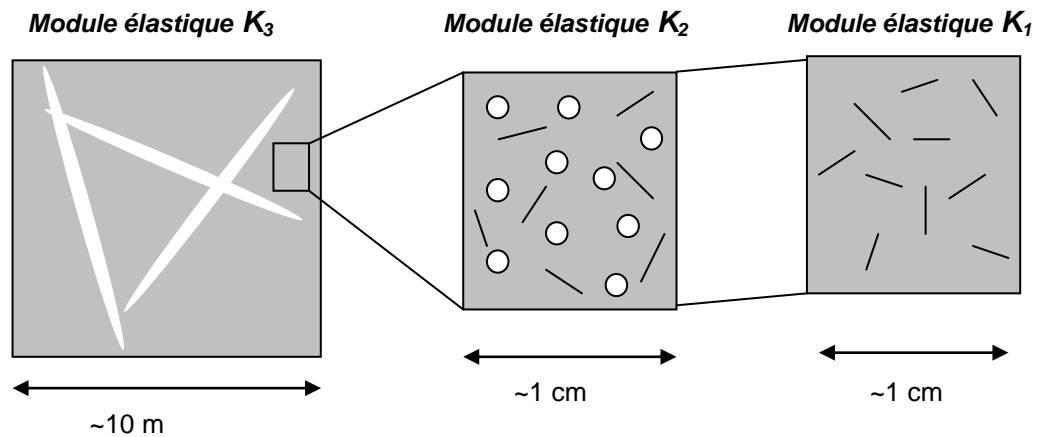
Echantillon	Vitesse d'onde P (km/s)		Vitesse d'onde S (km/s)	
	Sec	Saturé	Sec	Saturé
BG01	4,55	5,73	2,73	2,93
BG02	5,65	5,87	3,13	3,10

**Tableau 3.4.** Données déduites des mesures au laboratoire.

Echantillon	$K_I$ (GPa)	$G_I$ (GPa)
BG01	29,0	20,1
BG02	43,7	22,7

Les données obtenues sur le terrain montrent une différence entre les vitesses des ondes P dans le basalte fracturé sec ( $V_p \sim 1550$  m/s) et les vitesses des ondes P dans le basalte fracturé saturé ( $V_p \sim 2450$  m/s). Comment expliquer cette différence?

Pour l'interprétation de ces données on considère un modèle simple (figure 3.19) : un milieu contenant des fractures à l'échelle de  $\sim 10$  m et des pores équidimensionnels et des fissures à l'échelle de  $\sim 1$  cm. La longueur d'onde des mesures de terrain étant plus grande que la distance entre deux fractures ; le modèle de milieu effectif peut être utilisé.



**Figure 3.19.** Milieu contenant une double porosité : la porosité des fractures à l'échelle de  $\sim 10$  m et la porosité des pores et de fissures à l'échelle de  $\sim 1$  cm.

A l'échelle centimétrique, le basalte contient des fissures, celle-ci sont d'origines thermiques (créés lors du refroidissement de la lave), d'après le chapitre 2, la densité de fissures varie entre 0,1 et 0,4. Le basalte contient aussi des pores équants, le nombre de bulles dépend de la position de l'échantillon dans la coulée de lave, la porosité de pores équants varie entre 10 % (BG01 – Bas de coulée) et 22,7 % (BG02 – Haut de coulée).

Dans le cas sec, l'effet de pores équidimensionnels sur les propriétés élastiques est faible, mais les fractures ont une forte influence sur ces propriétés, ainsi:

$$K_3^{\text{sec}} \ll K_2^{\text{sec}} \approx K_1$$

où  $K_3^{\text{sec}}$  est le module d'incompressibilité de la roche en milieu sec à l'échelle du terrain,  $K_2^{\text{sec}}$  est le module d'incompressibilité de la roche sèche à l'échelle du laboratoire,  $K_1$  est le module d'incompressibilité de la matrice fissurée.  $K_1$  est déduit à partir des mesures effectuées au laboratoire (tableau 3.4) et  $K_I = 29$  GPa pour BG01.

A l'échelle du terrain et dans le cas saturé, les équations de Gassman peuvent être utilisées :



$$K_3^{sat} = K_3^{sec} + \frac{\beta^2 K_f}{\phi + (\beta - \phi) \frac{K_f}{K_1}} \quad (3.20)$$

$$G_3^{sat} = G_3^{sec} \quad (3.21)$$

où  $K_3^{sat}$  est le module d'incompressibilité de la roche saturée en fluide à l'échelle du terrain,  $K_f$  est le module d'incompressibilité du fluide,  $\beta$  est le coefficient de Biot :

$$\beta = 1 - \frac{K_3^{sec}}{K_1} \approx 1, \phi \text{ est la porosité totale (pores équidimensionnels + porosité des fractures)}$$

et  $G$  est le module de cisaillement.

A partir de la relation  $V_p = \sqrt{\frac{K + 4/3G}{\rho}}$  on peut déduire une relation entre les mesures de terrain des vitesses des ondes  $P$  dans le cas sec et les vitesses des ondes  $P$  dans le cas saturé en fonction de la porosité totale :

$$\rho_{sat} (V_p^{sat})^2 = \rho_{sec} (V_p^{sec})^2 + \frac{K_f}{\phi + (1 - \phi) \frac{K_f}{K_1}} \quad (3.22)$$

où  $\rho$  est la densité.

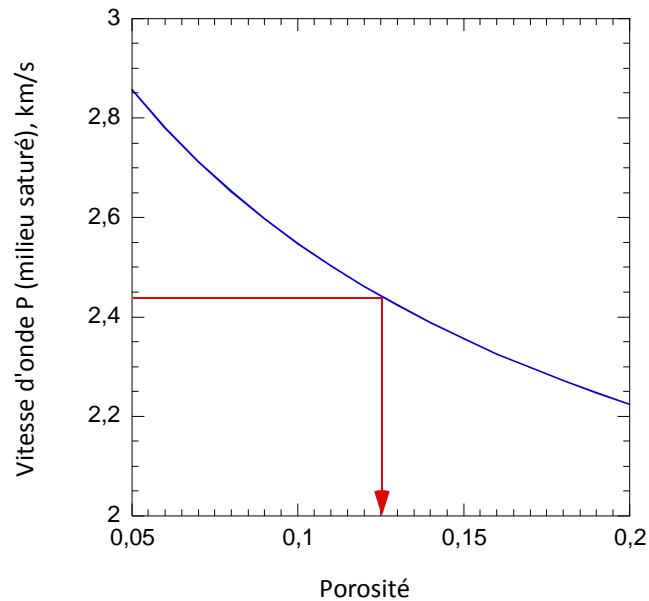
La figure 3.20 montre la prédiction des vitesses des ondes  $P$  dans le cas saturé en fonction de la porosité. Cette prédiction est calculée en utilisant l'équation 3.22 et les données de vitesses des ondes  $P$  dans le milieu sec recueillies sur le terrain.

La différence entre les vitesses des ondes  $P$  dans le cas sec et saturé mesurées sur le terrain correspond à une porosité totale de  $\sim 12,5$  %. Sachant que dans l'échantillon BG01, nous avons mesuré une porosité de 10 %, cela conduit à une porosité de fracture de 2,5 %.

Le point intéressant dans ce résultat est que pour expliquer la différence entre vitesses des ondes sur le terrain entre milieu sec et saturé, il faut considérer une porosité importante (d'environ 12,5 %) or, une porosité de fracture de cet ordre est impossible, cette

différence ne peut s'expliquer que par une porosité de fracture et une porosité de pore équant.

Ce modèle permet de comprendre la différence de vitesse mesurée entre le milieu sec et le milieu saturé.

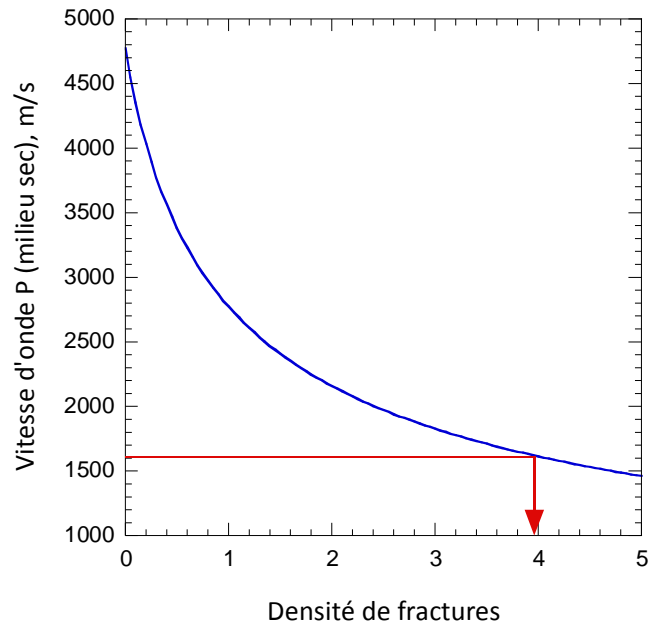


*Figure 3.20. Evolution des vitesses des ondes P en fonction de la porosité dans le cas saturé.*

En outre, il est aussi théoriquement possible d'interpréter la valeur de la vitesse dans le milieu sec en termes de densité de fracture. Sur le terrain, la longueur d'onde étant plus grande que la distance entre deux fractures, le modèle de milieu effectif, comme celui développé au chapitre 2, peut être utilisé. Pour cela, on a utilisé les données déduites des mesures en laboratoire ( $K_I$  et  $G_I$ ). Le résultat est donné sur la figure 3.21. La vitesse d'onde  $P$  en milieu sec à l'échelle du terrain ( $\sim 1550$  m/s) correspond à une densité apparente de fractures de 4.

Cependant, la valeur de la densité de fracture obtenue est importante et pour cette valeur notre modèle de milieu effectif sans prise en compte des interactions de fractures n'est plus valide. Une perspective de ce travail serait de considérer non pas un modèle où on modélise une matrice contenant des inclusions, mais un modèle contenant des discontinuités. En ce sens le nouveau modèle de Kachanov et al., 2009, qui considère un milieu contenant des fractures ouvertes, mais partiellement en contact, pourrait s'avérer

utile, dans ce cas les propriétés élastiques dépendent du nombre de contact par unité de surface et de la taille des ces contacts.



**Figure 3.21.** Evolution des vitesses de l'onde P (milieu sec) en fonction de la densité de fractures.

## Conclusions

Les roches basaltiques sont la principale composante de la croûte océanique supérieure, donc d'un intérêt potentiel pour les ressources en eau, la géothermie, le stockage du CO<sub>2</sub> et la stabilité d'édifices volcaniques. La compréhension des propriétés physiques, du comportement hydraulique et mécanique du basalte est donc primordiale. Dans ce travail, on a étudié deux roches basaltiques : *les basaltes des Açores et les basaltes des Galápagos*.

L'étude expérimentale effectuée sur le comportement mécanique d'un basalte poreux de l'île *São Miguel, Açores (Portugal)*, caractérisé par une porosité initiale connectée de 18 %, a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Sous compression hydrostatique, avec un chargement jusqu'à 280 MPa, on observe que l'endommagement dans ce basalte poreux est principalement associé à l'effondrement des pores. Un endommagement intensif autour des surfaces des pores suggère que les fissures sont initiées autour des pores qui agissent comme des concentrateurs de contrainte. Ces fissures se propagent pour former un nouveau réseau connecté, ce qui conduit à une augmentation de la perméabilité pour une pression supérieure à la pression critique P\* qui est attribuée au début de l'effondrement des pores. La porosité des fissures préexistantes peut être estimée à environ 1,5 %. La pression critique P\* a lieu à une pression effective de 222 MPa et à une diminution de la porosité d'environ 3 %.
- Les données obtenues illustrent la relation complexe entre l'évolution de la porosité et l'évolution de la perméabilité. Les fissures qui représentent seulement environ le 1,5 % pour une porosité totale de 18 %, contrôlent l'évolution de la perméabilité. La réduction de la perméabilité de plus de deux ordres de grandeur lorsque la pression augmente jusqu'à P\* montre une haute sensibilité à la pression, suggérant que la perméabilité est principalement contrôlée par les fissures préexistantes. Cela implique que, pour ce basalte poreux, le paramètre clé n'est pas la porosité -contrôlée principalement par la quantité de pores- c'est plutôt la connectivité entre ces pores, qui est contrôlée par les fissures. Les fissures

semblent également contrôler la perméabilité lorsque la pression effective atteint la pression critique  $P^*$ . L'augmentation de la perméabilité est due à l'apparition de fissures, ce qui facilite la connectivité hydraulique de l'échantillon. L'existence de ces fissures a été confirmée par des observations microstructurales.

- Sous chargement triaxial, les résultats montrent deux modes de déformation du basalte poreux. A faibles pressions de confinement ( $P_c < 50$  MPa) les échantillons présentent un comportement mécanique fragile et une déformation localisée sous forme de bande de cisaillement, avec un angle d'environ  $45^\circ$ . Pour des pressions de confinement plus élevées ( $P_c > 50$  MPa) les courbes contrainte-déformation sont caractérisées par des attributs ductiles et des sauts de contraintes ont été observées, suggérant que des compactions localisées se développent.
- Sur un échantillon déformé à 130 MPa, une bande de compaction est clairement visible à l'œil nu, laquelle est confirmée par des analyses microstructurales. La bande de compaction apparaît comme une zone horizontale où les pores sont effondrés. Les fissures sont initiées autour des pores, et les fragments de la matrice remplissent l'espace des pores. Quelques fissures se propagent et fusionnent les unes avec les autres, principalement dans la direction subhorizontale. En dehors de la bande, la microstructure de la roche reste non déformée.
- Nos données mécaniques ont permis d'obtenir l'enveloppe complète du domaine élastique dans le basalte. A notre connaissance c'est la première fois que celle-ci est observée dans ce type de roche.

