



HAL
open science

Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux $\text{OH}\bullet$ et $\text{SO}_4\bullet-$ et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations

Liliane Ismail

► To cite this version:

Liliane Ismail. Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux $\text{OH}\bullet$ et $\text{SO}_4\bullet-$ et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations. Ingénierie de l'environnement. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1108 . tel-01789452

HAL Id: tel-01789452

<https://theses.hal.science/tel-01789452>

Submitted on 11 May 2018

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.



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1108

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de chimie - N° accréditation : ED206

**Spécialité de doctorat :
Chimie de l'environnement**

Soutenue publiquement, le 11/07/2016, par :
Liliane Ismail

***Etude de la dégradation de la
sulfaclozine par les radicaux OH^\bullet et
 $SO_4^{\bullet-}$ et évaluation de l'influence des
principaux constituants des eaux sur
ces dégradations.***

Devant le jury composé de :

Guillard, Chantal	Directrice de recherche CNRS à Lyon	Présidente
Chiron, Serge	Directeur de recherche IRD à Montpellier	Rapporteur
Goetz, Vincent	Directeur de recherche CNRS à Perpignan	Rapporteur
Chovelon, Jean-Marc	Professeur à l'université de Lyon	Directeur de thèse
Jaber, Farouk	Professeur à l'université libanaise	Co-directeur de thèse
Ferronato, Corinne	Maitre de conférences à l'université de Lyon	Co-directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

"We think there is color, we think there is sweet, we think there is bitter, but in reality there are atoms and a void."

DEMOCRITUS, C. 460 - C.370 BC

Remerciements:

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Michel Lacroix et Catherine Pinel, directeurs de l'institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier Jean-Marc Chovelon pour m'avoir encadrée tout au long de ce travail doctoral. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée, les compétences et les connaissances que vous m'avez partagées et l'autonomie que vous m'avez apprise...

J'exprime toute ma gratitude à Corinne Ferronato pour son soutien permanent, sa grande disponibilité et son extrême gentillesse, pour ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines. Qu'elle veuille bien trouver ici le témoignage de ma reconnaissance infinie.

Je tiens à remercier particulièrement Farouk Jaber de m'avoir donnée la chance de continuer dans le domaine de la recherche. Je suis très reconnaissante pour son soutien, ses conseils et sa compréhension tout au long de ce travail de recherche.

Mes sincères remerciements s'adressent à Chantal Guillard d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Je remercie également Serge Chiron et Vincent Goetz d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et notamment d'avoir amené une discussion scientifique particulièrement intéressante pendant ma soutenance.

Je tiens à inclure à ces remerciements Ludovic Fine et l'équipe du LAPO surtout Ahmad Rifai, Samia El Mokh, Khaled Hawari et Radwan Sidaoui pour leur aide technique et scientifique.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble du personnel d'IRCELYON. Je pense particulièrement à Lina, Yuefei, Aurélia, Violaine, Lei, Nicolas, Maxime, Badr, Amar, Marième, Hana, Nayeli, Gaby, Wael, Zahraa...

Un grand merci à Anne-marie Grezaud et à Christine pour leur aide..

Je n'oublierai jamais de remercier mes amis: Lina, Mohamad, Aisha, Amar, Amani, Bilal, Ruba, Yasser, Ghassan, Rana, Taghrid, Wafaa, Roudi, Hiba, Mohamad, Abir, Banan... Sans vous, ces trois années auront pu être beaucoup plus lourdes...

Un grand merci à ma meilleure amie Rim... " Quoi de plus beau que l'amitié lorsque la sincérité s'en mêle, c'est un précieux cadeau."

Mes vifs remerciements à mon père et à ma mère... sans vous je n'aurais pu rien réaliser...A ma sœur Lina et à ses enfants Hamoudi et Naiti , à mon frère Chadi, à mon grand-père et à mes oncles...

" Quand tout va bien on peut compter sur les autres,

Quand tout va mal on ne peut compter que sur sa famille. "

Mes dernières pensées iront à habibi Ahmad... Merci pour tout le bonheur que tu m'as donné depuis que tu es rentré dans ma vie, merci pour ton soutien et ton encouragement dans les moments les plus difficiles. Et après...

Je ne sais où va mon chemin, mais je marche mieux quand ma main serre la tienne.... Je t'aime..

A vous tous...

Liliane

Résumé:

Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation de la sulfaclozine, un antibiotique, dans des solutions aqueuses par photocatalyse (TiO_2 en suspensions) ainsi que par oxydation par les ions persulfate. L'utilisation d'inhibiteurs spécifiques (KI et alcools) nous a permis de comprendre l'intervention de chacune des espèces réactives (électrons, trous, radicaux $\bullet\text{OH}$) dans la dégradation de la sulfaclozine. En outre, l'identification des produits de dégradation par LC-MS/MS et le suivi de leur cinétique d'apparition et de disparition avec et sans alcool nous a permis de proposer un mécanisme de dégradation photocatalytique faisant intervenir les trous, les radicaux $\bullet\text{OH}$, les électrons, et les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$. Nous avons également évalué plusieurs méthodes d'activation du persulfate (UV, irradiation solaire, UV/ TiO_2 et Fe(II)) afin de générer des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pour dégrader la sulfaclozine.

Nous avons montré qu'à pH 7, le système présentant la plus grande efficacité quelque soit la concentration de persulfate, était le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. L'utilisation des inhibiteurs spécifiques des radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a permis de constater que le pH a un effet important sur le rôle de chacun de ces radicaux dans la dégradation de la sulfaclozine. Les constantes de vitesse de la réaction de la sulfaclozine avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ont été déterminées et des valeurs proches ont été trouvées ($>10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Nous avons également étudié l'effet des principaux ions constituants de l'eau sur la dégradation de la sulfaclozine dans les trois systèmes suivants: UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Cette étude a montré que les carbonates et les phosphates accélèrent la dégradation photocatalytique alors qu'aucun effet n'a été observé dans le système UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. En ce qui concerne les ions chlorures et nitrates nous avons montré qu'ils augmentaient l'adsorption de la sulfaclozine à la surface de TiO_2 .

Mots clés: sulfaclozine; photocatalyse; persulfate; espèces réactives d'oxygène; produits de dégradation; activation du persulfate; carbonates; phosphates.

Abstract:

In this work, we studied the degradation of sulfaclozine, an antibiotic, in aqueous solutions by photocatalysis (TiO_2 in suspensions), as well as by oxidation with persulfate. The use of specific scavengers (KI and alcohols) allowed us to understand the intervention of each of the generated reactive species (electrons, holes, $\bullet\text{OH}$ radicals) in the degradation of the sulfaclozine. In addition, the identification of the degradation by-products by LC-MS/MS and the monitoring of their kinetics of appearance and disappearance with and without alcohol allowed us to propose a mechanism of the photocatalytic degradation of sulfaclozine involving holes, $\bullet\text{OH}$ radicals, electrons, and $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals. We also evaluated several methods of persulfate activation (such as UV, solar irradiation, UV/ TiO_2 and Fe (II)) in order to generate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ to degrade sulfaclozine.

We have shown that at pH 7, the system with the greatest efficiency, regardless of persulfate concentration, was the UV/ TiO_2 / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system. The use of specific scavengers for $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals showed that pH has a significant effect on the role of each of these radicals in the degradation of the sulfaclozine. The rate constants for the reaction of sulfaclozine with $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals were determined and close values were found ($>10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). We also studied the effect of carbonate, phosphate and chloride ions and the effect of humic substances on the degradation of sulfaclozine in the three following systems: UV/ TiO_2 , UV/ TiO_2 / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. This study showed that carbonate and phosphate ions accelerated the photocatalytic degradation of sulfaclozine while no significant effect was observed in the UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system. Moreover, it was observed that chloride and nitrate ions highly enhanced the adsorption of sulfaclozine on the surface of TiO_2 .

Keywords: *sulfaclozine; photocatalysis; persulfate; reactive oxygen species; by-products; activation of persulfate; carbonates; phosphates.*

Table des matières:

Liste des abréviations.....16

Introduction générale

Introduction générale.....18

Chapitre I: Etude bibliographique

Chapitre I: Etude bibliographique.....22

1. Procédés de traitement des eaux 23

1.1. Traitement primaire.....23

1.2. Traitement secondaire.....23

1.2.1. Traitement biologique 23

1.2.2. Traitement physico-chimique 24

1.3. Traitement tertiaire.....25

2. Les procédés d'oxydation avancée (POAs) 25

2.1. La photocatalyse hétérogène 28

2.1.1. Principe.....28

2.1.2. Aspect cinétique30

2.1.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood.....31

2.1.4. Catalyseurs utilisés31

2.1.5. Paramètres affectant le procédé photocatalytique33

a) Masse du catalyseur 34

b) Longueur d'ondes..... 34

c) Température..... 35

d) Intensité de flux 35

e) Concentration initiale du polluant 36

f) pH	36
2.2. Les radicaux $\bullet\text{OH}$	37
2.2.1. Description	37
2.2.2. Mode d'action du radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)	37
1) Initiation	37
2) Propagation	38
3) Terminaison	38
2.2.3. Réactivité des radicaux $\bullet\text{OH}$	38
a) par addition électrophile sur une liaison non saturée	38
b) par arrachement d'un hydrogène	39
c) par transfert d'électrons.....	39
2.2.4. Aspect cinétique de la réaction avec le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)	39
2.3. Inhibitions des espèces réactives	41
2.3.1. Les alcools.....	41
2.3.2. L'iodure de potassium (KI).....	42
2.4. Effet des accepteurs d'électrons	42
2.5. Oxydation par le persulfate	44
2.5.1. Activation du persulfate.....	45
a) Activation par la lumière	45
b) Activation par les électrons	46
c) Activation par la chaleur.....	46
d) Activation par les métaux de transition	46
2.5.2. Influence du pH	46
2.6. Les radicaux sulfates	47
2.6.1. Description	47
2.6.2. Stabilité et réactivité.....	47
2.6.3. Mode de réaction avec les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$).....	48
1) Initiation	48
2) Propagation	48

3) Terminaison	48
2.7. Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates.....	49
2.7.1. Sélectivité.....	49
2.7.2. Réactivité avec les composés aromatiques	49
2.8. Effet des constituants de l'eau	51
2.8.1. Effet inhibiteur.....	51
2.8.2. Cas particuliers en photocatalyse hétérogène.....	54
a) Avec les carbonates.....	54
b) Avec les phosphates	54
3. Les sulfonamides	56
Références bibliographiques (chapitre I).....	66

Chapitre II: Matériels et méthodes

Chapitre II: Matériels et méthodes	75
1. Le polluant étudié.....	76
2. Les produits chimiques	76
3. Réacteur	77
4. Catalyseur	78
5. Source d'irradiation	79
5.1. Lampe HPK	79
5.2. Dispositif d'irradiation CPS+	80
6. Description des protocoles expérimentaux	81
7. Méthodes analytiques.....	82
7.1. Mesure du pH	82
7.2. Spectroscopie UV-visible.....	82
7.3. HPLC-DAD	82
7.4. LC-MS / MS	83
7.5. Chromatographie ionique.....	84
7.6. Analyse du carbone organique total (COT).....	84

8. Détermination du pKa ₂ du sulfaclozine	85
9. Détermination de la constante de réaction entre les radicaux •OH et les composés organiques	85
10. Détermination de la constante de réaction entre les radicaux SO ₄ ^{•-} et les composés organiques	86
Références bibliographiques (chapitre II)	88

Chapitre III: Résultats et discussions:

Article 1: Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine.