Notre étude sur les basaltes de l'île de Santa Cruz, Galápagos (Équateur) a été focalisée sur la compréhension des propriétés physiques à différentes échelles. Cet axe de recherche se place dans le cadre du programme GIWS (Galápagos Islands Integrated Water Study), qui vise à mieux comprendre les circulations souterraines d'eau dans l'île Santa Cruz.

A l'issue de l'étude expérimentale effectuée sur deux types de basaltes des Galápagos (lave peu poreuse en base de coulée -BG01- et lave plus poreuse située au sommet de coulée -BG02-) on peut tirer les conclusions suivantes:

- 
- Les deux types de basaltes, présentent une structure microlithique et la même composition minéralogique. Leur différence est la taille des cavités présentes sous la forme de vésicules formées par des bulles de gaz piégées lors du refroidissement de la roche.
  - A partir des nos données du laboratoire et l'utilisation d'un modèle de milieu effectif on a confirmé l'existence d'une densité de fissures pré-existantes plus importante pour les échantillons de lave basaltique peu poreuse (10 % de porosité). Ce qui explique l'obtention des valeurs de vitesses d'onde P et S plus élevées dans le basalte plus poreux (environ 23 % de porosité).
  - L'étude de l'effet de la fissuration d'origine thermique sur les propriétés physiques a été effectuée sur des échantillons soumis à des traitements thermiques (335 et 900 °C). Les résultats montrent une faible influence du traitement thermique à 335 °C sur les propriétés. Cette influence est importante lorsque les échantillons sont traités à 900 °C. En général, la perméabilité et la conductivité électrique augmentent avec la porosité induite par les traitements thermiques. Les vitesses d'onde diminuent avec la fissuration thermique.
  - Les données de perméabilité sans traitement thermique montrent que le basalte BG01 est plus perméable (~2 fois) que le basalte BG02. Ce facteur de proportionnalité est maintenu après le traitement thermique à 900 °C, car le basalte BG01 est plus perméable (~1,9 fois) que le basalte BG02. Ce sont les fissures qui contrôlent la perméabilité plus que les pores.
  - La relation entre perméabilité et conductivité électrique est complexe et moins claire. En effet, si on observe une différence de perméabilité d'un facteur 2, la conductivité électrique des deux types de basaltes est à peu près la même. Ce résultat, un peu surprenant, peut peut-être s'expliquer par des trajets pris par une particule de fluide qui pourrait être différente pour la conductivité électrique et la conductivité hydraulique, ou plus précisément par des sous réseaux conducteurs dominants qui sont différents en électrique et en hydraulique.
  - La réponse du basalte en base de coulée aux conditions de pression auxquelles il est soumis en profondeur a été étudiée à partir de mesures simultanées de vitesses P et S. A partir de ces données on peut déduire que l'augmentation de la pression

effective ferme des fissures préexistantes, ce qui entraîne une augmentation des vitesses des ondes P et S. A une pression de 90 MPa la densité de fissures a diminué d'environ 75 %. L'ordre de grandeur du facteur de forme des fissures pendant l'application de la pression de confinement reste constant et vaut  $10^{-3}$ . L'absence d'hystérésis suggère que lors de la dépressurisation les fissures sont réouvertes de manière élastique.

A partir des données recueillies dans le terrain par sismique réfraction on peut établir les conclusions suivantes :

- A partir des nos données géophysiques, nous avons pu identifier les différentes couches géologiques qui constituent l'île de Santa Cruz et estimer l'épaisseur de ces couches. On a identifié clairement le niveau d'eau de la mer. Nous avons trouvé une vitesse d'onde  $P$  de  $\sim 1550$  m/s dans la coulée de lave basaltiques fracturée sec, et une vitesse d'onde  $P$  de  $\sim 2450$  m/s dans la coulée de lave basaltique fracturée saturé. Les mêmes valeurs de vitesse ont été obtenues dans deux profils perpendiculaires, cela tend à montrer que les propriétés élastiques du basalte fracturé sont isotropes (à l'échelle de l'expérience sismique réfraction  $\sim 100$ m). En outre, ces valeurs ont été obtenues dans les différents sites. Ceci suggère que les propriétés élastiques sont homogènes (à une échelle plus grande, de quelques kilomètres).
- En utilisant les mesures effectuées sur un basalte intact dans le laboratoire et les équations Gassman, on déduit que la différence entre les vitesses des ondes  $P$ , dans le milieu sec et le milieu saturé, mesurées sur le terrain correspond à une porosité totale de  $\sim 12,5$  %. Cette valeur correspond à une porosité des pores équidimensionnels de 10 % (mesure au laboratoire) et une porosité des fractures d'environ 2,5 %.

## Références Bibliographiques

- Abousrafa E.M., J.M. Somerville, S.A. Hamilton, P.W.H. Olden, B.D.G. Smart, J. Ford, (2009). Pore geometrical model for the resistivity of brine saturated rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 65, 113-22.
- Adelinet M., J. Fortin, Y. Gueguen, A. Schubnel, and L. Geoffroy, (2010). Frequency and fluid effects on elastic properties of basalt: Experimental investigations. *Geophys. Res. Lett.*, 37, doi:10.1029/2009GL041,660.
- Adelinet M., J. Fortin, A. Schubnel and Y. Guéguen, (2011). Deformations modes in an Icelandic basalt: from brittle failure to localized deformation bands. *Submitted to J. Volcanol. Geoth. Res.*
- Archie G.E., (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Journal Petroleum Technology* 5, 1-8.
- Auken E., S. Violette, N. d'Ozouville, B. Deffontaines, K. Sørensen, A. Viezzoli, G. de Marsily (2009). An integrated study of the hydrogeology of volcanic islands using helicopter borne transient electromagnetic: Application in the Galápagos Archipelago. *Geoscience* 341, 899–907.
- Baud P., E. Klein, and T.-F. Wong, (2004). Compaction localization in porous sandstone: spatial evolution of damage and acoustic emission activity. *J. Struct. Geol.*, 26.
- Belghoul A., (2007). Caractérisation pétrophysique et hydrodynamique du socle cristallin. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, Sciences et techniques du Languedoc.
- Benson P.M., B.D. Thompson, P.G. Meredith, S. Vinciguerra, and R. Young, (2007). Imaging slow failure in triaxially deformed Etna basalt using 3D acoustic emission location and X-ray computed tomography. *Geophys. Res. Lett.*, 34, doi :10.1029/2006GLO28, 721.
- Bésuelle P. (2001). Evolution of strain localisation with stress in a sandstone: brittle and semi-brittle regimes. *Phys. Chem. Earth (A)* 26, 101-106.
- Booth, B., Croasdale, R., Walker, G.P.L., (1978). A quantitative study of five thousand years of volcanism on Sao Miguel, Azores. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A288, 271-319.
- Bourbié T., O. Coussy, B. Zinszner, (1986). Acoustique des milieux poreux. Editions Technip, Paris.



- Brace W.F., (1978). Volume changes during fracture and frictional sliding: a review. *P.A. Geoph.*, 116, 603-614.
- Charalampidou E-M., A. Hall Stephen, S. Stanchits, H. Lewis and G. Viggiani, (2011). Characterization of shear and compaction bands in a porous sandstone deformed under triaxial compression. *Tectonophysics* 503, 8–17.
- CFMR (Comité Français de Mécanique des Roches) (2000). Manuel de mécanique de roches. Fondements. Les Presses de l'Ecole des Mines de Paris.
- Cox A., (1971). Paleomagnetism of San Cristobal Island, Galapagos. *Earth Planetary Science Letters* 11, 152-160.
- David C., (1993). Geometry of flows paths for fluid transport in rocks. *Journal of Geophysical Research* 98, 12267-12278.
- David C., M. Datot, D. Jeannette, (1993). Pore structures and transport properties of sandstone. *Transp. Porous Media* 11, 161-177.
- David C., T.F. Wong, W. Zhu, and J. Zhang, (1994). Laboratory measurements of compaction induced permeability change in porous rocks: implications for the generation and maintenance of pore pressure excess in the crust. *P.A. Geoph.*, 143, 425-456.
- Diedericks G.P.J. and J.P. du Plessis, (1996). Electrical conduction and formation factor in isotropic porous media. *Advances in Water Resources* 19, 225-239.
- D'Ozouville N., E. Auken, K. Sorensen, S. Violette, G. De Marsily, B. Deffontaines, G. Merlen, (2008). Extensive perched aquifer and structural implications revealed by 3D resistivity mapping in a Galapagos volcano. *Earth and Planetary Science Letters* 269, 518–522.
- Dubois J. and M. Diament, (1997). Géophysique. Editions Masson, Paris.
- Fortin J., A. Schubnel, and Y. Guéguen, (2005). Elastic wave velocities and permeability evolution during compaction of bleurswiller sandstone. *Int. J. Rock Mech. and Min. Sci.*, 42, 873-889.
- Fortin J., Y. Guéguen, and A. Schubnel, (2007). Effects of pore collapse and grain crushing on ultrasonic velocities and  $V_p/V_s$ . *Journal of Geophysical Research*, 112. B08207, doi:10.1029/2005JB004005.

- Fortin J., S. Stanchits, S. Vinciguerra, and Y. Gueguen, (2011). Influence of thermal and mechanical cracks on permeability and elastic wave velocities in a basalt from Mt. Etna volcano subjected to elevated pressure. *Tectonophysics* 503, 60-74.
- Franzson H., S. Þór Guðlaugsson, and G.O. Friðleifsson, (2001). Petrophysical Properties of Icelandic Rocks. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> Nordic Symposium on Petrophysics*.
- Gatelier N., F. Pellet, B. Loret, (2002). Mechanical damage of an anisotropic porous rock in cyclic triaxial tests. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 39, 335–354.
- Geist D., T. Naumann and P. Larson, (1998). Evolution of Galapagos Magmas: Mantle and Crustal Fractionation without Assimilation. *Journal of Petrology* 39, 953-971.
- Gibson S.A. and D. Geist, (2010). Geochemical and geophysical estimates of lithospheric thickness variation beneath Galapagos. *Earth and Planetary Science Letters* 300, 275-286.
- Guéguen Y. and J. Dienes, (1989). Transport Properties of Rocks from Statistics and Percolation. *Mathematical Geology* 21, No. 1.
- Guyon E., J-P. Hulin, L. Petit, C.D. Mitescu, (2001). Physical Hydrodynamics. Oxford University Press Inc., New York.
- Jean-Baptiste P., P. Allard, R. Coutinho, T. Ferreira, E. Fourré, G. Queiroz, J.L. Gaspar, (2009). Helium isotopes in hydrothermal volcanic fluids of the Azores archipelago. *Earth and Planetary Science Letters* 281, 70-80.
- Jiang T., J.F. Shao, W.Y. Xu and C.B. Zhou, (2010). Experimental investigation and micromechanical analysis of damage and permeability variation in brittle rocks. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 47, 703-713.
- Khalil M.A. and F.A. Monterio Santos, (2009). Influence of Degree of Saturation in the Electric Resistivity–Hydraulic Conductivity Relationship. *Surv Geophys* 30, 601–615.
- Kent D., H. Wang, P. Rochette, (2010). Equatorial paleosecular variation of the geomagnetic field from 0 to 3Ma lavas from the Galapagos Island. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 183, 404-412.
- Klein E., P. Baud, T. Reuschlé, and T.-f. Wong, (2001). Mechanical behavior and failure mode of bentheim sandstone under triaxial compression. *Phys. Chem. Earth Pt A*, 26, 21-25.

- Kristinsdóttir L.H., Ó.G. Flóvenz, K. Árnason, D.Bruhn, H. Milsch, E. Spangenberg, J. Kulenkampff, (2010). Electrical conductivity and P-wave velocity in rock samples from high-temperature Icelandic geothermal fields. *Geothermics* 39, 94-105.
- Laplace P.S., (1806). *Mechanique Celeste, Supplement to Book 10.*
- Léon y León C.A., (1998). New perspectives in mercury porosimetry. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77, 341-372.
- Louis L., C. David, Ph. Robion, (2003). Comparison of the anisotropic behaviour of undeformed sandstones under dry and saturated conditions. *Tectonophysics* 370, 193-212.
- Mair K., I. Main, S. Elphick, (2000). Sequential growth of deformation bands in the laboratory. *Journal of Structural Geology* 22, 25-42.
- Menéndez B., W. Zhu, and T.-F. Wong, (1996). Micromechanics of brittle faulting and cataclastic flow in Berea sandstone. *Journal of Structural Geology*, 18 (1), 1-16.
- Morrow C., D. Lockner, S. Hickman, M. Rusanov, and T. Röckel (1994), Effects of lithology and depth on the permeability of core samples from the kola and ktb drillholes, *J. Geophys. Res.*, 99, 7263–7274.
- Nara Y., P.G. Meredith, T. Yoneda, K. Kaneko, (2011). Influence of macro-fractures and micro-fractures on permeability and elastic wave velocities in basalt at elevated pressure. *Tectonophysics* 503, 52–59.
- Ougier-Simonin A., J. Fortin, Y. Guéguen, A. Schubnel, and F. Bouyer, (2011). Cracks in glass under triaxial conditions. *Int. J. Eng. Sci.*, 49(1), 105-121.
- Papka S.D. and S. Kyriakides, (1998). Biaxial crushing of honeycombs - Part I : Experiments, *Int. J. Solids Struc.*, 36 , 4367–4396.
- Paterson M.S. (1978). *Experimental Rock Deformation-The Brittle Field.* Springer-Verlag Berlin.
- Pezard Ph.A., (1990). Electrical properties of Mid-Ocean Ridge Basalt and implications for the structure of the upper oceanic crust in hole 504B. *Journal of Geophysical Research* 95, 9237-9264.
- Raynaud S., D. Ngan-Tillard, J. Desrues and F. Mazerolle, (2008). Brittle-to-ductile transition in Beaucaire marl from triaxial tests under the CT-scanner. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 45, 653–671.