Chapitre III: Résultats et discussions	89
Résumé du chapitre III	91
1-Introduction.....	94
2- Materials and methods	97
2.1. Chemicals and reagents	97
2.2. Photocatalytic procedure	97
2.3. Analytical procedures	98
2.3.1. HPLC-DAD	98
2.3.2. LC-MS/MS	98
2.3.3. Ionic chromatography	99
2.3.4. Total Organic Carbon analysis.....	99
2.4. Determination of pKa ₂ of sulfaclozine	99
2.5. Determination of second-order rate constant of sulfaclozine reacting with •OH radicals	99
3-Results and discussion	100
3.1 Preliminary experiments.....	100
3.1.1. Determination of pKa ₂ of sulfaclozine.....	100
3.1.2. Effect of pH on the hydrolysis of sulfaclozine	100

3.2. Photolysis, adsorption and photocatalysis of sulfaclozine	101
3.3. Determination of the different reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine	102
3.3.1. Effect of methanol.....	103
3.3.2. Effect of isopropanol.....	103
3.3.3. Effect of KI:	104
3.4. Determination of the second-order rate constant of reaction between sulfaclozine and •OH radicals	105
3.5. Intermediates identification and proposition for a mechanism of degradation	106
3.5.1. Identification of organic by-products structures	106
3.5.2. Kinetic study.....	108
3.5.3. Comparison of the evolution of by-products with and without methanol....	110
3.5.4 . Proposition of degradation mechanism	110
3.6. Evolution of mineralization	113
4. Conclusions	115
References	116

Chapitre IV: Résultats et discussions:

Article 2: Elimination of sulfaclozine from water with $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals: Evaluation of different persulfate activation methods.

Chapitre IV: Résultats et discussions.....	120
Résumé du chapitre IV	122
Abstract	124
1. Introduction	125
2. Materials and methods.....	127
2.1. Chemicals and reagents	127
2.2. Experimental procedure	127
2.2.1. UV/TiO ₂ , UV/K ₂ S ₂ O ₈ and UV/TiO ₂ /K ₂ S ₂ O ₈ systems.....	127
2.2.2. Solar light/K ₂ S ₂ O ₈ system	128

2.2.3. Fe(II)/K ₂ S ₂ O ₈ system	128
2.3. Analytical methods	128
2.3.1. HPLC–DAD	128
2.3.2. LC–MS/MS.....	129
2.4. Determination of the second-order rate constant of sulfaclozine reaction with SO ₄ ^{•-} radicals	129
3. Results and discussion.....	130
3.1. Determination of the second-order rate constant of sulfaclozine reacting with SO ₄ ^{•-} radicals.....	130
3.2. Oxidation of sulfaclozine with UV-activated persulfate	131
3.3. Oxidation of sulfaclozine with solar light-activated persulfate.....	132
3.4. Oxidation of sulfaclozine with Fe(II)-activated persulfate	133
3.4.1. Effect of Fe(II) concentration	133
3.4.2. Effect of persulfate concentration	134
3.5. Oxidation of sulfaclozine with UV/TiO ₂ -activated persulfate.....	135
3.5.1. Effect of persulfate concentration	135
3.5.2. Effect of tert-butanol and methanol on the degradation of sulfaclozine in the UV/TiO ₂ /K ₂ S ₂ O ₈ system.....	136
3.6. Effect of pH	137
3.7. Monitoring by-products formation by LC-MS/MS.....	138
3.8. Comparison in the different activation systems of persulfate.....	140
4. Conclusions	141
References	143

Chapitre V: Résultats et discussions:

Article 3: Effect of water constituents on the degradation of sulfaclozine in the three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈.

Chapitre V: Résultats et discussions	146
---	------------

Résumé chapitre V	147
Abstract	149
1. Introduction	150
2. Materials and methods.....	153
2.1. Chemicals and reagents	153
2.2. Experimental procedure	153
2.3. Analytical methods	154
2.3.1. HPLC–DAD	154
2.3.2. Total Organic Carbon analysis.....	154
3. Results and discussion.....	154
3.1. Effect of phosphate ions on the degradation of sulfaclozine.....	154
3.2. Effect of carbonate ions on the degradation of sulfaclozine	156
3.2.1 Effect of the addition of carbonates on the degradation of sulfaclozine in the UV/Nitrate system.....	158
3.2.2 Effect of the addition of phosphates on the degradation of sulfaclozine in the UV/TiO ₂ system in the presence of carbonates	160
3.3 Effect of chloride ions on the degradation of sulfaclozine	161
3.4. Effect of humic substances on the degradation of sulfaclozine	164
3.5. Effect of river water constituents on the degradation of sulfaclozine	165
4. Conclusions	166
References	167

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives	171
-----------------------------------	-----

Liste des abréviations

AOP ou POA: procédés d'oxydation avancée
AB ou BA: acide benzoïque
ACN: acétonitrile
BPCs: biphényles polychlorés
CB : bande de conduction
Cd cm⁻²: candela par mètre carré
CI : chromatographie ionique
COT ou TOC : carbone organique total
(e-, h+) : paire électron-trou
Ea : énergie d'activation apparente
Eg : bande interdite
ENH : électrode normale d'hydrogène
ESI : electrospray ionisation
ESR : electron spin resonance
HAPs : hydrocarbures aromatiques polycycliques
HPK lamp: High pressure mercury lamp
HPLC: high performance liquid chromatographie
HS: humic substances
i-PrOH: isopropanol
ISCO: oxydation chimique in situ
k_{app}: constante cinétique de réaction apparente
LC/MS/MS: liquid chromatographie, mass spectrometry
L-H: Langmuir-Hinshelwood
Lm: lumen
m/z: masse sur charge
MeOH: méthanol
MH⁺: protonated molecule
MW: molecular weight

NB: nitrobenzène

PABA: acide para benzoïque

pH_{pcz} : pH de point de charge zero

PS: persulfate

PVDF : Polyvinylidene Fluoride

ROS: espèces réactives de l'oxygène

SA: sulfonamide

SC: semi-conducteur

SCL: sulfaclozine

SMX: sulfaméthoxazole

VB : bande de valence

λ : longueur d'onde

ϵ : coefficient d'absorption molaire

Φ : rendement quantique

Introduction générale

Les antibiotiques sont des composés très utilisés en médecine humaine et vétérinaire, à titre préventif ou curatif des infections bactériennes. Ces composés sont partiellement métabolisés dans l'organisme et ils sont excrétés inchangés dans l'environnement.

La contamination de l'environnement par les antibiotiques, même sous forme de trace, pourrait provoquer des changements considérables dans la biosphère vu leur activité biologique élevée. Leur présence dans l'environnement suscite un intérêt croissant du fait de leur capacité à causer une résistance chez les bactéries contre ces antibiotiques, ainsi qu'en raison de leurs effets toxiques sur les organismes non ciblés. Leur action spécifique sur les bactéries peut conduire à un risque menaçant l'écologie aquatique ainsi que la santé humaine.

Les antibiotiques sont parmi les produits pharmaceutiques les plus résistants aux traitements biologiques et donc ne sont pas totalement éliminés par les stations d'épuration classiques. Les progrès les plus récents dans le domaine du traitement de l'eau visent à rechercher des méthodes reposant sur la formation d'espèces chimiques très réactives capables de décomposer les molécules les plus résistantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que le CO_2 et l' H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POA). Les POA se reposent généralement sur la génération des radicaux $\bullet\text{OH}$ qui oxydent une large gamme de polluants organiques d'une manière rapide et non sélective. Les systèmes (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) sont largement utilisés pour le traitement des eaux même si d'autres POAs comme par exemple la photocatalyse hétérogène et l'oxydation par le persulfate peuvent être applicables. En effet, ces procédés ont montré leur efficacité dans la dégradation de contaminants organiques tels que les antibiotiques, et se révèlent être des alternatives prometteuses.

La photocatalyse hétérogène permet la génération de plusieurs espèces réactives comme les électrons, les trous, les radicaux hydroxyles et les radicaux superoxydes... L'utilisation des persulfates permet, particulièrement, la génération des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et $\bullet\text{OH}$ capables de dégrader les micropolluants organiques. En outre, son ajout au système UV/TiO_2 permet l'amélioration de la photocatalyse hétérogène en réduisant la probabilité de recombinaison e^-/h^+ par la réaction de ces oxydants avec les électrons ainsi que la formation en solution d'espèces réactives supplémentaires.

Cependant, les constituants de l'eau (ex. les bicarbonates, les phosphates, les substances humiques...) peuvent influencer largement la dégradation des polluants en absorbant les photons, en s'adsorbant sur la surface de TiO_2 , en piégeant les espèces réactives et/ou en générant d'autres espèces réactives qui peuvent intervenir dans le procédé de dégradation, et donc l'étude de leur effet sur la dégradation est importante.

Dans ce contexte, l'élimination de la sulfaclozine, un antibiotique appartenant à la famille des sulfonamides, a été étudiée dans différents systèmes, et le travail a été détaillé dans les cinq chapitres de ce manuscrit:

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui permet de mieux comprendre les procédés d'oxydation avancée et plus particulièrement la photocatalyse hétérogène et l'oxydation chimique par le persulfate. Les différentes méthodes d'activation du persulfate y sont également présentées ainsi que les effets attendus sur la dégradation de la sulfaclozine due à la présence des ions inorganiques et des substances humiques dans l'eau.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des différentes techniques analytiques et aux différents protocoles expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail. Les produits utilisés et les méthodes de calculs y sont également présentés.

La présentation des résultats est divisée en trois chapitres (présentés sous forme des articles dans le format de journal de soumission, précédé chacun d'un résumé en français):

Le troisième chapitre est consacré à une étude cinétique de la dégradation de la sulfaclozine dans le système UV/ TiO_2 . Les espèces réactives responsables à la dégradation de la sulfaclozine ont été identifiées et la constante de réaction entre la sulfaclozine et les radicaux hydroxyles a été déterminée. Les produits de dégradation ont été identifiés et leur cinétique de formation a été suivie par LC-MS/MS. Finalement, un mécanisme réactionnel a été proposé.

Dans le quatrième chapitre nous nous sommes intéressés à comparer les différentes méthodes utilisées pour l'activation du persulfate (UV/ TiO_2 , Suntest (simulateur solaire)/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et UV/ TiO_2 / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Une étude plus poussée a visé à étudier l'effet de l'addition du persulfate sur le système UV/ TiO_2 (comparaisons des espèces dominantes et des produits de dégradation). Finalement, la constante de la réaction entre la sulfaclozine et les radicaux sulfates a été comparée à celle entre la sulfaclozine et les radicaux hydroxyles.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des effets des constituants de l'eau sur la dégradation de la sulfaclozine dans trois systèmes: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ et UV/TiO₂/K₂S₂O₈ et à la compréhension des effets de chacun des ions bicarbonates, phosphates, chlorures ainsi que l'effet des substances humiques sur l'adsorption, la vitesse de dégradation et sur la génération des espèces réactives.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette thèse est ensuite dressée.

*Chapitre I:
Etude bibliographique*

1. Procédés de traitement des eaux

Une station d'épuration permet de traiter les eaux usées qu'elles soient d'origines industrielles ou qu'elles proviennent des activités quotidiennes de l'homme. Le but est de collecter les eaux usées, puis de les épurer par traitement, avant de pouvoir les rejeter dans le milieu naturel sans risquer de polluer notre environnement. L'épuration des eaux usées des grosses collectivités peut comporter trois phases principales: le traitement primaire ou prétraitement, le traitement secondaire et le traitement tertiaire.

1.1. Traitement primaire

Il permet d'éliminer de l'eau les matières en suspension (déchets grossiers, sables...) et les huiles. Ce traitement comprend plusieurs opérations :

- Le dégrillage retient par des grilles les déchets de bois, papiers, plastiques...
- Le dessablage retient la terre et le sable susceptibles d'endommager les pompes ou de créer des dépôts dans les bassins.
- Le déshuilage favorise, par injection de fines bulles d'air ou statiquement, la flottation des huiles et des graisses qui sont séparées par raclage en surface.
- La décantation primaire permet aux matières en suspension de se déposer par simple gravité sous forme de boues, recueillies ensuite par pompage de fond.

1.2. Traitement secondaire

Elimine les matières en solution dans l'eau (matières organiques, substances minérales...).

Deux types de traitements sont utilisés : les traitements biologiques sont appliqués aux matières organiques (biodégradables) ; les traitements physico-chimiques aux matières non organiques (non biodégradables).

1.2.1. Traitement biologique

Les eaux arrivent dans un bassin où sont développées des cultures de micro-organismes. Les impuretés sont alors digérées par ces êtres vivants microscopiques et transformées en boues. On reproduit ici l'auto-épuration naturelle que l'on peut observer dans les rivières : sous l'action d'un brassage mécanique ou d'un apport d'air, les micro-organismes se reproduisent très rapidement ; ils se nourrissent de la pollution organique et du dioxygène de l'air pour produire du gaz carbonique et de l'eau. À la suite de ce traitement la décantation secondaire permet de recueillir, sous forme de boues, les matières polluantes agglomérées par les micro-organismes.

Le traitement biologique est le procédé le plus utilisé pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ses principales impuretés. Il est indispensable, mais insuffisant : en dessous de 5 °C, l'activité bactérienne est stoppée. Les bactéries éliminent difficilement les phosphates, les éléments toxiques et les polluants non biodégradables.

1.2.2. Traitement physico-chimique

Les procédés physico-chimiques regroupent la filtration, la coagulation, la floculation, la décantation

- ***Filtration***

La filtration consiste à enlever les matières solides, spécialement les matières en suspension, en faisant passer les eaux usées à travers un milieu granulaire (sable, charbon, charbon actif en grains). Alors que les particules qui sont plus petites que les trous de filtres doivent être transportées à la surface où elles seront éliminées par adsorption, attraction électrostatique, liaison chimique...

Ce processus est simple mais présente l'inconvénient de ne pas dégrader le contaminant, mais il le concentre dans la phase solide, et donc génère un nouveau déchet qui devra être éliminé ultérieurement par incinération ou par la mise en décharge

- ***Coagulation/Floculation/Décantation***

Dans ces procédés, l'élimination des polluants est améliorée par l'emploi des produits chimiques comme la chaux, les sels de fer, les polymères, etc. Ces produits améliorent la sédimentation des solides, et la précipitation des polluants. Ces techniques nécessitent également un traitement ultérieur pour éliminer les polluants (sous forme coagulée) à partir des effluents. Cette méthode continue d'être la meilleure approche parmi les autres techniques classiques lorsque la toxicité des polluants contre les micro-organismes utilisés dans les systèmes biologiques est très faible.

Cependant, ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

Une fois cette étape passée, certains micropolluants résistent encore ! Des traitements complémentaires (traitement tertiaire) peuvent alors être mis en place. En effet, dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique (comme les antibiotiques par exemple), il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus

efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. Et donc, un traitement tertiaire est utilisé.

1.3. Traitement tertiaire

Les traitements tertiaires se basent plutôt sur:

- les procédés membranaires (la micro ou ultra filtration, l'osmose inverse).
- l'adsorption sur du charbon actif en grain : sa structure poreuse permet l'adsorption d'une large gamme de micropolluants.
- l'ozonation : l'ozone est un puissant oxydant permettant la dégradation de substances chimiques présentes dans les mélanges gazeux et liquides. Un agent de dépollution efficace, connu et exploité depuis plusieurs années.
- des procédés d'oxydation avancée : peroxyde d'hydrogène et ultra-violet en association avec l'ozone pour intensifier l'oxydation.

En effet, l'ozone a été largement utilisé pour l'élimination d'une grande gamme de produits pharmaceutiques. Cependant, le coût élevé de l'équipement et son entretien, ainsi que l'énergie nécessaire pour alimenter le processus, constitue une partie de ses inconvénients.

En plus, les procédés membranaires sont de plus en plus utilisés dans les processus de séparation. Cependant, cette technologie ne permet pas la suppression ou la dégradation du contaminant, mais seulement son transfert à une nouvelle phase (la membrane), où il se trouve sous forme plus concentrée.

Au contraire, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes destructives qui ont pour but de minéraliser les composés organiques en produits inorganiques.

2. Les procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés qui se basent sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et plus particulièrement la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques résistantes aux traitements biologiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des $\bullet\text{OH}$.

En plus, le radical hydroxyle est une espèce radicalaire qui possède un très fort pouvoir oxydant par rapport aux autres oxydants classiques utilisés pour le traitement de l'eau (tableau I.1.).

Tableau I.1: Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.

Couple redox	Potentiel (V/ENH)	Références
•OH/H ₂ O	2,80	[Legrini et al. 1993]
O ₃ /O ₂	2,07	[Legrini et al. 1993]
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	2,01	[Liang et al. 2007]
H ₂ O ₂ /H ₂ O	1,78	[Legrini et al. 1993]
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	1,68	[Legrini et al. 1993]
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	1,57	[Legrini et al. 1993]
HClO/Cl ⁻	1,45	[Legrini et al. 1993]
Cl ₂ /Cl ⁻	1,36	[Legrini et al. 1993]
Br ₂ /Br ⁻	1,09	[Legrini et al. 1993]
I ₂ /I ⁻	0,54	[Legrini et al. 1993]

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont répartis en quatre catégories:

- 1- POA basés sur la photolyse (UV, UV/H₂O₂),
- 2- POA basés sur l'ozonation (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV),
- 3- POA basés sur la réaction de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, Fe³⁺/H₂O₂/UV, électro-Fenton),
- 4- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO₂/UV) : photocatalyse.

De nombreux travaux se sont intéressés à l'utilisation de ces procédés [Legrini et al. 1993; Andreozzi et al. 1999]. D'autres procédés peuvent également être classés parmi les POA, comme par exemple la sonolyse ou la radiolyse.

L'oxydation chimique par le persulfate est également un POA récemment utilisé pour la dégradation des polluants organiques [Yang et al. 2009]. Ce procédé se base sur la génération directe des radicaux sulfates (SO₄^{•-}), qui à leur tour peuvent générer des radicaux hydroxyles (•OH) [Liang et Su 2009].

Les principaux POA sont représentés dans la figure I.1.

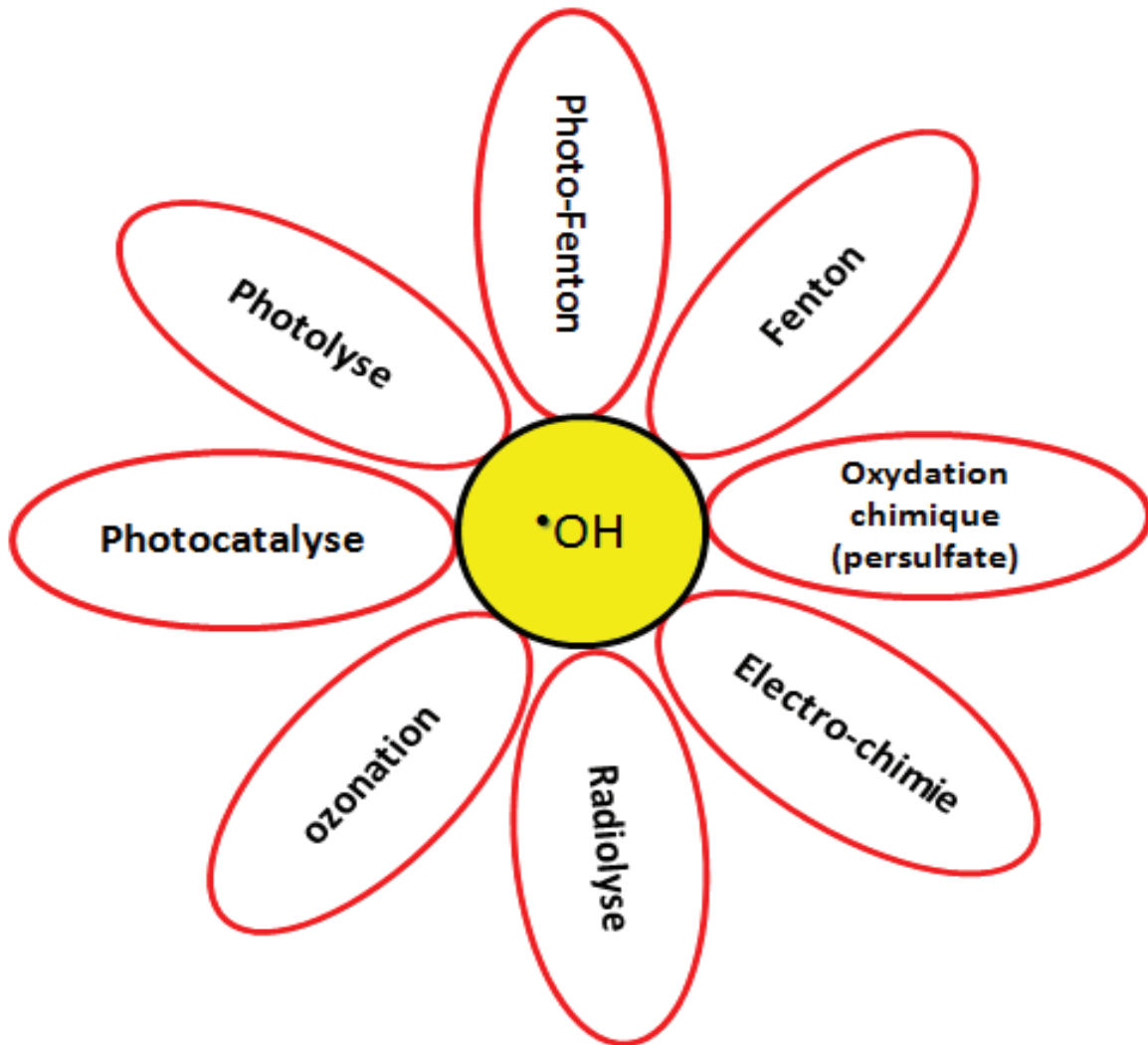


Figure I.1. Les procédés d'oxydation avancée.