- Rink M. and Shopper, J.R., (1976). Pore structure and physical properties of porous sedimentary rocks. *Pure Appl. Geophys.* 114, 273-284.
- Shimada M., K. Ito, and A. Cho, (1989). Ductile behavior of a fine-grained porous basalt at room temperature and pressure to 3 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 55, 361-373.
- Shao J.F., K.T. Chau and X.T. Feng, (2006). Modeling of anisotropic damage and creep deformation in brittle rocks. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 43, 582-592.
- Stanchits S., S. Vinciguerra, and G. Dresen, (2006). Ultrasonic velocities, acoustic emission characteristics and crack damage of basalt and granite. *Pure Appl. Geophys.*, 163, 1-20.
- Stanchits S., J. Fortin, G. Dresen and Y. Gueguen, (2009). Initiation and propagation of compaction bands in dry and wet Bentheim sandstone. *Pure Appl Geophys*, doi : 10.1007/s00024-009-0478-1.
- Sulem J. and H. Ouffroukh, (2006). Shear banding in drained and undrained triaxial tests on a saturated sandstone: Porosity and permeability evolution. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 43, 292–310.
- Sweet W.V., J.M. Morrison, D. Kamykowski, B.A. Schaeffer, S. Banks, A. McCulloch, (2007). Water mass seasonal variability in the Galápagos Archipelago. *Deep-Sea Research I* 54, 2023–2035.
- Tanikawa and Shimamoto, (2006). Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 3, 1315–1338.
- Vajdova V., P. Baud, and T.-F. Wong (2004), Permeability evolution during localized deformation in Bentheim sandstone. *J. Geophys. Res.*, 109, B10406, doi:10.1029/2003JB002942.
- Vajdova V., W. Zhu, T-M. Chen, T-F. Wong (2010). Micromechanics of brittle faulting and cataclastic flow in Tavel limestone. *Journal of Structural Geology* 32, 1158-1169.
- Washburn E.W., (1921) *Phys. Rev.* 17, 273.
- Waxman M.H. and L.J.M. Smits, L.J.M. (1968). Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Society of Petroleum Engineers Journal* 8, 107-122.

- Widom E. and J. Farquhar, (2003). Oxygen isotope signatures in olivines from São Miguel (Azores) basalts: implications for crustal and mantle processes. *Chemical Geology* 193, 237– 255.
- Winsauer W.O. and McCardell, W.M., (1953). Ionic double-layer conductivity in reservoir rock. *Trans. AIME* 198, 129-134.
- Wong T.-F., C. David, and W. Zhu, (1997). The transition from brittle faulting to cataclastic flow in porous sandstone: Mechanical deformation. *J. Geophys. Res.*, 102, 3009-3025.
- Wong T-F., P. Baud and E. Klein, (2001). Localized failure modes in a compactant porous rock. *Geophysical Research Letters*, 28 (13), 2521-2524.
- Young T., (1855). *Miscellaneous Works*, Vol. 1, J. Murray, London.
- Zhang J., T.-F. Wong, and D.M. Davis (1990). Micromechanics of pressure-induced grain crushing in porous rocks. *J. Geophys. Res.*, 95, 341-352.
- Zhu W., and T.-F. Wong, (1997). The transition from brittle faulting to cataclastic flow in porous sandstone: Permeability evolution. *J. Geophys. Res.* 102, 3027-3041.

## Publications

Loaiza A. S., M. Panizza, N. Oturan, A. Özcan, M.A. Oturan, (2012). Kinetic behavior of anti-inflammatory drug ibuprofen in aqueous medium during its degradation by electrochemical advanced oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, doi : 10.1007/s11356-012-1123-6.

Loaiza S., J. Fortin, A. Schubnel, Y. Gueguen, S. Vinciguerra, and M. Moreira, (2012). Mechanical behavior and localized failure modes in a porous basalt from the Azores. *Geophysical Research Letters*, vol. 39, L19304, doi : 10.1029/2012GL053218.



## Kinetic behavior of anti-inflammatory drug ibuprofen in aqueous medium during its degradation by electrochemical advanced oxidation

Silvia Loaiza Ambuludi · Marco Panizza · Nihal Oturan · Ali Özcan · Mehmet A. Oturan

Received: 16 June 2012 / Accepted: 3 August 2012  
© Springer-Verlag 2012

**Abstract** The electrochemical abatement of the drug ibuprofen (2-(4-isobutylphenyl)propionic acid) from aqueous solution has been carried out by anodic oxidation. The electrolyses have been performed at constant current using a small, undivided cell equipped with a Pt or thin-film boron-doped diamond (BDD) anode and a carbon-felt cathode. The results have shown that ibuprofen has been destroyed under all the conditions tested, following pseudo-first-order kinetics; however, BDD enables higher removal rates than Pt, because the former produces greater quantity of  $\cdot\text{OH}$ . Using BDD anode, the pseudo-first-order rate constant increased with applied current and when NaCl replaced  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as supporting electrolyte, while it is almost unaffected by ibuprofen concentration. Mineralization of ibuprofen aqueous solutions was followed by total organic carbon (TOC) measurements. After 8 h of electrolysis, TOC removal varied from 91 % to 96 % applying a current in the

range of 50–500 mA. The reaction by-products were quantified by chromatographic techniques, and in particular, aliphatic acids (oxalic, glyoxylic, formic, acetic, and pyruvic) have been the main intermediates formed during the electrolyses. The absolute rate constant for the oxidative degradation of ibuprofen have also been determined, by competition kinetic method, as  $6.41 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Keywords** Ibuprofen · Anodic oxidation · Boron-doped diamond · Hydroxyl radical · Water treatment

### Introduction

Traces of pharmaceutical drugs and personal care products, such as anti-inflammatories, analgesics, beta-blockers, antibiotics, and antiepileptics have been recently found in water supply. The presence of these pollutants in concentration of up to  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  has grown an emerging concern even if their consequences and effects on human health are still not completely known.

Among these organic contaminants, ibuprofen (2-(4-isobutylphenyl)propionic acid) is one of the most worldwide consumed drugs. Ibuprofen is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) of the propionic acid, and it is an over-the-counter medicine indicated for the treatment of rheumatoid arthritis, osteoarthritis, but it is also used for the alleviation of mild to moderate pain, inflammation, and fever caused by many and diverse diseases. It is estimated that 1,000 t per year of ibuprofen are consumed in countries such as the United Kingdom and Germany (USGS U.S. Geological Survey: FY2003 MT Annual Report), and concentration of ibuprofen below  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  has been detected in European (Vieno et al. 2005), Japanese (Nakada et al. 2006), and American (Brun et al. 2006) river waters.

Responsible editor: Vinod Kumar Gupta

Manuscript submitted to: "Environmental Science and Pollution Research" for publication

S. L. Ambuludi · N. Oturan · M. A. Oturan (✉)  
Laboratoire Géomatériaux et Environnement,  
Université Paris-Est Marnes-la-Vallée,  
5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne,  
77454 Marnes-la-Vallée, Cedex 02, France  
e-mail: Mehmet.Oturan@univ-paris-est.fr

M. Panizza  
Department of Chemical and Process Engineering,  
University of Genoa,  
Piazzale Kennedy 1,  
Genoa 16129, Italy

A. Özcan  
Faculty of Science, Department of Chemistry, Anadolu University,  
26470 Eskişehir, Turkey

Published online: 19 August 2012

 Springer



Hence, it is important to assess water treatment processes for removing organic pollutants and in particular ibuprofen. Different processes like physical (Gupta et al. 2006, 2007a, b; Yapar and Yilmaz 2004), biological (Ben et al. 2008; Gupta and Rastogi 2009), or electrochemical (Gupta et al. 2007a, b; Yadav et al. 2012) were developed and applied to remove organic pollutants from water. Physical processes are not degradative, they are only separative systems, while biological processes remain generally inefficient in the case of toxic/persistent organic pollutants. However, in literature, only limited information is available concerning the removal of the ibuprofen. In previous studies, ibuprofen was submitted to oxidative and thermal decomposition treatments by Caviglioli et al. (2002). Overall, 13 degradation products were detected, seven of which have never been reported. Sharma and Mishra (2006) investigated the oxidation kinetics of ibuprofen by ferrate (VI) and measured the rate constant as function of pH ( $k = 0.9 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 8.0). However, they reported no reaction intermediate or quantitative data on the removal efficiency. Recently, Coelho et al. (2010) studied ozonation of three NSAID in order to improve the biodegradability and reported that 90 % removal of ibuprofen is achieved using an ozone dose of  $2.3 \text{ g L}^{-1}$ . Partial mineralization is achieved at 28 days.

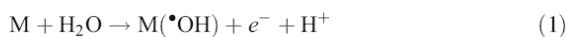
Nakada et al. (2007) investigated the efficiencies of removal of ibuprofen and other pharmaceutically active compounds (PhACs) during sand filtration and ozonation in an operating municipal sewage treatment plant. The combination of ozonation and sand filtration with activated sludge treatment gave efficient removal higher than 80 % for most of the target compounds.

The oxidation of ibuprofen by ozonation and advanced oxidation processes (AOP)  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxone process) was also investigated by Zwiener and Frimmel (2000). They observed that simple ozonation was ineffective to remove ibuprofen (i.e., 12 % of degradation efficiency), while the application of AOP  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  almost quantitatively degraded the drugs (i.e., 99.4 %).

Similar results were also reported by Huber et al. (2003) during the oxidation of pharmaceuticals with conventional ozonation and advanced oxidation processes (AOPs) applied in drinking water treatment. The second-order rate constant for the reaction of ibuprofen with ozone was  $9.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , whereas that with the hydroxyl radical generated with the AOP  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  was significantly higher:  $7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Zhao et al. (2009) investigated the degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. They reported better results with photoelectro-oxidation compared to electro-oxidation (without irradiation) with 85 % and 65 % removal of ibuprofen, respectively, at 2 h treatment; ibuprofen concentration remained almost unchanged after 0.5 h.

Recently, a new AOP induced by electrochemistry was proposed as an alternative method for organics removal

(Brillas et al. 2009; Panizza and Cerisola 2005, 2009) from water. It is based on the production of large amount of hydroxyl radicals on the anode surface from water discharge (Marselli et al. 2003; Rodrigo et al. 2001):



Where M denotes anode material and  $\text{M}(\cdot\text{OH})$  denotes hydroxyl radical adsorbed on the anode surface. The heterogeneous hydroxyl radical  $\text{M}(\cdot\text{OH})$  is a very powerful oxidizing agent and is able to oxidize any organics until total mineralization (cold incineration) (Oturán et al. 2009). The electrochemical incineration performance strongly relies upon both the nature of the electrodes (mainly the anode) and the electrolysis conditions to be efficient and cost-effectiveness. With this aim, a wide variety of electrode materials such as noble metals (platinum) (Brillas et al. 2010; Isarain-Chavez et al. 2011), dimensionally stable anodes based on  $\text{RuO}_2$  or  $\text{IrO}_2$  (Miyata et al. 2011; Radjenovic et al. 2011), lead dioxide ( $\text{PbO}_2$ ) (Amadelli et al. 2000; Ciriaco et al. 2009),  $\text{SnO}_2$  (Ciriaco et al. 2011), and mixed metal oxide  $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$  (Wu et al. 2012) have been investigated for the oxidation of pharmaceutical drugs; however, the highest efficiency have been obtained with boron-doped diamond (BDD) (Brillas et al. 2010; Dirany et al. 2010; Gonzalez et al. 2011; Sires et al. 2010; Skoumal et al. 2009).

Ciriaco et al. (2009) performed the anodic oxidation of ibuprofen using a  $\text{Ti/Pt/PbO}_2$  or a boron-doped diamond (BDD) anode. Both electrodes may be considered “non-active” anodes, and therefore, they have high oxidation power and are able to generate hydroxyl radicals directly at the anode surface from water discharge (Eq. (1)). The authors reported that both anodes were effective for ibuprofen oxidation, but in some conditions, the combustion efficiency was much higher for the BDD anode. However, the authors monitored only the evolution of COD and TOC, without following the concentration of ibuprofen or their oxidation intermediates.

In this study, we report a detailed discussion on the electrochemical degradation of synthetic aqueous solutions of ibuprofen, taken as a model drug, by anodic oxidation using a Pt or BDD anode. Galvanostatic electrolyses were carried out to examine the influence of different parameters such as the anode material, applied current, supporting electrolyte, and initial ibuprofen concentration on the electrolysis time required for the ibuprofen and total organic carbon (TOC) abatement (i.e., degradation and mineralization, respectively) as well as on the reaction kinetics. The absolute rate constant of the reaction between ibuprofen and  $\cdot\text{OH}$  was determined by the competition kinetic method using *p*-hydroxybenzoic acid as a reference competitor. The time course of the oxidation by-products identified and quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC) and ion chromatography has also been studied.