Les systèmes (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) sont les plus largement utilisés pour le traitement des eaux même si d'autres POA peuvent être applicables. Dans ce manuscrit, on s'intéressera plus particulièrement à la photocatalyse hétérogène par TiO_2 ainsi qu'à l'oxydation chimique par le persulfate. En effet, ces procédés ont montré leur efficacité dans la dégradation de contaminants organiques tels que les antibiotiques, et se révèlent être des alternatives prometteuses.

2.1. La photocatalyse hétérogène

2.1.1. Principe

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée par lequel la génération des espèces réactives se fait par activation d'un semi-conducteur qui joue le rôle d'un catalyseur. En effet, la structure électronique d'un semi-conducteur (SC) est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie et une bande de conduction complètement vide. L'irradiation du semi-conducteur avec des photons dont l'énergie est supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur conduit au passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence [Andreozzi et al. 1999; Herrmann 1999; Malato et al. 2009]:



Les trous h^+ formés sont des oxydants très forts qui vont alors oxyder les molécules d'eau et les ions hydroxydes se trouvant dans le milieu en radicaux hydroxyles, qui vont à leur tour oxyder les polluants organiques [Matthews 1984; Sun et al. 1997; Andreozzi et al. 1999].



Dans des conditions optimales on peut atteindre une minéralisation complète de polluants en CO_2 et H_2O et parfois en sels inorganiques [Deveau et al. 2007].



En plus, une dégradation directe des molécules de polluants organiques (RX) peut avoir lieu à la surface du semi-conducteur par les trous car leur potentiel est suffisant pour oxyder de nombreuses molécules organiques : entre +1 et +3,5 V/ENH [Hoffmann et al. 1995; Wen et al. 2002; Bahnemann 2004].



Egalement, les électrons qui sont des bons réducteurs (+0,5 à -1,5 V/ENH) [Hoffmann et al. 1995; Wen et al. 2002] peuvent aussi participer dans les POAs en participant à la réduction des polluants.

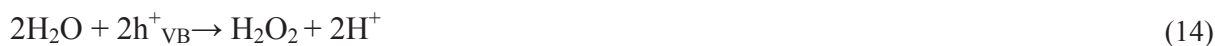
Cependant, une recombinaison entre les trous et les électrons peut avoir lieu, réduisant l'efficacité de la photocatalyse hétérogène [Nosaka et Fox 1988].



En général la présence de dioxygène est nécessaire pour piéger les électrons et éviter donc la recombinaison entre les électrons et les trous. En plus, la réduction du dioxygène génère d'autres formes des radicaux oxydants comme les radicaux superoxydes qui peuvent intervenir dans le mécanisme de dégradation du polluant [Andreozzi et al. 1999; Yu et al. 2010].

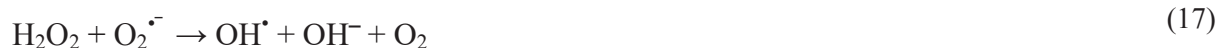


De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes:



Le radical OH^{\bullet} peut être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré [Ollis et al. 1991; Hua et al. 1995]:





2.1.2. Aspect cinétique

En général, une réaction photocatalytique est décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur à la surface duquel sont adsorbés les réactifs, et les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives [Herrmann 1999]:

- 1- Transfert des réactifs vers la surface du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface.
- 4- Désorption des produits de la surface catalytique.
- 5- Transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 (figure I.2) correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

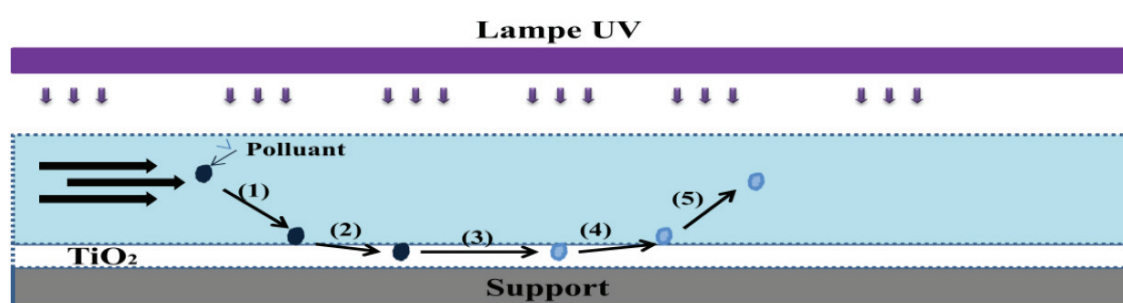


Figure I.2. Schéma représentatif du mécanisme réactionnel.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.

Sur une surface catalytique ou dans un matériau poreux, l'isotherme d'adsorption représente l'équilibre de partage entre la quantité adsorbée Q et la concentration à l'équilibre dans la

phase fluide. Divers modèles existent pour décrire des phénomènes d'adsorption, mais celui de Langmuir-Hinshelwood (L-H) décrit le mieux les isothermes d'adsorption en photocatalyse.

2.1.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood suppose que l'adsorption-désorption des molécules est une étape rapide par rapport à la réaction chimique. L'adsorption-désorption n'est donc pas une étape limitante du schéma réactionnel.

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule espèce (adsorption monocouche). On néglige de plus l'interaction entre les espèces adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante.

L'expression de la vitesse initiale r_0 à partir de la loi de L-H est la suivante:

$$r_0 = k \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad (19)$$

avec C_e : la concentration du composé organique à l'équilibre d'adsorption

k : la constante de vitesse de dégradation

K : la constante d'équilibre d'adsorption

Cette expression peut être linéarisée en traçant $\frac{1}{r_0}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{k} \quad (20)$$

D'autre part, plusieurs critiques ont été faites contre l'application du modèle de L-H dans la photocatalyse car il ne tient pas compte de l'intensité du flux lumineux dont la vitesse de dégradation photocatalytique est dépendante. En plus, la linéarisation de cette loi de vitesse type L-H est particulièrement affectée par les faibles concentrations pour lesquelles il existe par ailleurs une erreur expérimentale plus élevée. Les valeurs de k et K alors déterminées doivent être prises avec précaution.

2.1.4. Catalyseurs utilisés

Une variété d'oxydes et de semi-conducteurs ont été utilisés comme catalyseurs dans la photocatalyse hétérogène : TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdS , ZnS , etc. (tableau I.2), mais le TiO_2

semble avoir les attributs les plus intéressants grâce aux avantages considérables que présente ce composé [Hoffmann et al. 1995; Fujishima et al. 2000; Kaniou et al. 2005; Gaya et Abdullah 2008; Malato et al. 2009]:

- il est chimiquement stable, relativement peu coûteux, insoluble dans l'eau, non toxique
- les trous photogénérés sont des oxydants très puissants
- l'activité photocatalytique est élevée, et il permet la dégradation d'une grande gamme de polluants à température ambiante
- il est résistant à la photo-corrosion

Tableau 1.2. Gap de différents types de photocatalyseurs.

Type du photocatalyseur	Gap (eV)	Longueur d'onde d'excitation (nm)
ZnS	3,7	336
SnO ₂	3,6	338
TiO ₂ (Anatase)	3,2	388
TiO ₂ (Rutile)	3,0	414
ZnO	2,8	440
CdS	2,5	497

Pour le dioxyde de titane (TiO₂) la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction de la forme anatase étant 3,2 eV, alors l'initiation du processus catalytique impose un rayonnement tel que λ inférieure ou égale à 388 nm [Wang et al. 2007].

Le spectre d'absorption du TiO₂ (Figure I.3) montre que l'absorption de la lumière est très importante dans le domaine UV et chute brutalement vers 400 nm. Il est donc possible d'opérer la photocatalyse avec du TiO₂ activé par de la lumière solaire [Malato et al. 2009], cependant à peine 5% du spectre solaire est absorbé par le TiO₂ et donc utilisable pour la photocatalyse avec le TiO₂.

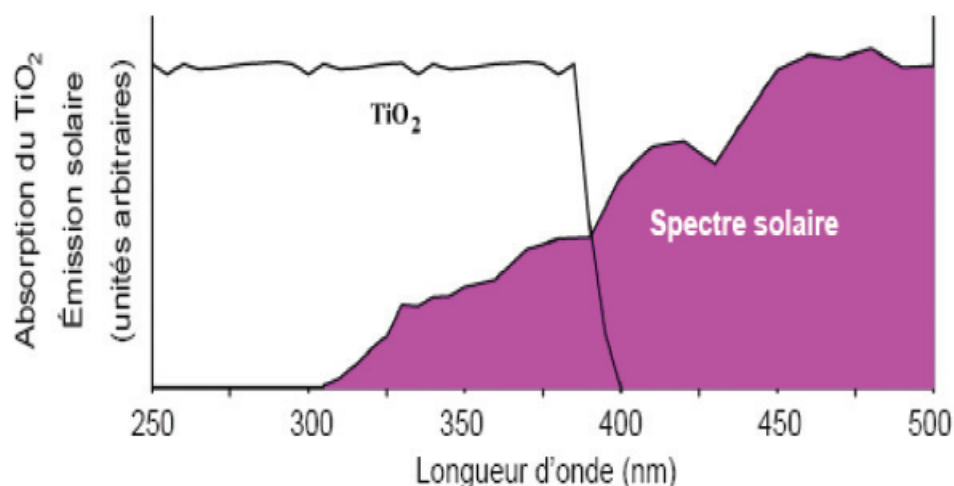


Figure 1.3. Spectre d'absorption du TiO₂ comparé à l'irradiation solaire reçue au niveau du sol.

Le TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, mais seules les deux premières ont une activité catalytique. Bien que le dioxyde de titane est disponible sous différentes formes cristallines, un produit commercialement disponible contenant 80% d'anatase et 20% de rutile (AEROXIDE P25) montre une activité exceptionnelle. Sa supériorité par rapport aux autres catégories de TiO₂ est attribuée à la morphologie de ses cristallites, qui permet un transfert d'électrons facile de rutile à anatase, stabilisant ainsi la séparation de charge et, par conséquent, réduisant la probabilité de la recombinaison des paires trous-électrons photogénérés [Klavarioti et al. 2009].

2.1.5. Paramètres affectant le procédé photocatalytique

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique, ces facteurs dépendent des conditions opératoires (masse du catalyseur, pH de la solution, concentration initiale du composé organique, longueur d'onde, intensité de la lumière, température, débit de l'oxygène et présence des ions en solution) et des propriétés du photocatalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [Herrmann 1999]:

a) Masse du catalyseur

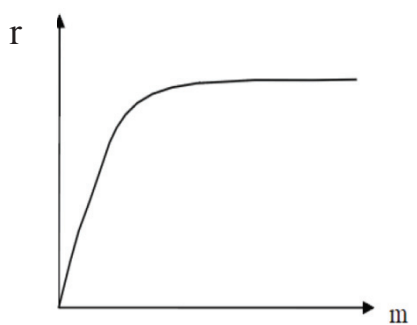


Figure I.4. Effet de la masse du catalyseur sur la vitesse de réaction.

La vitesse initiale de réaction est directement proportionnelle à la masse m de catalyseur avant d'atteindre une certaine valeur de m au dessus de laquelle la vitesse de dégradation devient indépendante de la masse du catalyseur et des effets d'écran peuvent masquer une partie de la surface photosensible [Herrmann 1999; Haque et al. 2006; Gaya et Abdullah 2008; Malato et al. 2009; Chong et al. 2010]. Cette valeur limite de m correspond à l'absorption complète des photons par TiO_2 . Donc la masse de catalyseur optimale doit être choisie de manière à éviter l'excès de catalyseur et à assurer une absorption totale des photons.

b) Longueur d'ondes

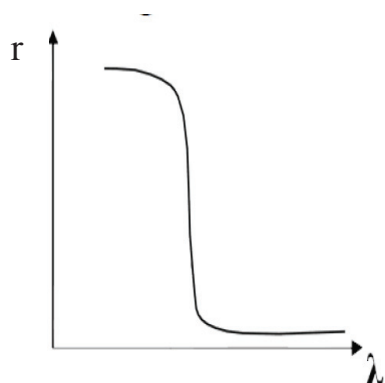


Figure I.5. Effet de la longueur d'onde sur la vitesse de réaction.

Les variations de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde suivent le spectre d'absorption du catalyseur avec un seuil correspondant à son énergie de bande interdite. Pour TiO_2 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), cela nécessite que la λ soit inférieure ou égale à 388 nm. En outre, il faut vérifier que les réactifs n'absorbent pas à cette λ pour conserver l'exclusivité de photoactivation du catalyseur pour un vrai régime catalytique hétérogène.

c) Température

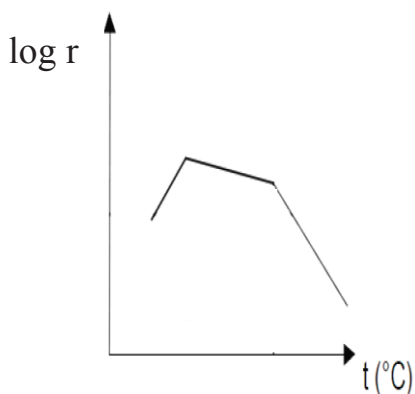


Figure I.6. Effet de la température sur la vitesse de réaction.

Différentes études ont montré que la température optimale de travail dans le processus photocatalytique est entre 20 et 80 °C, car dans cette gamme de température, l'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente E_a soit souvent très faible (quelques kJ mol^{-1}). Cependant, à des températures très basses ($-40\text{ °C} < t < 0\text{ °C}$), la désorption des produits devient limitée et l'énergie d'activation apparente E_a augmente. De même pour des températures supérieures à 80 °C, l'activité catalytique diminue également car l'adsorption des produits à la surface de TiO_2 est défavorisée. En outre, la dissolution de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température, ce qui défavorise le processus photocatalytique.

En conclusion, le traitement par photocatalyse est bien adapté pour décontaminer l'eau à la température ambiante.

d) Intensité de flux

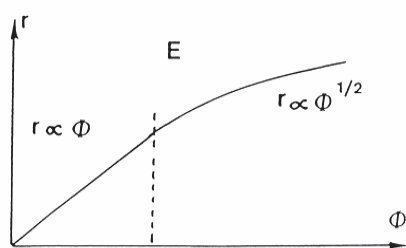


Figure I.7. Effet de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction.

La vitesse de réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de 25 mW cm^{-2} à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse [Herrmann 1999]. L'augmentation de l'intensité d'irradiation augmente également la densité d'électrons e_{CB}^- et de trous h_{VB}^+ et par conséquent leur vitesse de recombinaison [Litter 1999; Lair et al. 2008] et l'efficacité photonique est alors diminuée.

e) Concentration initiale du polluant

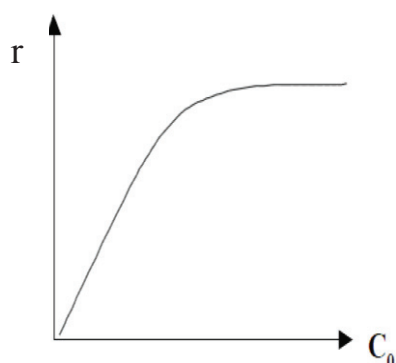


Figure I.8. Effet de la concentration initiale du polluant sur la vitesse de réaction.

Dans la photocatalyse hétérogène, le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) décrit l'isotherme d'adsorption : $r = k\Theta = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right)$.

Pour les solutions diluées ($C < 10^{-3}$ M), KC devient $\ll 1$, la réaction est du premier ordre apparent ($r = k_{app} \times C$) et la vitesse de dégradation est donc proportionnelle à la concentration des polluants, alors que pour des concentrations $> 5 \times 10^3$ M, KC devient $\gg 1$, et la réaction est d'ordre zero ($r = k$), et la vitesse de dégradation devient indépendante de la concentration initiale du polluant [Herrmann 1999; Konstantinou et Albanis 2003; Ochuma et al. 2007].

f) pH

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, puisqu'il définit la charge du polluant (acide ou base faible) et la charge de la surface du TiO_2 (figure I.9). Le point de charge nulle pH_{PZC} du TiO_2 vaut environ 6,5.

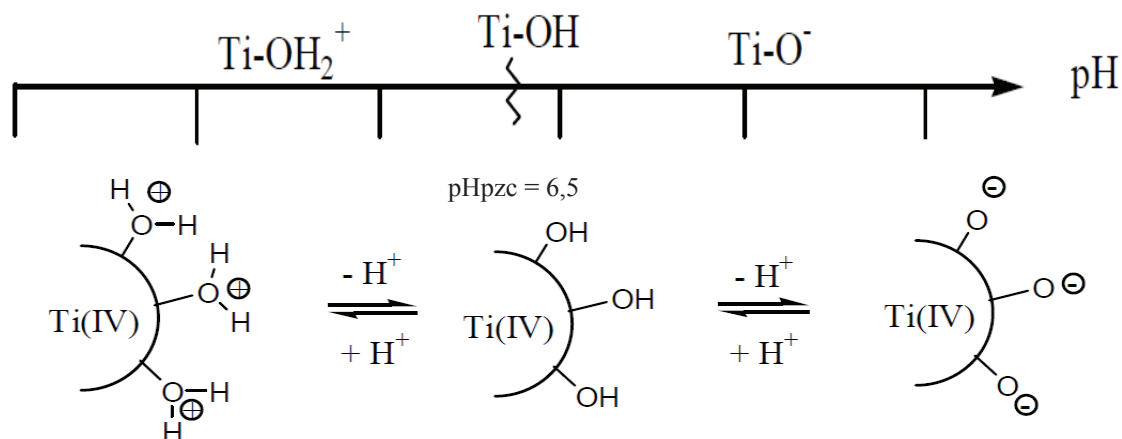
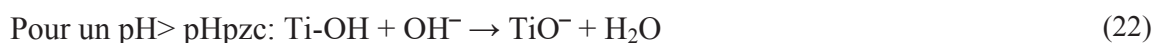


Figure I.9. Charge de surface de TiO_2 en fonction du pH.

Lorsque le polluant et la surface portent la même charge, un phénomène de répulsion électrostatique aura lieu et l'adsorption sera très faible, et donc, aux faibles pH, on a adsorption des espèces chargées négativement qui interagissent avec la surface du catalyseur chargée positivement. Tandis qu'aux pH élevés ce sont les espèces chargées positivement qui vont s'adsorber à la surface du catalyseur.

2.2. Les radicaux •OH

2.2.1. Description

Le radical hydroxyle (•OH) est une espèce radicalaire qui possède un très fort pouvoir oxydant par rapport aux autres oxydants classiques utilisés pour le traitement de l'eau (tableau I.1.) [Buxton et al. 1988].

En milieu acide, son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2.8 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Néanmoins en solution neutre, ce potentiel (E°) est de 1,8 V/ENH [Buxton et al. 1988; Legrini et al. 1993]. En milieu fortement basique, le radical hydroxyle se transforme en sa base conjuguée $O^{\bullet-}$ ($pK_a(OH^\bullet/O^{\bullet-})= 11,9$) qui réagit beaucoup plus lentement que OH^\bullet .

Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} secondes [Pulgarin et al. 1994].

Il montre une bande d'absorption entre 180 et 240 nm avec un coefficient d'absorption molaire de $540 M^{-1} cm^{-1}$ à 188 nm [Buxton et al. 1988].

Les radicaux hydroxyles sont des entités qui diffusent faiblement, le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 cm^2 s^{-1}$.

2.2.2. Mode d'action du radical hydroxyle (•OH)

L'oxydation des composés organiques par le radical •OH comprend trois étapes [Buxton et al. 1988]:

1) Initiation

Cette étape se fait selon un des trois mécanismes qui seront détaillés par la suite :

- La formation d'un ou plusieurs radicaux organiques R^\bullet , par addition sur une liaison non saturée.
- L'arrachement d'un atome d'hydrogène.
- Le transfert d'un électron.

2) Propagation

Les radicaux R• formés réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec le dioxygène dissous dans la solution.



3) Terminaison

Une étape de terminaison fait intervenir deux radicaux ou un radical et un oxydant ou un réducteur selon les réactions suivantes:



2.2.3. Réactivité des radicaux •OH

a) par addition électrophile sur une liaison non saturée

Le caractère électrophile du radical hydroxyle lui permet de s'ajouter sur les doubles liaisons des oléfines et des cycles aromatiques: ces radicaux peuvent attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes, conduisant à la génération des phénols correspondants.



Le radical formé ainsi réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire dissous pour donner le radical peroxy, conduisant à une séquence de réactions de dégradation qui peut mener ensuite à la minéralisation du polluant organique:



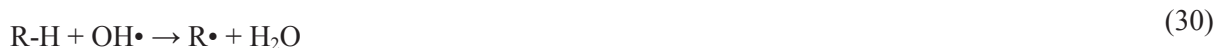
L'addition électrophile se fait selon la règle d'orientation (tableau I.3.).

Tableau I.3. Effet de quelques groupements sur la réactivité et la régiosélectivité du cycle aromatique.