## Experimental

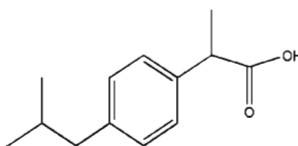
### Chemicals

Ibuprofen, 2-(4-(2-methylpropyl)phenyl)propanoic acid ( $C_{13}H_{18}O_2$ ) was purchased in the reagent purity available from Sigma-Aldrich and was used without further purification. Table 1 summarizes the important physicochemical properties of this drug. Anhydrous sodium sulfate and sodium chloride were analytical grade from Fluka. Deionized water used for the preparation of solutions and as eluent for HPLC, IC, and LC-MS analyses was obtained from a Millipore Milli RO6 system, with resistivity  $>18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ . Methanol (chromanorm grade) used as organic solvent for the liquid chromatography mobile phase and sulfuric acid used for pH adjustment were supplied by VWR International.

### Electrochemical cell

The electrolyses were performed in a cylindrical, open, one-compartment electrochemical cell of 6-cm diameter and 200 mL capacity. Either a cylindrical Pt mesh or a  $25 \text{ cm}^2$  boron-doped diamond (BDD) electrode (BDD thin-film deposited on a niobium substrate from CONDIAS, Germany) was used as the anode, and a large surface area carbon felt ( $14 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  each side, 0.5 cm in width, from Carbone-Lorraine, France) as the cathode. In all cases, the anode was centered in the electrochemical cell and was surrounded by the cathode, which covered the inner wall of the cell.

**Table 1** Physicochemical properties of NSAID ibuprofen

IUPAC name:	2-[4-(2-methylpropyl)phenyl]propanoic acid
CAS number:	15687-27-1
Molecular formula:	$C_{13}H_{18}O_2$
Molecular weight ( $\text{g mol}^{-1}$ ):	206.2808
Chemical structure:	
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ ):	74–77
Solubility in water ( $\text{mg L}^{-1}$ at $25^{\circ}\text{C}$ ):	21 (Scheytt et al. 2005)
$K_a$ ( $\text{L kg}^{-1}$ ):	453.79
$\text{Log } K_{\text{OW}}$	3.44 (Avdeef and Tsinman 2006)
pKa (water, $20^{\circ}\text{C}$ ):	4.52 (Ráfols et al. 1997)
Vapor pressure (Pa):	$2.47 \times 10^{-2}$ (Scheytt et al. 2005)
Constant of Henry's Law ( $\text{atmm}^{-3} \text{mol}^{-1}$ ):	$1.5 \times 10^{-7}$

All experiments were conducted at room temperature ( $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ). The solutions are not bubbled by the compressed air before or during the experiments. The mixing of the solution (mass transfer) was assured by a magnetic stirrer at moderate stirring speed.

The electrolyses were performed with a Hameg HM8040 triple power supply at constant current. The solution pH was measured with a CyberScan pH 1,500-pH meter from Eutech Instruments.

### Analytical procedures

The mineralization of ibuprofen solutions was assessed from the decay of their dissolved organic carbon, which can be considered as the total organic carbon (TOC) when treating highly water-soluble organic compounds. This analytical parameter was determined on a Shimadzu VCSH TOC analyzer. Samples withdrawn from the treated solutions at different electrolysis times were microfiltered onto a hydrophilic membrane (Millex-GV Millipore, pore size  $0.22 \mu\text{m}$ ) before analysis. Reproducible TOC values with  $\pm 2\%$  accuracy were found using the non-purgeable organic carbon method.

The time course of the concentration of ibuprofen under examination and other aromatic compounds including its oxidation by-products was followed by reversed-phase HPLC using a Merck Lachrom liquid chromatograph equipped with a L-7100 pump, fitted with a Purospher RP-18  $5 \mu\text{m}$ ,  $25 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm}$  (i.d.) column at  $40^{\circ}\text{C}$ , and coupled with a L-7455 photodiode array detector selected at optimum wavelengths of 228 nm for ibuprofen. The analyses of the ibuprofen decay and the evolution of its oxidation intermediates, as well as the determination of the apparent rate constants of *p*-hydroxybenzoic acid (pHBA) and ibuprofen as well as the absolute rate constant of the reaction between ibuprofen and hydroxyl radical, were carried out isocratically with a methanol/water (with 1 % phosphoric acid) 68:32 (v/v) mixture as the mobile phase. A flow rate of  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$  was always used. The corresponding retention times ( $t_R$ ) for ibuprofen was 11.6 min under above conditions. The standard solutions to prepare the external calibration curves of all aromatics were prepared in water/methanol hydroorganic medium to completely dissolve them. Generated short-chain carboxylic acids were identified and quantified by ion-exclusion HPLC chromatography using an Merck Hitachi Lachrom Elite liquid chromatograph equipped with a model L 2130 pump, fitted with a Supelco Supelcogel H 9  $\mu\text{m}$ ,  $25 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm}$  (i.d.) column at room temperature, and coupled with a HPLC UV L-2400 detector selected at  $\lambda = 220 \text{ nm}$ . A 0.1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at a flow rate of  $0.2 \text{ mL min}^{-1}$  was used as the mobile phase. In both HPLC techniques,  $20\text{-}\mu\text{L}$  samples were injected into the liquid chromatograph to follow the initial ibuprofen and the intermediary aromatic compounds and  $20\text{-}\mu\text{L}$  to follow

the aliphatic carboxylic acids, the measurements being controlled through EZChrom Elite 3.1. In all cases, the identification of intermediates was made by comparison of  $t_R$  and UV spectra with those of pure standards.

The mineralization current efficiency (MCE in percent) for each treated solution at a given electrolyses time  $t$  (h) was then calculated from TOC values, using the following relationship (Skoumal et al. 2009):

$$\text{MCE}(\%) = \frac{nFV_s \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}}{4.32 \times 10^7 \cdot m \cdot I \cdot t} \cdot 100 \quad (2)$$

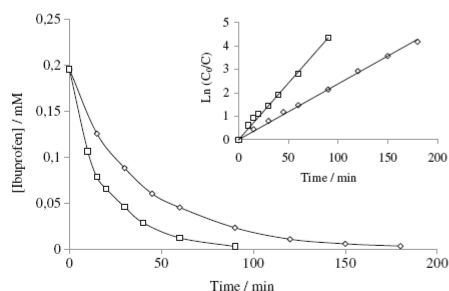
where  $n$  is the number of electrons consumed in the mineralization process of each ibuprofen molecule,  $F$  is the Faraday constant ( $96,487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V_s$  is the solution volume (per liter),  $\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}$  is the experimental TOC decay (milligrams per liter),  $4.32 \times 10^7$  is a conversion factor ( $3,600 \text{ s h}^{-1} \times 12,000 \text{ mg of C mol}^{-1}$ ),  $m$  is the number of carbon atoms in a ibuprofen molecule, and  $I$  is the applied current (ampere). The  $n$  value was taken as 66 considering that each ibuprofen molecule is completely mineralized to  $\text{CO}_2$  according to the following reaction:



## Results and discussion

### Influence of anode material on ibuprofen decay

In order to compare the oxidation ability of BDD and Pt, a commercially and more available material, a series of electrolyses of a solution containing 0.2 mM of ibuprofen were performed applying a current of 500 mA. As illustrated in Fig. 1, the complete destruction of ibuprofen was achieved with both the electrodes; however, it disappears from the medium in about 180 min using Pt anode and in a shorter time, ca. 90 min, with BDD anode. This indicates that the BDD anode has much higher oxidation power than Pt anode to destroy ibuprofen because the  $\cdot\text{OH}$  formed at BDD remains



**Fig. 1** Influence of the anode material on the decay kinetics of ibuprofen (IBU) at 500 mA: Pt (empty diamond) and BDD (empty square). The inset panel shows the pseudo-first-order kinetic analysis.  $[\text{IBU}]_0 = 0.2 \text{ mM}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$

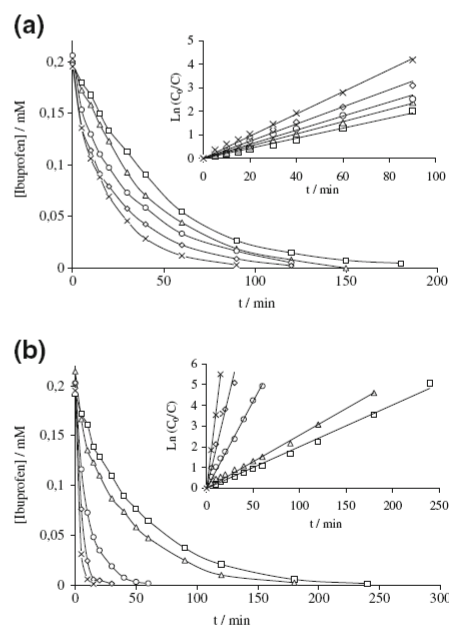
mainly free on its surface (physisorption) where it attacks non-selectively and directly organics, whereas this radical are chemisorbed on the Pt surface, where it reacts selectively and more slowly with adsorbed organics (Gherardini et al. 2001).

For both electrodes, the ibuprofen concentration decays were well-fitted to a pseudo-first-order kinetic equation, and the excellent straight lines thus obtained are depicted in the inset panel of Fig. 1.

From this analysis, the apparent pseudo-first-order rate constants ( $k_{\text{app}}$ ) of  $3.96 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $8.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  were found for Pt and BDD, respectively. This behavior, in agreement with the results of Skoumal et al. (2009), suggests that anodic oxidation process is controlled by the mass transfer of the drug in each case.

Effect of operating parameter: applied current, supporting electrolyte, and ibuprofen initial concentration on oxidation kinetics

Figure 2 shows the effect of the applied current and supporting electrolyte on the destruction of 0.2 mM ibuprofen using a BDD anode. As revealed in Fig. 2a, when  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was used as supporting electrolyte, a shorter time was needed for the total disappearance of ibuprofen at a higher current, as expected from the higher  $\cdot\text{OH}$  production rate from water



**Fig. 2** Influence of the applied current on the decay kinetics of ibuprofen, IBU (0.2 mM) solutions containing a) 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and b) 0.1 M  $\text{NaCl}$  as supporting electrolyte, at pH 3 and room temperature by anodic oxidation with BDD anode. 1 (mA): 50 (empty square), 100 (empty triangle), 200 (empty circle), 300 (empty diamond), and 500 (multiplication symbol). The inset represents the kinetic analysis following pseudo-first-order reaction between IBU and  $\cdot\text{OH}$



oxidation (Eq. (1)). For all the applied current, the corresponding concentration decays follow a pseudo-first-order reaction (see inset panel of Fig. 2a). The apparent rate constant ( $k_{app}$ ) values increase linearly with the applied current (Table 2).

It is important to observe that the rate constants did not increase proportionally as current increased, indicating the progressive enhancement at high current of the parasitic reactions, mainly oxygen evolution (Eq. (4)):



Figure 2b evidences a strong acceleration of ibuprofen destruction when NaCl was used as supporting electrolyte. This is due to the electrogeneration of active chlorine from chloride ions which acts then as oxidation mediator (Iniesta et al. 2001; Özcan et al. 2008; Panizza and Cerisola 2009):



The comparative behavior between ibuprofen abatement in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and NaCl electrolyte is more clearly seen in Table 2 that reports the kinetic analysis of the plots shown in Fig. 2. Note also that the  $k_{app}$  values are similar at low currents, whereas they are very different at 500 mA.

This behavior can be explained by the fact that in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , the organics are oxidized only near the electrode surface by the reaction with  $\cdot\text{OH}$  radicals, and thus the reaction rate depends on the limiting current. In particular at high currents, above the limiting one, the oxidation is

**Table 2** Apparent rate constants calculated from graph  $\text{Ln}(C_0/C_t) f(t)$  following pseudo-first-order reaction kinetics for oxidation of ibuprofen by  $\cdot\text{OH}$

Run	$I$ (mA)	Electrolyte	[Ibuprofen] ( $\text{mmolL}^{-1}$ )	$k_{app}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
1	50	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.2	$3.58 \times 10^{-4}$
2	100	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.2	$4.33 \times 10^{-4}$
3	200	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.2	$5.00 \times 10^{-4}$
4	300	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.2	$6.08 \times 10^{-4}$
5	500	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.2	$7.87 \times 10^{-4}$
6	50	NaCl	0.2	$3.36 \times 10^{-4}$
7	100	NaCl	0.2	$4.27 \times 10^{-4}$
8	200	NaCl	0.2	$1.39 \times 10^{-3}$
9	300	NaCl	0.2	$3.12 \times 10^{-3}$
10	500	NaCl	0.2	$6.05 \times 10^{-3}$
11	500	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.05	$7.07 \times 10^{-4}$
12	500	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.1	$7.00 \times 10^{-4}$

controlled by the rate at which organic molecules are transported from the bulk liquid to the electrode surface rather than by the rate at which electrons are delivered at the anode, while in the presence of NaCl, the pollutants are removed also in the bulk of the solution by the reaction with active chlorine ( $\text{HOCl}$  and  $\text{OCl}^-$ ) and therefore the mass transport limitations are avoided.

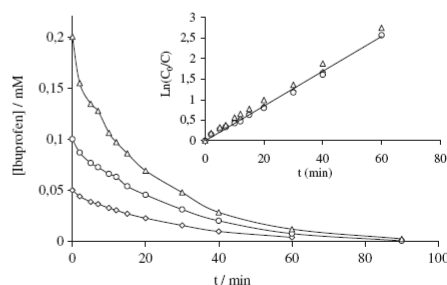
The effect of the initial ibuprofen concentration on its destruction trend at 500 mA was assessed with the aim to test the oxidation ability of the BDD anode for a range of organic matter contents, from 0.05 mM (10.31 ppm) to 0.2 mM (41.25 ppm) that is near to saturation. The complete destruction of the drug was achieved in all cases. As expected, longer electrolysis time was required as the initial concentration increases due to the presence of a larger number of ibuprofen molecules for the same  $\cdot\text{OH}$  production rate. However, as can be observed in Fig. 3 inset, the  $k_{app}$  values were almost independent on the initial concentration, confirming that the oxidation is under mass transport control.