	<i>Activant</i>	<i>Désactivant</i>
<i>Puissant</i>	-O ⁻ , -OH <i>ortho-para orienteurs</i>	-NO ₂ , -NR ₃ ⁺ (où R=H ou alkyle), -CCl ₃ , -CF ₃ <i>méta orienteurs</i>
<i>Moyen</i>	-O-R, -NH-CO-R (où R=alkyle) <i>ortho-para orienteurs</i>	-CN, -SO ₃ H, -COOR, -CO-R (où R=H ou alkyle) <i>méta orienteurs</i>
<i>Faible</i>	alkyles, aroles <i>ortho-para orienteurs</i>	halogènes <i>ortho-para orienteurs</i>

b) par arrachement d'un hydrogène

Le radical hydroxyle peut oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H:



c) par transfert d'électrons

Le radical hydroxyle réagit également par simple transfert d'électron, ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule [Legrini et al. 1993]:



Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogènes ou un encombrement stérique et a lieu essentiellement par réaction avec les espèces ionisées.

2.2.4. Aspect cinétique de la réaction avec le radical hydroxyle (•OH)

La connaissance de la constante cinétique de réaction est indispensable et essentielle pour prévoir l'efficacité des POA. Cependant, certaines constantes cinétiques d'oxydation des polluants organiques avec le radical •OH sont manquantes. La vitesse de réaction entre les radicaux •OH et les composés organiques est décrite par une loi de cinétique d'ordre 2

Chapitre I: Etude bibliographique

[Buxton et al. 1988] et généralement comprise entre 10^7 et $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en solution aqueuse [Hoigné et Bader 1983; Andreozzi et al. 1999]

Tableau I.4. Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux $\bullet\text{OH}$ et quelques composés aliphatiques [Buxton et al. 1988; Haag et Yao 1992].

Composés	Formule semi-développée	$k_{\bullet\text{OH}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
<i>Méthane</i>	CH_4	$1,1 \times 10^8$
<i>Méthanol</i>	CH_3OH	$9,7 \times 10^8$
<i>Méthyle amine</i>	CH_3NH_2	$4,2 \times 10^9$
<i>Acétone</i>	CH_3COCH_3	$1,1 \times 10^8$
<i>Acétonitrile</i>	CH_3CN	$2,2 \times 10^7$
<i>Acide formique</i>	HCOOH	$1,3 \times 10^8$
<i>Dibromométhane</i>	CH_2Br_2	$9,0 \times 10^7$
<i>Trichlorométhane</i>	CH_2Cl_2	$5,4 \times 10^7$

Tableau I.5. Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux $\bullet\text{OH}$ et quelques composés aromatiques monosubstitués [Buxton et al. 1988].

Composés	Substituant	$k_{\bullet\text{OH}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
<i>Benzène</i>	-H	$7,8 \times 10^9$
<i>Phénol</i>	-OH	14×10^9
<i>Aniline</i>	$-\text{NH}_2$	15×10^9
<i>Toluène</i>	$-\text{CH}_3$	$3,0 \times 10^9$
<i>Acide benzoïque</i>	$-\text{COOH}$	$4,3 \times 10^9$
<i>Nitrobenzène</i>	$-\text{NO}_2$	$3,9 \times 10^9$
<i>Chlorobenzène</i>	-Cl	$5,5 \times 10^9$

Tableau I.6. Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux $\bullet\text{OH}$ et quelques composés aromatiques polysubstitués [Haag et Yao 1992].

Composés	$k_{\bullet\text{OH}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
<i>Phtalates</i>	$4,0 \times 10^9$
<i>Trichlorobenzène</i>	$4,0 \times 10^8$
<i>Dichlorobenzène</i>	$5,0 \times 10^9$
<i>Biphényles polychlorés (BPCs)</i>	$6,0 \times 10^9$
<i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)</i>	$1,0 \times 10^9$
<i>Atrazine</i>	$2,6 \times 10^9$

Il faut remarquer que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés que sur les composés aliphatiques. La réaction sera également plus rapide sur les composés aromatiques possédant des groupements activant (-OH, -NH₂) que sur ceux possédant des groupements désactivant (-COOH, -NO₂).

2.3. Inhibitions des espèces réactives

Les oxydations photocatalytiques peuvent faire intervenir soit des mécanismes directs entre le trou positif et le substrat adsorbé sur le semi-conducteur soit des réactions indirectes via un radical photogénéré en particulier •OH et le substrat adsorbé sur les particules. Donc pour mieux comprendre quelles sont les espèces réactives intervenant dans les mécanismes d'oxydation, on peut utiliser des inhibiteurs spécifiques pour comprendre l'intervention de chacune de ces espèces. Bien que parfois contestée, cette approche offre malgré tout une bonne évaluation des espèces réactives impliquées lors du processus de dégradation photocatalytique.

2.3.1. Les alcools

Les alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, tert-butanol) possèdent des constantes de vitesse élevées avec les radicaux •OH et donc peuvent être utilisés comme inhibiteurs de ces radicaux. Le tableau I.7 présente différentes constantes de vitesses entre les radicaux •OH et certains alcools.

Tableau I.7. Constantes cinétiques de la réaction entre les radicaux •OH et quelques alcools.

Alcool	$k_{\bullet\text{OH}}$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	Références
<i>Tert-butanol</i>	6×10^8	[Buxton et al. 1988]
<i>Méthanol</i>	$9,7 \times 10^8$	[Buxton et al. 1988]
<i>Ethanol</i>	$1,9 \times 10^9$	[Daneshvar et al. 2003]
<i>Isopropanol</i>	$1,9 \times 10^9$	[Giraldo et al. 2010]

Et donc l'efficacité de ces alcools à capter les radicaux •OH est dans l'ordre suivant: isopropanol ≥ éthanol > méthanol > tert-butanol.

Il a été rapporté par plusieurs auteurs [El-Morsi et al. 2000; Chen et K. Ray 2001; Nguyen et al. 2003] que le méthanol sert à la fois d' inhibiteur des radicaux •OH ainsi que des trous du catalyseur. Donc, l'ajout du méthanol au système photocatalytique nous permet d'étudier la contribution des radicaux •OH et des trous.

Cependant l'isopropanol réagit plus rapidement avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ et a été largement utilisé pour distinguer l'oxydation directe du polluant par les trous de l'oxydation indirecte via les radicaux $\bullet\text{OH}$ [Amine-Khodja et al. 2005; Giraldo et al. 2010; Hazime et al. 2012].

Il est à noter que Hazime [Hazime 2012] a étudié l'effet de l'isopropanol sur l'adsorption de l'imazalil sur la surface TiO_2 et a trouvé que la concentration de l'isopropanol en solution en présence de TiO_2 et d'imazalil reste presque constante (diminution $< 3\%$) et par conséquent, l'isopropanol n'interfère pas durant l'adsorption des autres molécules en solution. Donc la diminution de la vitesse de dégradation ne résulte pas d'un taux plus faible de recouvrement de la surface par le polluant mais plutôt du piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$.

2.3.2. L'iodure de potassium (KI)

Les ions Γ^- sont bien connus comme étant des inhibiteurs des trous et des radicaux $\bullet\text{OH}$. Γ^- réagit avec les trous ($k = 1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour donner l'iode selon les réactions suivantes [Chen et al. 2005; Palominos et al. 2008; Zhang et al. 2008]:



Les ions Γ^- ont été largement utilisés pour mettre en évidence l'intervention des trous dans le procédé photocatalytique. Ces ions peuvent également piéger les électrons selon les réactions suivantes [Rahn 1997]:



Et donc l'utilisation des alcools, (isopropanol et méthanol) et du KI va nous permettre de mieux comprendre le rôle respectif des trous, des radicaux $\bullet\text{OH}$ et des électrons dans la dégradation photocatalytique.

2.4. Effet des accepteurs d'électrons

Parmi les problèmes de la photocatalyse est la recombinaison électron-trou qui réduit l'efficacité du processus photocatalytique. Habituellement, l'oxygène moléculaire est utilisé comme piègeur d'électrons dans le processus photocatalytique (eq.8). Mais quand l'oxygène

n'est pas suffisant, l'ajout d'oxydants inorganiques au système UV/TiO₂ (comme par exemple: IO₄⁻, S₂O₈²⁻, BrO₃⁻, ClO₃⁻ et H₂O₂), peut être utilisé pour réduire la probabilité des recombinaisons électrons-trous et donc une amélioration dans la dégradation photocatalytique peut avoir lieu [Grätzel et al. 1990; Martin et al. 1995; Saquib et Muneer 2002; Muruganandham et Swaminathan 2006]. Cette amélioration est d'autant plus importante que la concentration en oxydant augmente et ce jusqu'à une certaine concentration pour laquelle on aura une inhibition de la dégradation.

En effet, ces inhibiteurs ont des potentiels d'oxydoréduction H₂O₂/H₂O (E°=1,78 V/ENH), S₂O₈²⁻/SO₄²⁻ (PDS, peroxydisulfate) (E°= 2,01 V/ENH), BrO₃⁻/Br₂ (E°=1,48V/ENH), ClO₃⁻/Cl₂ (E°=1,47V/ENH), IO₄⁻/ IO₃⁻ (E°=1,55V/ENH) et oxone (PMS) HSO₅⁻/SO₄^{•-} (E°= 1,4 V/ENH) plus élevés que ceux impliquant l'oxygène (O₂/O₂^{•-} (E°= -0,28V/ENH), O₂/H₂O (E°= 1,23V/ENH)) et donc ils sont meilleurs piègeurs d'électrons [Hazime et al. 2012].

En fait, l'ajout de ces accepteurs d'électrons améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons:

- (i) Par transfert de l'électron de la bande de conduction vers l'oxydant
- (ii) Par augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en solution
- (iii) En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires

D'ailleurs, ils peuvent également être utilisés seuls comme oxydants où ils se sont révélés être très efficaces dans la destruction de certains polluants.

Dans la partie suivante on détaillera l'oxydation des polluants par le persulfate, un des oxydants les plus utilisés dans les traitements de l'eau.

2.5. Oxydation par le persulfate

L'oxydation chimique in situ (ISCO) est une technique utilisée pour la décontamination des sols et des eaux à l'aide d'oxydants chimiques forts, comme le persulfate, le peroxyde d'hydrogène, le permanganate et l'ozone.

Récemment, on note un intérêt croissant pour le persulfate comme agent oxydant pour traiter une large gamme de contaminants environnementaux [Huang et Mabury 2000; Liang et al. 2003; Huling et Pivetz 2009].

Le persulfate (PS), connu également comme peroxydisulfate ou peroxodisulfate, est un peroxyde de sulfate avec la structure chimique $[\text{O}_3\text{S-O-O-SO}_3]^{2-}$ (figure I.10) [House 1962; Liang et al. 2004].

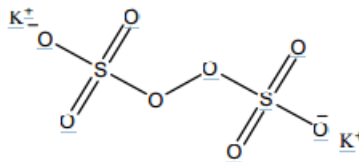


Figure I.10. Structure du persulfate.