Finally, a solution prepared by dissolving 0.2 mM of commercial ibuprofen (provided from pharmacy) was treated at 500 mA, and the results were compared with those of pure ibuprofen.

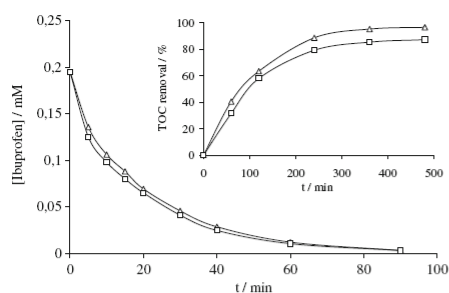
As reported in Fig. 4, the evolution of ibuprofen concentration is similar; however, the TOC removal of commercial product was slower. This indicated that additives used during formulation of commercial products react with  $\cdot\text{OH}$  and decrease the mineralization efficiency of commercial products compared to the pure one.

#### Determination of the absolute rate constant for the oxidation of ibuprofen

Kinetic analysis of the above ibuprofen concentration decays fit well to a pseudo-first-order reaction in all the experimental conditions. The second-order or absolute rate constant for the reaction between ibuprofen and  $\cdot\text{OH}$  was



**Fig. 3** Influence of the initial ibuprofen concentration on its decay kinetics at 500 mA,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.05$  M,  $\text{pH}=3$ . [Ibuprofen]=(empty diamond) 0.05 mM (10.21 ppm); (empty circle) 0.1 mM (20.62 ppm), and (empty triangle) 0.2 mM (41.25 ppm, i.e., near saturation). The insert represents the kinetic analysis following pseudo-first-order reaction between IBU and  $\cdot\text{OH}$



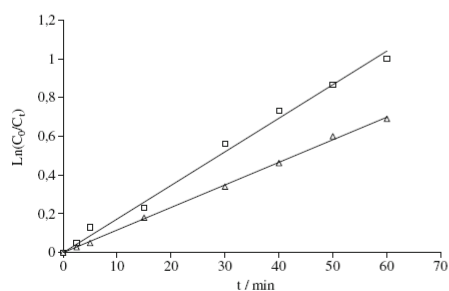
**Fig. 4** Decay kinetics of 0.2 mM pure (empty triangle) and commercial (empty square) IBU solutions at pH3 and room temperature by anodic oxidation with BDD anode at 100 mA, in the presence of 0.05 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as supporting electrolyte. The inset reports TOC removal at 500 mA (other operating parameter being same) of corresponding pure (empty triangle) and commercial (empty square) solutions, respectively

then determined by means of the competitive kinetics method, taking *p*-hydroxybenzoic acid (pHBA) as standard competition substrate. Briefly, a solution containing equimolar concentration (i.e., 0.2 mM) of pHBA and ibuprofen were electrolyzed at 50 mA, and the evolution of the corresponding peaks was followed for short reaction times by reversed-phase HPLC.

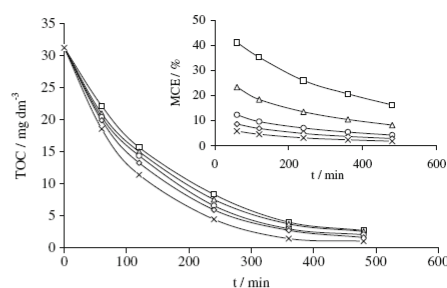
Following this method, the pseudo-first-order rate constants for ibuprofen ( $k_{app(IBU)}$ ) and *p*-hydroxybenzoic acid ( $k_{app(HBA)}$ ) were simultaneously obtained in such systems for short electrolysis times, then the second-order rate constant for ibuprofen ( $k_{IBU}$ ) was calculated from that of *p*-hydroxybenzoic acid ( $k_{pHBA}=2.19 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Ammar et al. 2007; Buxton et al. 1988) as follows:

$$k_{IBU} = k_{pHBA} \times \frac{k_{app(IBU)}}{k_{app(pHBA)}} \quad (8)$$

Figure 5 shows the excellent linear correlations found for the pseudo-first-order kinetic analysis of the decay of



**Fig. 5** Determination of the absolute rate constant,  $k_{abs}$ , of the oxidation reaction of IBU by  $\cdot\text{OH}$  using competition kinetics method. The para-hydroxybenzoic acid (pHBA) is taken as standard competitor. Competition reaction was carried out at 50 mA constant current with 0.2 mM of IBU (empty square) and 0.2 mM pHBA (empty triangle) in 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at pH3 and room temperature

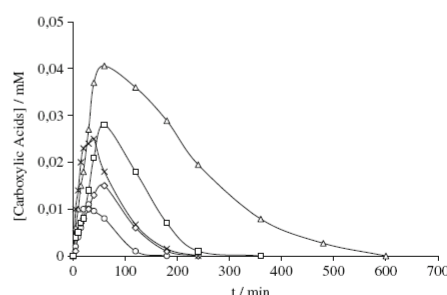


**Fig. 6** Influence of the applied current on the evolution of TOC during the electrolysis of 0.2 mM IBU aqueous solution with 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as supporting electrolyte, at pH3 and room temperature by anodic oxidation with BDD anode.  $I$  (mA): 50 (empty square), 100 (empty triangle), 200 (empty circle), 300 (empty diamond), and 500 (multiplication symbol). The inset panels represent the mineralization current efficiency

ibuprofen and pHBA. From these plots, values of  $k_{app(IBU)}=2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2=0.9961$ ) and  $k_{app(HBA)}=1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2=0.9967$ ) were determined. Taking these data in Eq. (8), one obtains the value of absolute rate constant of ibuprofen  $k_{IBU}=3.84 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### TOC removal and mineralization current efficiency

The complete oxidation of ibuprofen is not an indication that all the organic compounds present in the solution have been degraded because of formation of oxidation reaction intermediates. The oxidation of ibuprofen can lead to the formation of more toxic intermediates as it is the case of drug sulfametoxazol (Dirany et al. 2011) or herbicide diuron (Oturán et al. 2008a, b). On the other hand, the mineralization of the treated solutions provides a good indication for detoxification, since all aromatic or cyclic compounds (that are responsible of the toxicity) will be completely destroyed. Thus, the mineralization of ibuprofen was monitored by measuring



**Fig. 7** Time-course of short-chain carboxylic acids formed during anodic oxidation with BDD anode at room temperature of 0.2 mM IBU aqueous solution: oxalic (empty triangle), glyoxylic (empty diamond), formic (multiplication symbol), acetic (empty square), and pyruvic (empty circle) acids. Conditions: 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as supporting electrolyte at room temperature and pH3 by anodic oxidation with BDD anode

the TOC abatement of the treated solution during the electrolysis of 0.2 mM ibuprofen at different current intensities.

Figure 6 illustrates that this system is able to decontaminate completely the solution for all currents between 50 and 500 mA. In all cases and after 480 min of treatment, more than 91 % of mineralization is achieved. The remaining TOC value is composed of short-chain carboxylic acids formed which have low reactivity with  $\cdot\text{OH}$ .

However, the TOC removal was only slightly affected by current intensity, and this confirms a limitation of the decontamination process by the mass transfer of organics towards the anode.

The inset of Fig. 6 reports the evolution with time of MCE calculated from Eq. (2). As can be seen, the greatest MCE values were then found at the lowest current density, and in all cases, this parameter undergoes a dramatic fall with electrolysis time. This tendency can be related to a gradual diminution of ibuprofen concentration in the solution and the accumulation of intermediates, probably short-linear carboxylic acids, which are more difficult to destroy with anodic oxidation and also to the acceleration of waste reactions.

#### Identification and time course of intermediates

To study the behavior of the intermediates formed during the mineralization, 0.2 mM ibuprofen solutions were electrolyzed at 50 mA. Only four aromatic intermediates (i.e. *p*-benzoquinone, 4-isobutylphenol, 1-(1-hydroxyethyl)-4-isobutylbenzene, and 4-isobutylacetophenone) were detected by GC-MS analysis from treated solution. This finding evidences that other potential aromatic intermediates are always oxidized at the same rate as formed, without being accumulated in the solution, and they rapidly undergo oxidative ring opening reactions. These compounds are quite different from those reported by Zhao et al. (2009) during photoelectro-oxidation using  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -BDD hybrid anode: phenol, 1,4-benzenecarboxylic acid

Ion-exclusion chromatograms of the same electrolyzed solutions showed five well-defined peaks corresponding to following short-chain carboxylic acids: oxalic, glyoxylic, formic, acetic, and pyruvic acids. In the same way, carboxylic acids found in this work are completely different from the study of Zhao et al. (2009).

Figure 7 shows the time course evolution of the concentration of the main carboxylic acids accumulated during electrolysis. Glyoxylic and oxalic acids showed the largest accumulation and the higher persistence, which suggests that they can be formed from different ways as the ultimate reaction intermediates before complete mineralization. Moreover, at the end of electrolysis, all the carboxylic acids are quasi-completely oxidized to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

It can be seen that carboxylic intermediates are produced from the beginning of the treatment, meaning that the

aromatics cleavage to release carboxylics takes place from the instant at which the electrolysis starts.

#### Conclusions

In this paper, the electrochemical oxidation of ibuprofen aqueous solution on Pt anode and boron-doped diamond thin-film electrode (BDD) has been studied under different experimental conditions. With both electrodes, complete removal of ibuprofen has been obtained during galvanostatic electrolyses due to the formation of hydroxyl radicals on anode surface by water discharge; however, the use of a BDD anode instead of Pt yields a faster oxidation rate.

Using BDD anode, the degradation of ibuprofen was under mass transport control and follows a pseudo-first-order kinetics. The apparent rate constants increase with applied current, while it is almost unaffected by initial ibuprofen concentration. The removal of ibuprofen increased also when NaCl was used as supporting electrolyte instead of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  due to the electrogeneration of active chlorine species from chloride ions, which acts as oxidation mediator.

At BDD anode, almost complete mineralization (i.e., TOC removal higher than 96 %) of ibuprofen is also obtained in 480 min of electrolysis. The mineralization current efficiency decreases with applied current and over time due to the progressive enhancement of parallel parasitic reactions.

Small amount of aromatic intermediates (*p*-benzoquinone, 4-isobutylphenol, 1-(1-hydroxyethyl)-4-isobutylbenzene and 4-isobutylacetophenone) are detected, whereas linear carboxylic acids such as oxalic, glyoxylic, formic, acetic, and pyruvic acid were the main intermediates formed during the electrolyses, and they were finally mineralized to  $\text{CO}_2$  and water.

It can be concluded that anodic oxidation with BDD anode is a viable alternative for the treatment of wastewaters containing ibuprofen because it is able to carry out a quick and effective elimination of this anti-inflammatory drug as well as all the progressive oxidation by-products.

#### References

- Amadelli R, De Battisti A, Girenko DV, Kovalyov SV, Velichenko AB (2000) Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at  $\text{PbO}_2$  electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochim Acta* 46:341–347
- Ammar S, Oturan N, Oturan MA (2007) Electrochemical oxidation of 2-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton technology. *J Environ Manag* 17:89–96
- Avdeef A, Tsinman O (2006) PAMPA-A drug absorption in vitro model 13. Chemical selectivity due to membrane hydrogen bonding: in combo comparisons of HDM-, DOPC-, and DS-PAMPA models. *Eur J Pharm Sci* 28:43–50



- Ben SA, Ouazzani N, Walker GM, Ibsouda S, El Mzibri M, Boussaid A (2008) Detoxification of olive mill wastewaters by Moroccan yeast isolates. *Biodegradation* 19:337–346
- Brillas E, Sirés I, Oturan MA (2009) Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev* 109:6570–6631
- Brillas E, Garcia-Segura S, Skoumal M, Arias C (2010) Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 79:605–612
- Brun GL, Bernier M, Losier R, Doe K, Jackman P, Lee H-B (2006) Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Environ Toxicol Chem* 25:2163–2176
- Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17:513–886
- Caviglioli G, Valeria P, Brunella P, Sergio C, Attilia A, Gaetano B (2002) Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *J Pharm Biomed Anal* 30:499–509
- Ciriaco L, Anjo C, Correia J, Pacheco MJ, Lopes A (2009) Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes. *Electrochim Acta* 54:1464–1472
- Ciriaco L, Santos D, Pacheco MJ, Lopes A (2011) Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode. *J Appl Electrochem* 41:577–587
- Coelho AD, Sans C, Esplugas S, Dezotti M (2010) Ozonation of NSAID: a biodegradability and toxicity study. *Ozone Sci Eng* 32:91–98
- Dirany A, Sires I, Oturan N, Oturan MA (2010) Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 81:594–602
- Dirany A, Eftemova Aaron S, Oturan N, Sires I, Oturan MA, Aaron JJ (2011) Study of the toxicity of sulfamethoxazole and its degradation products in water by a bioluminescence method during application of the electro-Fenton treatment. *Anal Bioanal Chem* 400:353–360
- Gherardini L, Michaud PA, Panizza M, Comninellis C, Vatistas N (2001) Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency. *J Electrochem Soc* 148:D78
- Gonzalez T, Dominguez JR, Palo P, Sanchez-Martin J (2011) Conductive-diamond electrochemical advanced oxidation of naproxen in aqueous solution: optimizing the process. *J Chem Technol Biotechnol* 86:121–127
- Gupta VK, Rastogi A (2009) Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 163:396–402
- Gupta VK, Alok M, Lisha K, Jyoti M (2006) Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers. *J Colloid Interface Sci* 304:52–57
- Gupta VK, Imran A, Vipin KS (2007a) Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. *J Colloid Interface Sci* 315:87–93
- Gupta VK, Rajeev J, Shaily V (2007b) Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents. *J Colloid Interface Sci* 312:292–296
- Huber MM, Canonica S, Park G-Y, Von Gunten U (2003) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ Sci Technol* 37:1016–1024
- Iniesta J, Gonzalez-Garcia J, Exposito E, Montiel V, Aldaz A (2001) Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO<sub>2</sub> anodes. *Water Res* 35:3291–3300
- Isarain-Chavez E, Cabot PL, Centellas F, Rodriguez RM, Arias C, Garrido JA, Brillas E (2011) Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: identification and evolution of oxidation products. *J Hazard Mater* 185:1228–1235
- Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud PA, Rodrigo MA, Comninellis C (2003) Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J Electrochem Soc* 150:D79–D83
- Miyata M, Ihara I, Yoshid G, Toyod K, Umetsu K (2011) Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO<sub>2</sub> anode for wastewater treatment of animal husbandry. *Water Sci Technol* 63:456–461
- Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K, Takada H (2006) Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Res* 40:3297–3303
- Nakada N, Shinohara H, Murata A, Kiri K, Managaki S, Sato N, Takada H (2007) Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res* 41:4373–4382
- Oturan MA, Guivarch E, Oturan N, Sirés I (2008a) Oxidation pathways of malachite green by Fe<sup>3+</sup>-catalyzed electro-Fenton process. *Appl Catal Environ* 82:244–254
- Oturan N, Trajkovska S, Oturan MA, Couderchet M, Aaron J-J (2008b) Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere* 73:1550–1556
- Oturan N, Panizza M, Oturan MA (2009) Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. *J Phys Chem A* 113:10988–10993
- Özcan A, Sahin Y, Savas-Koparal A, Oturan MA (2008) Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Res* 42:2889–2898
- Panizza M, Cerisola G (2005) Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim Acta* 51:191–199
- Panizza M, Cerisola G (2009) Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev* 109:6541–6569
- Radjenovic J, Bagastyo A, Rozendal RA, Mu Y, Keller J, Rabaey K (2011) Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-coated titanium anodes. *Water Res* 45:1579–1586
- Ráfols C, Rosés M, Bosch E (1997) Dissociation constants of several non-steroidal anti-inflammatory drugs in isopropyl alcohol/water mixtures. *Anal Chim Acta* 350:249–255
- Rodrigo MA, Michaud PA, Duo I, Panizza M, Cerisola G, Comninellis C (2001) Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J Electrochem Soc* 148:D60–D64
- Scheytt T, Mersmann P, Lindstädt R, Heberer T (2005) Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60:245–253
- Sharma V, Mishra S (2006) Ferrate (VI) oxidation of ibuprofen: a kinetic study. *Environ Chem Lett* 3:182–185
- Sires I, Oturan N, Oturan MA (2010) Electrochemical degradation of -blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. *Water Res* 44:3109–3120
- Skoumal M, Rodriguez RM, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Arias C, Brillas E (2009) Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and

- solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochim Acta* 54:2077–2085
- Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L (2005) Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environ Sci Technol* 39:8220–8226
- Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chena L, Oturan MA (2012): Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere* 87:614–620
- Yadav AK, Singh L, Mohanty A, Satya S, Sreekrishnan TR (2012) Removal of various pollutants from wastewater by electrocoagulation using iron and aluminium electrode. *Desalin Water Treat* 46:352–358
- Yapar S, Yilmaz M (2004) Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite. *Adsorption* 10:287–298
- Zhao X, Qu J, Liu H, Qiang Z, Ruiping Liu HC (2009) Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation. *Appl Catal Environ* 91:539–545
- Zwiener C, Frimmel FH (2000) Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Res* 34:1881–1885





## Mechanical behavior and localized failure modes in a porous basalt from the Azores

S. Loaiza,<sup>1</sup> J. Fortin,<sup>1</sup> A. Schubnel,<sup>1</sup> Y. Gueguen,<sup>1</sup> S. Vinciguerra,<sup>2</sup> and M. Moreira<sup>3</sup>

Received 20 July 2012; revised 7 September 2012; accepted 9 September 2012; published 11 October 2012.

[1] Basaltic rocks are the main component of the oceanic upper crust, thus of potential interest for water and geothermal resources, storage of CO<sub>2</sub> and volcanic edifice stability. In this work, we investigated experimentally the mechanical behavior and the failure modes of a porous basalt, with an initial connected porosity of 18%. Results were acquired under triaxial compression experiments at confining pressure in the range of 25–200 MPa on water saturated samples. In addition, a purely hydrostatic test was also performed to reach the pore collapse critical pressure P\*. During hydrostatic loading, our results show that the permeability is highly pressure dependent, which suggests that the permeability is mainly controlled by pre-existing cracks. When the sample is deformed at pressure higher than the pore collapse pressure P\*, some very small dilatancy develops due to microcracking, and an increase in permeability is observed. Under triaxial loading, two modes of deformation can be highlighted. At low confining pressure (Pc < 50 MPa), the samples are brittle and shear localization occurs. For confining pressure > 50 MPa, the stress-strain curves are characterized by strain hardening and volumetric compaction. Stress drops are also observed, suggesting that compaction may be localized. The presence of compaction bands is confirmed by our microstructure analysis. In addition, the mechanical data allows us to plot the full yield surface for this porous basalt, which follows an elliptic cap as previously observed in high porosity sandstones and limestones. **Citation:** Loaiza, S., J. Fortin, A. Schubnel, Y. Gueguen, S. Vinciguerra, and M. Moreira (2012), Mechanical behavior and localized failure modes in a porous basalt from the Azores, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L19304, doi:10.1029/2012GL053218.

### 1. Introduction

[2] The understanding of a wide range of geophysical problems requires the knowledge of the mechanical properties of basalt, because they are the main component of the oceanic crust. The prediction of the failure modes, mechanical strength, porosity evolution and elastic moduli are of great importance in the geothermal energy production, CO<sub>2</sub> storage issues, water resources, and volcanic edifice stability

[e.g., *Bredehoeft and Norton, 1990; d'Ozouville et al., 2008; Goldberg et al., 2008; Adelinet et al., 2011*].

[3] Shear localization or cataclastic flow is commonly observed on a rock deformed under an overall compressive loading and one of the parameters of the rock which controls its brittleness and ductility is the porosity [*Rutter and Hadizadeh, 1991; Wong et al., 1997*]. In basaltic lava, the porosity can vary between 1 to 30% [*Franzson et al., 2001*]. This range of porosity can be explained in terms of decreasing viscosity of the lava during cooling: while the main body of the lava is well above solidus and has the highest fluidity, gas exsolves and produces individual vesicles, which migrate rapidly towards the top of the lava flow where a cooling crust is formed due to rapid cooling. As a consequence, the rock at the bottom of the lava flow is characterized by a low porosity, whereas high porosity may be found at its top [*Franzson et al., 2001*].

[4] Previous studies on the mechanical properties of basalt, performed at room temperature, have mainly focused on low porosity specimens and the brittle regime was investigated extensively [*Stanchits et al., 2006; Benson et al., 2007; Fortin et al., 2011*]. *Shimada et al.* [1989] first reported experimental results on the brittle-ductile transition in a 7% porosity basalt. The question addressed in this paper is “what is the mechanical behavior and failure mode of porous basalts”?

[5] Whereas there is a lack of data on the mechanical behavior of porous basalt, the mechanical behavior of porous sandstone has been extensively investigated [*Wong et al., 1997; Klein et al., 2001; Baud et al., 2004; Fortin et al., 2006*]. The failure mode of a porous sandstone undergoes a transition from brittle faulting to cataclastic compaction with increases in effective pressure. Cataclastic compaction is commonly reported as a response to purely hydrostatic loading: under pressure, the pore space is initially tightened by elastic deformation, and then at a critical pressure the pores collapse due to grain crushing. At low confining pressure, with increasing the differential stress, a sample may show dilatancy and fail by strain softening and brittle faulting. In the transitional regime from brittle faulting to cataclastic compaction, compaction bands can occur. Compaction bands are localized structures of reduced porosity which develop perpendicular to the main compressive stress.

[6] The purpose of our work was to investigate the mechanical behavior and failure mode of a porous basalt from the Azores, with an initial porosity of 18%. A series of triaxial compression tests was performed at room temperature under fully water saturated conditions at confining pressure ranging from 25 to 200 MPa. A hydrostatic test was also performed to reach the critical pressure of pore collapse P\*. The full yield envelope of this rock was determined using stress-strain mechanical data. In addition, the evolution of the permeability

<sup>1</sup>Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, UMR 8538, CNRS, Paris, France.

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Torino, Turin, Italy.

<sup>3</sup>Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisbon, Portugal.

Corresponding author: J. Fortin, Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, UMR 8538, CNRS, 24 Rue Lhomond, F75005 Paris, France. (fortin@geologie.ens.fr)

©2012. American Geophysical Union. All Rights Reserved.  
0094-8276/12/2012GL053218

**Table 1.** Chemical Composition of Sao Miguel 18% Porosity Basalt<sup>a</sup>

Na <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Si <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	Ti <sub>2</sub> O (%)	FeO (%)
5,33	1,85	17,63	58,67	5,65	5,07	1,53	4,28

<sup>a</sup>Data are expressed in oxide weight percentage.

was also measured during hydrostatic loading. Microstructural observations done on samples deformed in the different failure modes show that compaction bands occur in the transitional regime from brittle faulting to cataclastic compaction. The difference and similitude with the mechanical and failure modes in porous sandstones are discussed.

## 2. Sample and Experimental Set-Up

[7] Our basalt was extracted from a quarry in the island of Sao Miguel, Azores, Portugal. It is a microlitic alkali basalt with an initial connected porosity of 18% -measured by mercury porosimetry- and characterized by an initial permeability of  $2.7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ . The mean pore entry diameter obtained from mercury porosimetry is  $200 \mu\text{m}$ , and the mean size of the pore diameter from thin section analysis is about  $500 \mu\text{m}$ . The matrix is characterized by a microlitic texture and the mean size of the grain is about  $50 \mu\text{m}$ . The chemical composition of the microlitic matrix is presented in Table 1 in oxide weight percentage.

[8] Cylindrical samples (30 mm in diameter and 60 mm in length) were cored out of a single block. The experiments were conducted in the conventional triaxial apparatus installed at the Laboratoire de Géologie of Ecole Normale Supérieure. All experiments were performed at room temperature, at a constant strain rate of  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . The axial strain was measured externally using a displacement transducer mounted between the moving piston and the fixed upper platen. The jacketed samples were saturated with tap water and stressed under fully drained condition. The pore pressure was kept constant at 5 MPa and from the pore volume change the porosity evolution of the samples was deduced. The steady-state technique was used to measure

the permeability along the main axis of compression. At the end of each experiment, the sample was carefully unloaded for microstructural analysis. More details of the experimental setup can be found in [Fortin et al., 2005].

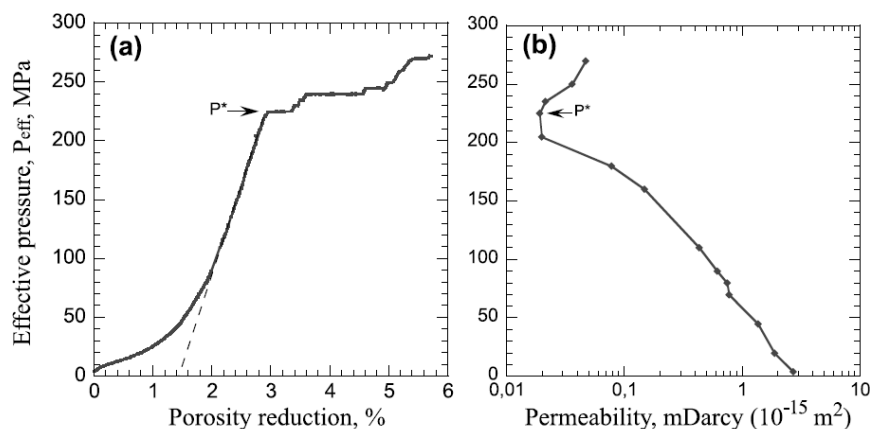
## 3. Experimental Data

[9] We will use the convention that compressive stresses and compactive strains are positive, and we will refer to the maximum and minimum (compressive) principal stress by  $\sigma_1$  and  $\sigma_3$ , respectively. The differential stress is referred as  $Q = \sigma_1 - \sigma_3$ . The difference between the confining pressure ( $P_c = \sigma_2 = \sigma_3$ ) and the pore pressure ( $P_p$ ) is denoted as the “effective pressure”  $P_{\text{eff}}$ , and the effective mean stress is as  $P = (\sigma_1 + 2\sigma_3)/3 - P_p$ .