Le persulfate se dissocie dans l'eau sous forme des anions persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), qui malgré leur potentiel d'oxydation élevé ($E^0 = 2,01 \text{ V/ENH}$), ne réagissent pas rapidement avec de nombreux composés organiques. En revanche, l'activation du persulfate provoque la génération de radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader davantage de composés ($E^0 = 2,6 \text{ V/ENH}$) [Watts et Teel 2006; Liang et al. 2007]. L'activation du persulfate peut se faire par les oxydants classiques mais la vitesse de leur réaction est très lente. Pour cela on cherche à les activer par plusieurs méthodes dont on cite : l'activation par la lumière, les électrons, les métaux de transition ou la chaleur [Anipsitakis et Dionysiou 2004; Liang et al. 2007; Waldemer et al. 2007].

2.5.1. Activation du persulfate

a) Activation par la lumière

L'activation de persulfate peut se faire par photolyse pour donner des radicaux sulfates:



Le persulfate peut être activé par l'absorption des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 193 et 351 nm [Hazime et al. 2014]. Le persulfate a un maximum d'absorption à 215 nm avec $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Ivanov et al. 2000]. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire de la photolyse de persulfate par UV et le rendement quantique de formation du radical sulfate à 248, 308, et 351 nm sont présentés dans le tableau I.8. [Herrmann 2007]. Les résultats nous montrent qu'à 308 nm (longueur d'onde émise par la lampe HPK 125 W) même si ϵ est faible, le rendement quantique est élevé.

Tableau I.8. Rendements quantiques de formation du radical sulfate par photolyse du persulfate.

Φ	$\lambda(\text{nm})$
1,4	248
1,1	308
0,5	351

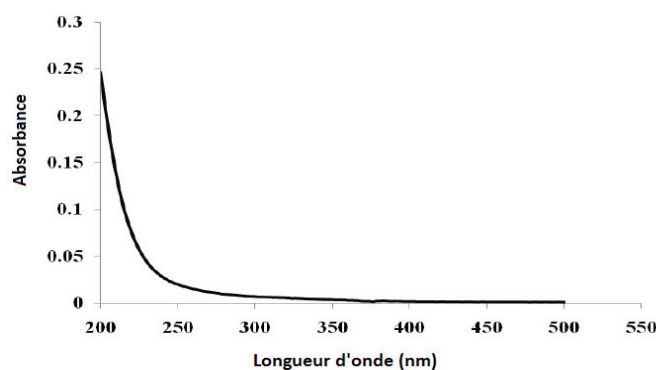


Figure I.11. Spectre d'absorption du persulfate ($[persulfate] = 0,1 \text{ M}$) [Hazime 2012].

b) Activation par les électrons

Le persulfate peut être également activé par les électrons par la réaction suivante:



Ainsi, l'effet bénéfique de l'addition du persulfate dans le système UV/TiO₂ en réduisant la probabilité de la recombinaison des électrons photogénérés avec les trous du semi-conducteur a été rapporté par plusieurs auteurs [Malato et al. 1998; Yamazaki et al. 2001; Hazime et al. 2014].

c) Activation par la chaleur

La chaleur peut également générer des radicaux sulfates à partir des ions persulfates par la rupture homolytique de la liaison O-O [House 1962; Dahmani et al. 2006; Watts et Teel 2006; Liang et Lai 2008]. Cette liaison O-O, a une énergie de 120 à 140 kJ M⁻¹ [Kolthoff et Miller 1951; Yang et al. 2011]. L'activation thermique a lieu pour un intervalle de température compris entre 30 et 60 °C:



d) Activation par les métaux de transition

Les métaux de transition peuvent aussi initier la décomposition du persulfate grâce à une réaction de transfert d'un électron analogue à la réaction d'initiation de Fenton [Liang et al. 2004; Huang et al. 2005; Watts et Teel 2005].



Le fer II (Fe²⁺) est le plus utilisé parmi les métaux de transition pour l'activation du persulfate. Ces réactions d'initiation entraînent la formation de radical sulfate [Liang et al. 2004; Liang et al. 2011; Ji et al. 2014; Epold et al. 2015]:



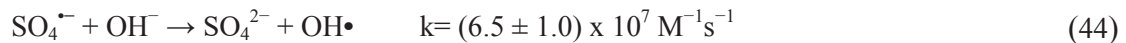
La concentration de fer utilisée doit être bien optimisée car un excès de fer (II) peut provoquer la décomposition rapide du persulfate et, par conséquent, une perte de performance de l'oxydation [Romero et al. 2010; Zhou et al. 2013; Ji et al. 2014] :



2.5.2. Influence du pH

Plusieurs études ont montré l'influence du pH sur la génération d'espèces réactives de l'oxygène dans les systèmes de persulfate activé [Liang et Su 2009]. Dans des

conditions alcalines, la plupart des radicaux sulfates est convertie en radicaux hydroxyles (OH•) :



Quant à l'adsorption des ions SO_4^{2-} sur la surface de TiO_2 , les ions persulfates sont mieux adsorbés à pH acide puisque la surface de TiO_2 sera positivement chargée ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Plus le pH augmente, moins l'adsorption sur TiO_2 se produit (surface TiO_2 devient de plus en plus chargée négativement). Cela implique qu'à pH élevé, l'activation du persulfate est plutôt due à l'absorption des radiations UV que par les électrons de la bande de conduction.

2.6. Les radicaux sulfates

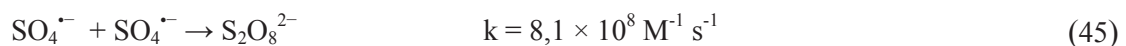
2.6.1. Description

Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est un oxydant puissant qui peut oxyder potentiellement plusieurs contaminants des eaux. Son potentiel d'oxydoréduction élevé le positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec un potentiel d'oxydation proche de celui du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$. Huie et al. ont déterminé le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$ à 2,41 V [Huie et al. 1991] alors que Liang et al. donne une valeur de 2,6 V [Liang et Bruell 2008].

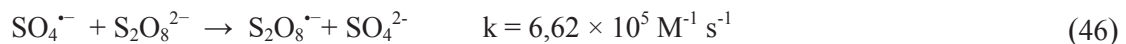
2.6.2. Stabilité et réactivité

Il a été rapporté qu'en absence de soluté la diminution de la concentration du radical sulfate est décrite par les réactions suivantes:

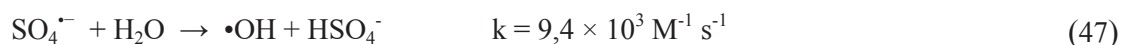
(1) Réaction biomoléculaire:



(2) Réaction avec l'ion persulfate



(3) Réaction avec l'eau



C'est pour cette raison que lorsque les concentrations en persulfate sont élevées, une inhibition de la dégradation se produit par consommation des radicaux actifs et formation des anions sulfates (Eq.45). En outre, dans le cas où les persulfates sont couplés à la photocatalyse hétérogène, les anions sulfates formés s'adsorbent à la surface de TiO_2 empêchant ainsi l'adsorption des polluants [Chen et Liu 2007; Syoufian et Nakashima 2007].

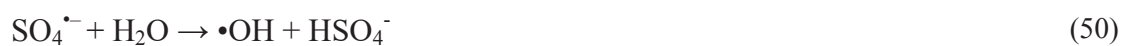
2.6.3. Mode de réaction avec les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

Quand le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou à la minéralisation du composé organique comme présenté ci-dessous:

1) Initiation



2) Propagation



3) Terminaison



2.7. Comparaison entre les radicaux hydroxyles et sulfates

2.7.1. Sélectivité

Comme le radical $\bullet\text{OH}$, les radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est une espèce hautement réactive avec un temps de vie très court, qui lui permet d'oxyder une large gamme des composés organiques. Néanmoins, le radical hydroxyle est un oxydant non spécifique qui réagit avec la plupart des composés organiques et des contaminants chlorés, alors que le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature du substituant [Neta et al. 1977]. Le radical sulfate est une espèce électrophile; les groupements fonctionnels du cycle aromatique vont influencer sa réactivité. Si des groupements électro-attracteurs (NO_2 , $\text{C}=\text{O}$) sont présents, ils appauvrissent la densité d'électrons, la vitesse de réaction du radical sulfate va diminuer, alors qu'en présence des donneurs d' électrons (OH , OR , NH_2) la réactivité des radicaux sulfates augmente [Neta et al. 1977; Tsitonaki et al. 2010].

2.7.2. Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ préfère arracher un électron aux molécules organiques pour former des radicaux cations, alors que le radical $\bullet\text{OH}$ préfère l'abstraction d'hydrogène ou l'addition sur une double liaison [Neta et al. 1977; Olmez-Hanci et Arslan-Alaton 2013].

La figure I.12. illustre le mode d'action du chacun des radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$:

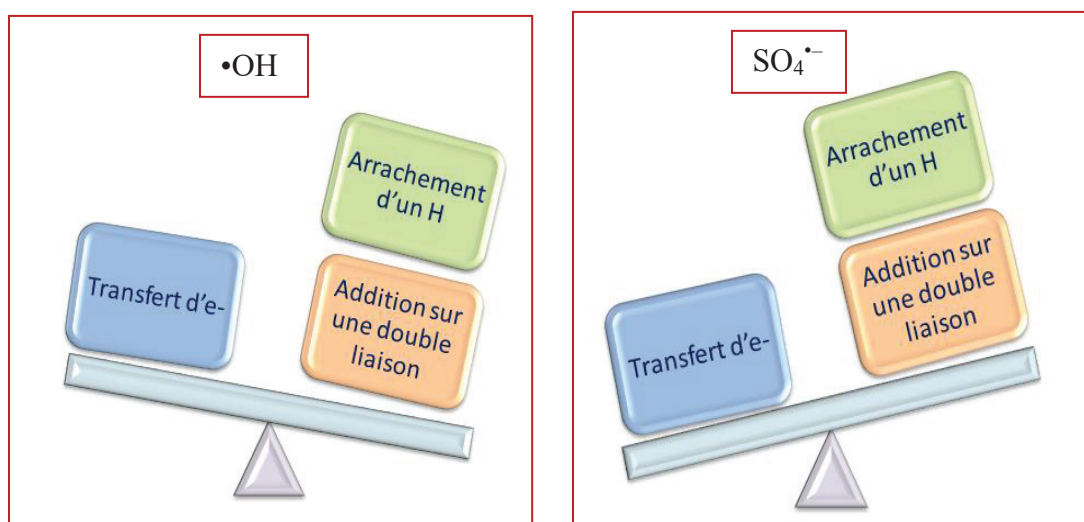


Figure I.12. Comparaison entre le mode d'action des $\bullet\text{OH}$ et celui des $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Quelques constantes de vitesse de réaction des radicaux hydroxyles et radicaux sulfates avec quelques aromatiques et aliphatiques sont présentées dans le tableau I.9. ci-dessous:

Tableau I.9. Constantes de vitesse de réactions ($M^{-1} s^{-1}$) entre $\bullet OH$ ou $SO_4^{\bullet -}$ et quelques composés organiques [Neta et al. 1977; Buxton et al. 1988].