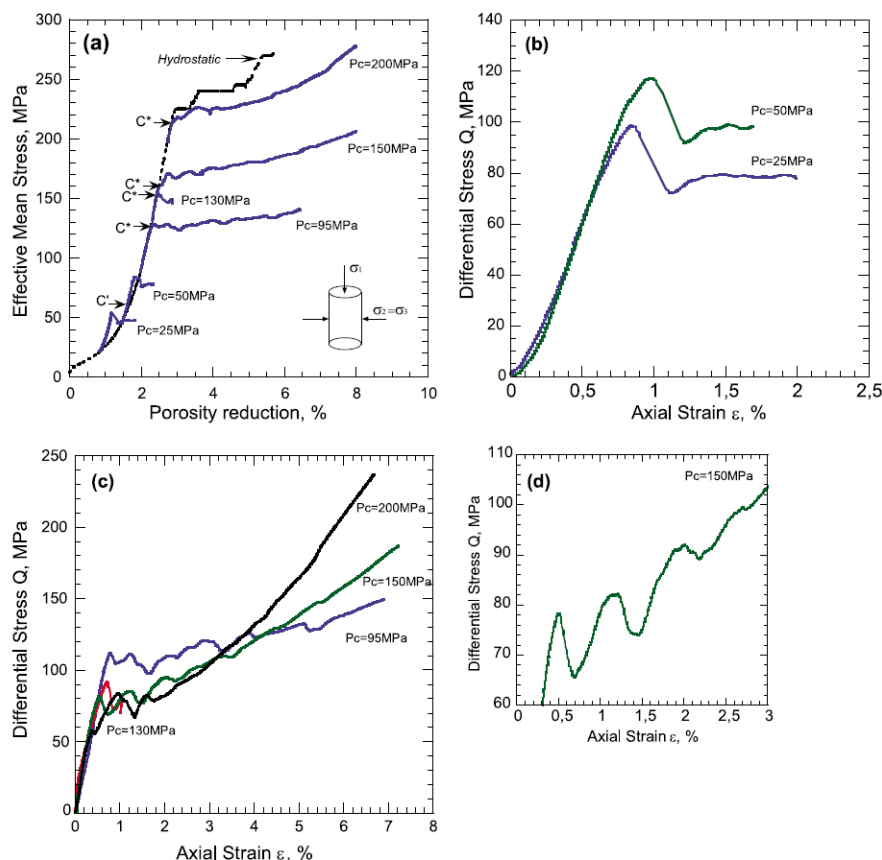
### 3.1. Hydrostatic Loading

[10] Figure 1a illustrates the evolution of porosity change under hydrostatic condition. For effective pressures lower than 50 MPa, the mechanical response of this porous basalt is nonlinear. This can be explained by pre-existing cracks closure or the closure of the more compliant pores. From Figure 1a, the porosity of the cracks can be estimated to  $\sim 1.5\%$ , in agreement with data obtained by Adelinet al. [2010] on an Icelandic porous basalt. As the effective pressure is increased further, the sample reaches a point where it suddenly becomes more compliant, showing a dramatic increase in volumetric compaction. This inflection point  $P^*$  occurs at an effective pressure of 222 MPa. The mechanical behavior of this porous basalt is similar to what is commonly observed on high porosity sandstones [Zhang et al., 1990], and the critical pressure  $P^*$  is attributed to the onset of the pore collapse (see section 4).

[11] The evolution of permeability during hydrostatic loading is displayed on Figure 1b. As the effective pressure increases from 0 to 200 MPa, the permeability decreases by more than two orders of magnitude: from  $2.7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  to  $1.9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ . However, as the critical pressure  $P^*$  is reached, the permeability evolution reverses and increases slightly from  $1.9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$  to  $4.5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$  as the effective pressure is increased from  $P^*$  up to 280 MPa. These data



**Figure 1.** (a) Effective pressure as a function of porosity reduction. The onset of pore collapse  $P^*$  is indicated by an arrow. (b) Permeability evolution as a function of effective pressure. Initial permeability is equal to  $2.7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ . During hydrostatic loading, permeability decreased by two orders of magnitude. Beyond  $P^*$ , inelastic compaction occurs and the permeability slightly increases.



**Figure 2.** (a) Effective mean stress as a function of the porosity reduction during triaxial compression tests at fixed confining pressure as indicated (solid curves). For reference, the hydrostatic experiment is also plotted (dashed curve). The critical stress states  $C^*$  and  $C'$  are indicated by arrows. (b) Differential stress versus axial strain for the experiment performed at  $P_c = 25$  and  $50$  MPa. At these confining pressures, the samples failed by shear localization. (c) Differential stress versus axial strain for the experiment performed in the range of  $P_c = 95$  to  $200$  MPa. At these confining pressures, the samples are ductile, but sharp stress drops can be observed, indicating that localized compaction may occur. (d) Zoom on the stress drops observed for the sample deformed at  $P_c = 150$  MPa.

illustrating the complex relationship between porosity and permeability evolution during the compaction of a porous basalt will be discussed in section 5.2.

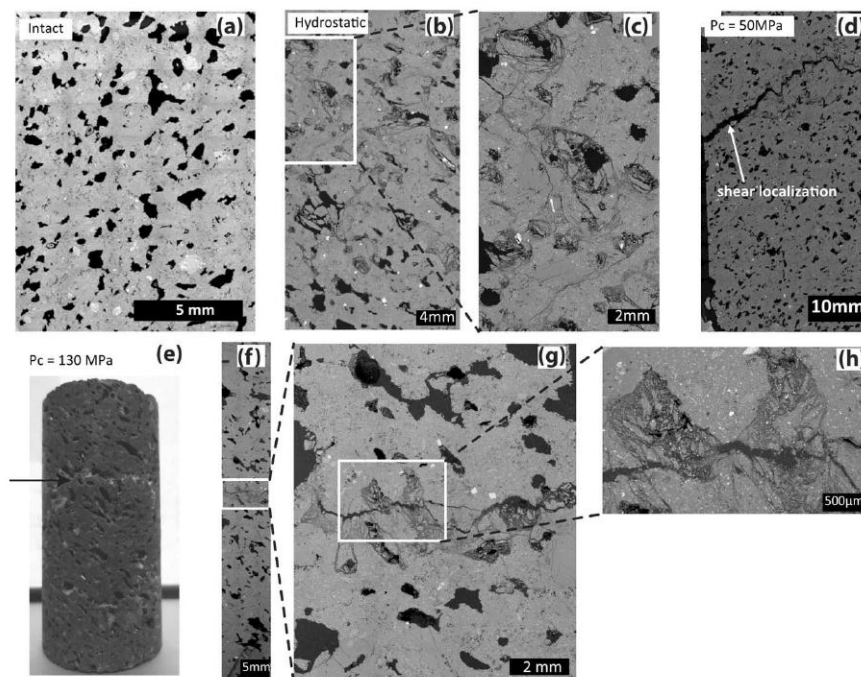
### 3.2. Triaxial Compression Experiments

[12] The porosity evolution versus the effective mean stress is given in Figure 2a. For confining pressure  $P_c = 25$  and  $50$  MPa, the failure mode of this porous basalt is characterized by brittle deformation. The differential stress reaches a peak, beyond which strain softening is observed and the stress progressively drops to a residual level (Figure 2b). At the beginning of the triaxial loading, the porosity change coincides with the hydrostatic data up to a critical stress state –marked by the point  $C'$ – which marks the onset of shear-induced dilatancy [Brace, 1978; Wong *et al.*, 1997]. Beyond  $C'$  and before the peak stress is attained, the compaction decelerates in comparison to the hydrostat (dashed-line), which implies that the deviatoric stress field induces the pore space to dilate.

[13] For confining pressure between  $95$  and  $200$  MPa, the stress-strain curves are characterized by ductile attributes.

Figure 2c shows the evolution of axial strain as a function of differential stress, showing an overall strain-hardening trend. Note that strain hardening is more pronounced as confining pressure increases, as expected. Figure 2a shows that the failure mode for this range of confining pressures is associated with an appreciable porosity reduction. The triaxial curve for a given effective pressure coincides with the hydrostat up to a critical stress state  $C^*$ , however at stresses higher than  $C^*$  the deviatoric stresses provide significant contribution to the compactive strain. This phenomenon is referred to as “shear-enhanced compaction” [Wong *et al.*, 1997] and is attributed in porous sandstones to the beginning of grain crushing and pore collapse [Menéndez *et al.*, 1996]. While a sample undergoes shear-enhanced compaction, Figures 2a and 2c also show that the overall hardening trend is punctuated by sharp stress drops of up to  $20$  MPa in amplitude. Figure 2d is a zoom of the differential stress – axial strain curve for the experiment performed at  $P_c = 150$  MPa, where three distinct stress drops can be observed. These episodic stress drops may indicate that localized compaction, *i.e.* compaction bands, is occurring [Klein *et al.*, 2001]. The experiments performed at  $95$ ,  $150$ ,





**Figure 3.** Microstructural analysis. (a) SEM micrograph of an intact sample: the pores appear in black. (b and c) SEM micrographs of the sample deformed hydrostatically, revealing pore collapse and damage around the pores surfaces. (d) Micrograph of the sample deformed at 50 MPa confining pressure. A shear failure, with an angle of about  $45^\circ$ , is clearly observed. (e) Picture of the sample deformed at 130 MPa confining pressure. A macroscopic compaction band, indicated by an arrow, can be observed clearly. (f–h) SEM micrographs of the sample deformed at 130 MPa confining pressure. A clear compaction band is observed in the middle part of the sample. Higher magnification images (Figures 3g and 3h) reveal details inside the compaction band such as pore collapse and induced cracking.

200 MPa were stopped at an axial strain of 7%, whereas the experiment performed at 130 MPa was stopped just after the first stress drop, *i.e.* for an axial strain of 1.1%. In addition, for the experiment performed at  $P_c = 130$  MPa, the permeability was measured just before the deviatoric loading and just after the first stress drop occurred at an axial strain of 1.1%. We measured  $k = 2.2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  at 0 differential stress in agreement with Figure 1b, and  $k = 3.6 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$  just after the first stress drop.

#### 4. Microstructural Observations

[14] Analysis of the microstructure was performed on intact and deformed samples using a Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). To obtain SEM thin sections, samples were cut parallel to the specimen long axis and maximum compressive stress  $\sigma_1$ . Figure 3a is an SEM micrograph of an intact sample. The matrix appears in grey and pores in black. Note that mean pore diameter is  $500 \mu\text{m}$ , but the pore diameter can vary from 1 to  $900 \mu\text{m}$ .

[15] Figure 3b is a SEM micrograph of the sample compressed hydrostatically (Figure 1). Damage in this sample is primarily associated with pore collapse, and pore at various stages of collapse can be observed throughout the sample (Figures 3b and 3c). Fragments fill partially the pore space. Intensive damage is observed around the pores surfaces, which suggests that stress-induced cracks coalesce first

around the pore surface. Moreover, Figure 3c shows that some stress-induced cracks coalesce from one collapsed pore to another, this observation tends to prove that stress-induced cracks form a newly connected porous network, which is consistent with the increase in permeability observed for pressures higher than  $P^*$ .

[16] Figure 3d is a micrograph of the sample deformed in triaxial conditions at 50 MPa confining pressure. A shear band, with an angle of about  $45^\circ$ , can be clearly observed. Stress-induced cracks are mainly located in the zone of the shear failure. These observations are consistent with the mechanical data (Figure 2) and previous studies performed on low porosity basalts [Stanchits *et al.*, 2006].

[17] Figure 3e is a picture of the sample stressed at a confining pressure of 130 MPa. A strain localization band perpendicular to the main compressive axis, indicated by an arrow, is visible to the naked eye. To investigate in more details the microstructure, this sample was cut in four equal half. Figure 3f is an SEM micrograph obtained on the total length of the sample on a width of  $\sim 10$  mm. One compaction band can be seen in the middle part of the sample. The band appears as a horizontal structure where the pores have collapsed. In this band of  $\sim 10$  mm length, stress-induced cracks coalesce first at the pore surface and the fragments fill the pore space (Figure 3h). In addition, some induced cracks extend and coalesce with each other, mainly in the sub horizontal

direction, *i.e.* perpendicular to main axis compression stress. The thickness of the band is approximately 2 mm. Outside the band, Figure 3f shows that the microstructure of the rock remains intact. Following the terminology introduced by *Baud et al.* [2004], a localized structure that has a thickness of only a few grains is referred to as “discrete band”, whereas thicker structure are called “diffuse bands”. In this porous basalt, a compaction band seems to be “discrete” and not “diffuse”. For the triaxial experiments performed at  $P_c = 95, 150,$  and  $200$  MPa, we reached a maximum axial strain of 7%. In these experiments, SEM micrographs show that, by then, almost all the sample has compacted so that the imprints of clear individual compaction bands has been lost in the microstructure. In addition, if it is clear for the experiment performed at  $130$  MPa, that one stress drop corresponds to one compaction band; more experiments stopped at different axial strain are needed to conclude on the correspondence between number of bands and stress drops.

## 5. Discussion and Conclusions

### 5.1. Envelopes for Brittle Strength and Compactive Yield

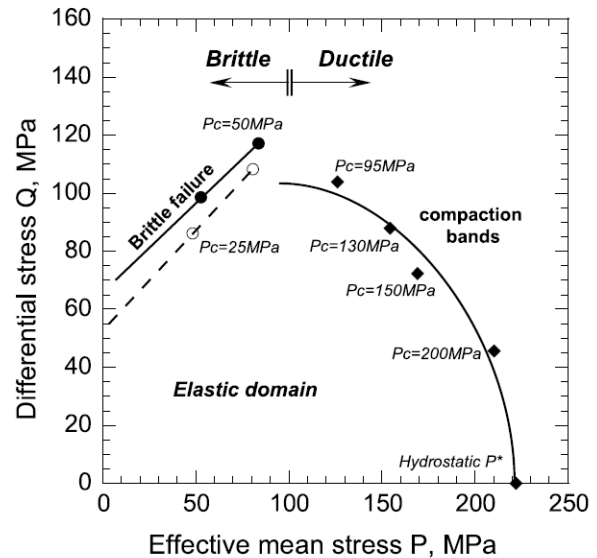
[18] Data for the brittle strength, the onset of dilatancy  $C'$  and onset of shear-enhanced compaction  $C^*$  are showed on the  $P$  (effective mean stress) and  $Q$  (differential stress) space in Figure 4. For the brittle strength we have only two data ( $P_c = 25$  and  $50$  MPa), thus the Mohr-Coulomb envelope remains unsettled. However, for the experiments performed at  $P_c \geq 95$  MPa, the onset of shear-enhanced compaction shows a negative pressure dependence, and the data map out an elliptical yield cap envelope of the form [*Wong et al.*, 1997]:

$$\frac{\left(\frac{P}{P^*} - \gamma\right)^2}{(1 - \gamma)^2} + \frac{\left(\frac{Q}{P^*}\right)^2}{\delta^2} = 1$$

with the critical pore collapse pressure  $P^* = 222$  MPa, and parameter values  $\delta = 0.5$  and  $\gamma = 0.29$ . Such an elliptical cap envelope has been extensively observed in sandstones [*Wong et al.*, 1997] and limestones [*Vajdova et al.*, 2004a]. However, and to our knowledge, this is the first time it is observed in a porous basalt.

### 5.2. Evolution of the Permeability During the Hydrostatic Compaction

[19] The data (see section 3) obtained during the hydrostatic compaction of this porous basalt from the Azores illustrates the complex relationship between porosity and permeability evolution. Our experimental results show that cracks, although they represent less than 2% porosity - for a total porosity of 18% - may in fact control the permeability evolution with pressure. Indeed, the drastic permeability reduction of more than two orders of magnitude observed as effective pressure increases up to  $P^*$  is similar to the measurements performed under pressure in low porosity Etna basalt [*Morrow et al.*, 1994; *Fortin et al.*, 2011], or even cracked glass [*Ougier-Simonin et al.*, 2011a, 2011b]. Previous published data [*David et al.*, 1994] show that for low-porosity rocks, permeability decreases exponentially with increasing effective pressure. The pressure sensitivity is quantified through a critical pressure  $P_k$  such that  $k = k_0 e^{-P/P_k}$ . From Figure 1b, we estimate  $P_k = 11.7$  MPa. This value is



**Figure 4.** Yield envelopes for brittle strength and shear enhanced compaction: peak stress and stress states  $C'$  and  $C^*$  are shown in the  $P$ - $Q$  stress space. The compactive yield envelope approximately follows an ellipse.

consistent with those previously reported for low porous basalt or granite [*Morrow et al.*, 1994; *David et al.*, 1994; *Fortin et al.*, 2011]. Such a high permeability sensitivity to pressure contrasts with the usual behavior of high porosity rocks and highlights that the permeability of this porous basalt is mainly controlled by pre-existing cracks. This implies that for this porous basalt, the key parameter is not the porosity -mainly controlled by the amount of equant pores- but the connectivity between these pores, which is controlled by the cracks.

[20] Cracks also seem to control the permeability evolution beyond the critical pressure  $P^*$ . The critical pressure  $P^*$  is the point where pore collapse takes place [*Zhang et al.*, 1990] which implies that cracking take places (see also section 4). The occurrence of cracking implies that limited amount of dilatancy also develops at  $P^*$ . The porosity reduction resulting from pore collapse is larger than the dilatancy induced by microcrack propagation by at least one order of magnitude, so that dilatancy is not visible on Figure 1a. Its existence is, however, confirmed both by our microstructural observations (Figures 3b and 3c) and the permeability evolution, which increases for effective pressure higher than  $P^*$ . This increase in permeability can only be due to the development of cracks, enhancing the hydraulic connectivity of the sample. This observation contrasts to what is observed in porous sandstones, where the critical pressure  $P^*$  is generally associated with drastic decreases in permeability [*Zhu and Wong*, 1997; *Fortin et al.*, 2005].

### 5.3. Compaction Bands in a Basalt: Comparison With Observations Done in Porous Sandstone

[21] In our basalt, the formation of compaction bands is observed for  $P_c \geq 95$  MPa. Such structures were initially first observed in porous sandstones. However, there seem to be at least three important differences. First, compaction bands were only observed in sandstones with porosity higher than 24%



[Baud *et al.*, 2004]. The porosity of our basalt is only 18%, and compaction bands appear at relatively low confining pressures. Another parameter to be taken into account is the ratio between grain size and pore size [Adelinet *et al.*, 2012]. Indeed, for this basalt, the grain size is  $\sim 50 \mu\text{m}$  (matrix microlites) and the mean pore diameter is  $\sim 500 \mu\text{m}$ , leading to a ratio about 1:10, whereas a ratio of 10:1 is more commonly observed in sandstones. This ratio probably plays a role in the threshold values of critical stress needed to form compaction bands.

[22] Second, in sandstones, compaction bands appear as a zone of grain crushing and pore collapse [Baud *et al.*, 2004; Stanchits *et al.*, 2009]. In basalt however, a compaction band seems to be primarily the result of pore collapse. Cracks seem to coalesce first around the pore circumference, and then the fragments fill the pore space. A compaction band in basalt appears as the result of the collapse of several aligned pores in a direction perpendicular to the main compression axis. Its structure is closer to compaction bands that can be observed in porous material like honeycombs [Papka and Kyriakides, 1999] than to compaction bands in sandstones. Again, the difference in the ratio between grain size and pore size may explain such difference.

[23] In sandstones, a compaction band is a barrier for fluid flow [Vajdova *et al.*, 2004b]. In basalt, the effect of compaction bands on permeability is still unclear. For the experiment performed at  $P_c = 130 \text{ MPa}$ , the permeability reduction between the beginning of the differential loading and just after the first stress drop is approximately of one order of magnitude. However, this permeability reduction may also be explained by the closure of pre-existing cracks in the undamaged parts of the sample during the loading, as it has been demonstrated that permeability was highly pressure sensitive. However, within a compaction band the permeability may increase because of the improved pore space connectivity. The overall balance is thus variable and more experiments are thus needed to conclude about the effect of compaction bands on the permeability in porous basalts.

[24] **Acknowledgments.** We thank T.-F. Wong and S. Stanchits for their comprehensive reviews of the manuscript. This work was partially funded by the FreeRock project funded by FCT (Portugal) and by the ANR Agency (GIIWS project). The authors would like to acknowledge the technical help of Damien Deldicque for SEM analysis.

[25] The Editor thanks Sergei Stanchits and Teng-Fong Wong for their assistance in evaluating this paper.

## References

- Adelinet, M., J. Fortin, Y. Gueguen, A. Schubnel, and L. Geoffroy (2010), Frequency and fluid effects on elastic properties of basalt: Experimental investigations, *Geophys. Res. Lett.*, *37*, L02303, doi:10.1029/2009GL041660.
- Adelinet, M., C. Dorbath, M. Le Ravalec, J. Fortin, and Y. Gueguen (2011), Deriving microstructure and fluid state within the Icelandic crust from the inversion of tomography data, *Geophys. Res. Lett.*, *38*, L03305, doi:10.1029/2010GL046304.
- Adelinet, M., J. Fortin, A. Schubnel, and Y. Gueguen (2012), Deformation modes in an Icelandic basalt: from brittle failure to localized deformation bands, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, in press.
- Baud, P., E. Klein, and T.-F. Wong (2004), Compaction localization in porous sandstone: Spatial evolution of damage and acoustic emission activity, *J. Struct. Geol.*, *26*, 603–624.
- Benson, P. M., B. D. Thompson, P. G. Meredith, S. Vinciguerra, and R. Young (2007), Imaging slow failure in triaxially deformed Etna basalt using 3D acoustic emission location and X-ray computed tomography, *Geophys. Res. Lett.*, *34*, L03303, doi:10.1029/2006GL028721.
- Brace, W. F. (1978), Volume changes during fracture and frictional sliding: A review, *Pure Appl. Geophys.*, *116*, 603–614, doi:10.1007/BF00876527.
- Bredehoeft, J. D., and D. L. Norton (Eds.) (1990), *The Role of Fluid in Crustal Processes*, 170 pp., Nat. Acad. Press, Washington, D. C.
- d'Ozouville, N., E. Auken, K. Sorensen, S. Violette, G. De Marsily, B. Deffontaines, and G. Merlen (2008), Extensive perched aquifer and structural implications revealed by 3D resistivity mapping in a Galapagos volcano, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *269*, 518–522, doi:10.1016/j.epsl.2008.03.011.
- David, C., T. F. Wong, W. Zhu, and J. Zhang (1994), Laboratory measurements of compaction induced permeability change in porous rocks: Implications for the generation and maintenance of pore pressure excess in the crust, *Pure Appl. Geophys.*, *143*, 425–456, doi:10.1007/BF00874337.
- Fortin, J., A. Schubnel, and Y. Guéguen (2005), Elastic wave velocities and permeability evolution during compaction of Bleurswiller sandstone, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, *42*, 873–889, doi:10.1016/j.ijrmms.2005.05.002.
- Fortin J., S. Stanchits, G. Dresen, and Y. Gueguen (2006), Acoustic emission and velocities associated with the formation of compaction bands in sandstone, *J. Geophys. Res.*, *111*, B10203, doi:10.1029/2005JB003854.
- Fortin, J., S. Stanchits, S. Vinciguerra, and Y. Gueguen (2011), Influence of thermal and mechanical cracks on permeability and elastic wave velocities in a basalt from Mt. Etna volcano subjected to elevate pressure, *Tectonophysics*, *503*, 60–74, doi:10.1016/j.tecto.2010.09.028.
- Franzson, H., S. Þór Guðlaugsson, and G. O. Friðleifsson (2001), Petrophysical Properties of Icelandic Rocks, paper presented at 6th Nordic Symposium on Petrophysics, Nordic Energy Res. Programme, Trondheim, Norway.
- Goldberg, D., T. Takahashi, and A. Slagle (2008), Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, *105*, 9920–9925, doi:10.1073/pnas.0804397105.
- Klein, E., P. Baud, T. Reuschlé, and T.-F. Wong (2001), Mechanical behavior and failure mode of Bentheim sandstone under triaxial compression, *Phys. Chem. Earth Part A*, *26*, 21–25, doi:10.1016/S1464-1895(01)00017-5.
- Menéndez, B., W. Zhu, and T.-F. Wong (1996), Micromechanics of brittle faulting and cataclastic flow in Berea sandstone, *J. Struct. Geol.*, *18*(1), 1–16, doi:10.1016/0191-8141(95)00076-P.
- Morrow, C., D. Lockner, S. Hickman, M. Rusanov, and T. Röckel (1994), Effects of lithology and depth on the permeability of core samples from the kola and KTB drillholes, *J. Geophys. Res.*, *99*, 7263–7274, doi:10.1029/93JB03458.
- Ougier-Simonin, A., J. Fortin, Y. Guéguen, A. Schubnel, and F. Bouyer (2011a), Cracks in glass under triaxial conditions, *Int. J. Eng. Sci.*, *49*(1), 105–121, doi:10.1016/j.ijengsci.2010.06.026.
- Ougier-Simonin, A., Y. Gueguen, J. Fortin, A. Schubnel, and F. Bouyer (2011b), Permeability and elastic properties of cracked glass under pressure, *J. Geophys. Res.*, *116*, B07203, doi:10.1029/2010JB008077.
- Papka, S. D., and S. Kyriakides (1999), Biaxial crushing of honeycombs - Part I: Experiments, *Int. J. Solids Struct.*, *36*, 4367–4396, doi:10.1016/S0020-7683(98)00224-8.
- Rutter, A., and J. Hadizadeh (1991), On the influence of porosity on the low-temperature brittle—Ductile transition in siliciclastic rocks, *J. Struct. Geol.*, *13*(5), 609–614, doi:10.1016/0191-8141(91)90047-M.
- Shimada, M., K. Ito, and A. Cho (1989), Ductile behavior of a fine-grained porous basalt at room temperature and pressure to 3 GPa, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *55*, 361–373, doi:10.1016/0031-9201(89)90083-6.
- Stanchits, S., S. Vinciguerra, and G. Dresen (2006), Ultrasonic velocities, acoustic emission characteristics and crack damage of basalt and granite, *Pure Appl. Geophys.*, *163*, 975–994, doi:10.1007/s00024-006-0059-5.
- Stanchits, S., J. Fortin, G. Dresen, and Y. Gueguen (2009), Initiation and propagation of compaction bands in dry and wet Bentheim sandstone, *Pure Appl. Geophys.*, *166*, 843–868, doi:10.1007/s00024-009-0478-1.
- Vajdova, V., P. Baud, and T.-F. Wong (2004a), Compaction, dilatancy and failure in porous carbonate rocks, *J. Geophys. Res.*, *109*, B05204, doi:10.1029/2003JB002508.
- Vajdova, V., P. Baud, and T.-F. Wong (2004b), Permeability evolution during localized deformation in Bentheim sandstone, *J. Geophys. Res.*, *109*, B10406, doi:10.1029/2003JB002942.
- Wong, T.-F., C. David, and W. Zhu (1997), The transition from brittle faulting to cataclastic flow in porous sandstone: Mechanical deformation, *J. Geophys. Res.*, *102*, 3009–3025, doi:10.1029/96JB03281.
- Zhang, J., T.-F. Wong, and D. M. Davis (1990), Micromechanics of pressure-induced grain crushing in porous rocks, *J. Geophys. Res.*, *95*, 341–352, doi:10.1029/JB095iB01p00341.
- Zhu, W., and T.-F. Wong (1997), The transition from brittle faulting to cataclastic flow in porous sandstone: Permeability evolution, *J. Geophys. Res.*, *102*, 3027–3041, doi:10.1029/96JB03282.