Composés aromatiques	avec $\bullet OH$	avec $SO_4^{\bullet -}$
Méthanol	$9,7 \times 10^8$	$1,0 \times 10^7$
Ethanol	$1,9 \times 10^9$	$4,3 \times 10^7$
Isopropanol	$1,9 \times 10^9$	$8,2 \times 10^7$
Tert-butanol	$5,2 \times 10^8$	$\leq 10^6$
1-Hexanol	$5,2 \times 10^9$	$1,6 \times 10^8$
Anisole	$6,0 \times 10^9$	$4,9 \times 10^9$
Benzène	$7,8 \times 10^9$	$3,0 \times 10^9$
Acide benzoïque	$4,0 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$
Nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$	$< 10^6$

2.8. Effet des constituants de l'eau

2.8.1. Effet inhibiteur

L'efficacité des procédés d'oxydation avancée dépend principalement de la génération de radicaux réactifs puissants comme les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$, et en ce qui concerne la photocatalyse hétérogène, également de l'adsorption de la molécule étudiée à la surface du TiO_2 . Par conséquent l'application de ces procédés va dépendre largement des différents constituants présents dans l'eau à traiter.

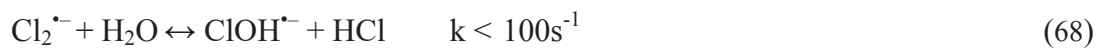
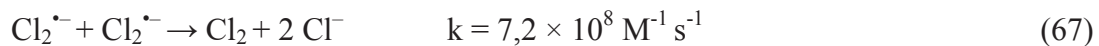
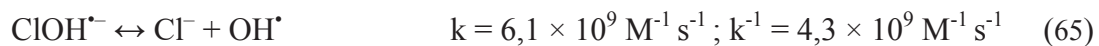
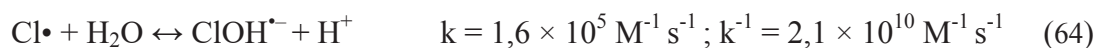
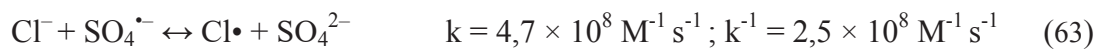
L'addition d'anions inorganiques a quasiment toujours été décrite comme ayant un effet inhibiteur sur la dégradation des composés organiques en raison de l'effet de piégeage des espèces réactives par ces ions comme présentés dans le tableau I.10. Les radicaux inorganiques ainsi formés ayant des potentiels d'oxydation plus faibles que les radicaux $\bullet\text{OH}$ ou $\text{SO}_4^{\bullet-}$, l'efficacité du traitement diminue.

Tableau I.10. Quelques valeurs de constantes de vitesses de réaction de $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec des ions inorganiques.

	Réaction	$k(\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	Références	Eq.
HCO_3^-	$\text{HCO}_3^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^\bullet$	$8,5 \times 10^6$	[Buxton et al. 1988]	(53)
	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$9,1 \times 10^6$	[Neta et al. 1988]	(54)
CO_3^{2-}	$\text{CO}_3^{2-} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$3,9 \times 10^8$	[Buxton et al. 1988]	(55)
	$\text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	$6,1 \times 10^6$	[Epling et Lin 2002]	(56)
HPO_4^{2-}	$\text{HPO}_4^{2-} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{HPO}_4^{\bullet-}$	$1,5 \times 10^5$	[Buxton et al. 1988]	(57)
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{\bullet-}$	$1,2 \times 10^6$	[Neta et al. 1988]	(58)

H₂PO₄⁻	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$	2×10^4	[Buxton et al. 1988]	(59)
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{HPO}_4^{\bullet-}$	5×10^4	[Neta et al. 1988]	(60)
Fe²⁺	$\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$	[Buxton et al. 1988]	(61)
	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$	$9,9 \times 10^6$	[Neta et al. 1988]	(62)

Pour l'ion chlorure, il ya différentes réactions qui peuvent avoir lieu [Mahdi Ahmed 2013]:



Il est important de noter que les radicaux sulfates sont capables d'oxyder en toutes conditions les ions chlorures en ions chlore $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, alors que la réaction avec les radicaux hydroxyles ne se produit qu'en milieu acide [Chawla et Fessenden 1975; Davies et al. 1984].

Dans les traitements par photocatalyse hétérogène, les ions inorganiques auront la possibilité de s'adsorber à la surface de TiO_2 réduisant ainsi l'adsorption du composé organique cible et donc l'efficacité de la dégradation [Guillard et al. 2005]. Il est en effet bien connu que ces ions s'adsorbent plus ou moins bien à la surface de TiO_2 et le classement suivant a été proposé en fonction de leur quantité adsorbée sur TiO_2 [Zhang et al. 2012].



Il est à noter que le pH va aussi jouer un rôle sur la quantité d'ions adsorbés à la surface de TiO₂ en modifiant la charge électrostatique à sa surface. A pH > pH_{pzc} (= 6,5), TiO₂ est chargée négativement et une faible adsorption des anions est attendue. Cependant, il a été montré que même aux pH alcalins, les ions bicarbonates et phosphates étaient malgré tout encore adsorbés à la surface du TiO₂, contrairement à SO₄²⁻, NO₃⁻ et Cl⁻ [Zhang et al. 2012].

Enfin, Autin et al. [Autin et al. 2013] ont remarqué qu'en présence d'ions carbonates en solution, la taille des agrégats de TiO₂ augmentait, ce qui diminuait la surface d'interaction entre le catalyseur et le substrat et donc l'efficacité de la dégradation photocatalytique.

Dans les eaux naturelles, parmi les principales espèces rencontrées on les (bi)carbonates, les chlorures, les nitrates, les phosphates et les substances humiques. A titre d'exemple, les concentrations de certains ions présents dans l'eau du Rhône est donnée dans le tableau I.11.

Tableau I.11. Certains ions présents dans l'eau du Rhône (à proximité de la Cité internationale, Villeurbanne).

Espèces	Concentration (mM)
HCO ₃ ⁻	2,23
Cl ⁻	0,29
SO ₄ ²⁻	0,36
NO ₃ ⁻	0,08
Na ⁺	0,28
K ⁺	0,053
Ca ²⁺	1,6
Mg ²⁺	0,24

En ce qui concerne les substances humiques, elles sont omniprésentes dans les systèmes aquatiques et peuvent influencer le processus photocatalytique en s'adsorbant à la surface du TiO₂, en piégeant les radicaux •OH et SO₄^{•-}, ou encore en absorbant la lumière UV. Dans ce dernier cas, des intermédiaires réactifs photochimiques peuvent intervenir dans le mécanisme de dégradation.

Zhou et al. [Zhou et al. 2013] par exemple, ont trouvé qu'en présence de matières organiques dissoutes, la vitesse de dégradation d'acide para-aminobenzoïque est remarquablement diminué principalement en raison de l'effet d'écran de lumière. Hu et al. [Hu et al. 2007], ont constaté que la présence de matières organiques naturelles inhibait la dégradation photocatalytique du sulfaméthoxazole et que cela était beaucoup plus significatif à pH 5 qu'à pH 9.

2.8.2. Cas particuliers en photocatalyse hétérogène.

a) Avec les carbonates

Alors que nous avons montré que généralement la présence d'anions en solution diminuait les vitesses de dégradation, d'autres études rapportent, au contraire, un effet positif des ions carbonates sur la dégradation d'un composé organique. Ainsi, la dégradation de l'aniline est significativement améliorée en présence d'ions CO_3^{2-} [Kumar et Mathur 2006].

Il en est de même pour la dégradation du sulfaméthoxazole, un sulfonamide qui contient un groupe aniline dans sa structure [Hu et al. 2007]. Les auteurs ont expliqué ces résultats par le fait que, même si $\text{CO}_3^{\bullet-}$ est moins réactif que les radicaux $\bullet\text{OH}$, il est plus sélectif envers les composés organiques et a une forte réactivité avec l'aniline ($k(\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{aniline}) = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Larson et Zepp 1988].

Ji et al. [Ji et al. 2013] ont aussi observé une amélioration de la dégradation de l'atenolol (ATL) en présence des ions bicarbonates et ont expliqué ces résultats en considérant que HCO_3^- étaient présents dans les suspensions de TiO_2 à une concentration beaucoup plus élevée que l'ATL, et ces ions interagiraient plus fortement avec Ti (IV) que l'ATL. En conséquence, les ions HCO_3^- pourraient être capables de piéger les radicaux $\bullet\text{OH}$ adsorbés plus efficacement que les ATL, ce qui réduit la fraction de $\bullet\text{OH}$ qui se recombine avant de réagir avec le substrat. Et puisque $\text{CO}_3^{\bullet-}$ est moins réactif que $\bullet\text{OH}$ et sa durée de vie est plus longue que celle des $\bullet\text{OH}$, il pourrait atteindre une concentration d'état stable beaucoup plus élevée sur la surface de TiO_2 , et diffuser dans la solution aqueuse en solution pour réagir avec l'ATL.

b) Avec les phosphates

Selon Brusa et al. [Brusa et Grela 2003], bien que les constantes de vitesse spécifiques entre les ions phosphates et les radicaux hydroxyles sont connues pour être faibles, le

piégeage des trous h^+ par les ions phosphate adsorbés à la surface du semi-conducteur peut être envisagé comme voie adéquate pour former des radicaux $(HO)_2PO_2\cdot$.

Par ailleurs Zhao et al. [Zhao et al. 2008] et Liao et al. [Liao et Reitberger 2013] ont constaté que les groupes phosphates liés à la surface de TiO_2 favorisent la génération de radicaux $\cdot OH$ mais inhibent la voie d'oxydation directe par les trous de sorte que la dégradation des substrats qui font intervenir largement des radicaux $\cdot OH$ et qui sont faiblement adsorbés à la surface du TiO_2 est considérablement accélérée par l'addition de phosphates. Zhao et al. ont suggéré également que les ions phosphates peuvent améliorer la séparation des trous et des électrons photogénérés par un champ électrostatique négatif formé par l'anion à la surface favorisant la formation de radicaux hydroxyles.

Les antibiotiques sont parmi les composés les plus résistants au traitement biologique et qui nécessitent alors de traitement supplémentaire par des POA. Les antibiotiques ne sont pas totalement métabolisés dans l'organisme et peuvent donc être excrétés quasi-intacts dans l'environnement. La persistance des antibiotiques dans l'eau montre que leur élimination est inefficace par les traitements conventionnels, ce qui à terme pourrait causer une résistance des bactéries contre les antibiotiques.

Dans la suite, on s'intéressera aux sulfonamides, une famille des antibiotiques qui est largement utilisée en médecine vétérinaire.

3. Les sulfonamides

Les sulfonamides sont parmi les antibiotiques les plus utilisés dans la médecine vétérinaire [Campbell 1999; Haller et al. 2002; Kools et al. 2008; Santiago et al. 2014; Huertas-Pérez et al. 2016]. Les sulfonamides ou SAs, sont des médicaments synthétiques avec un large spectre d'activité et ils agissent en inhibant la croissance d'un grand nombre de bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Ces antibiotiques limitent la croissance des bactéries en inhibant compétitivement l'utilisation de l'acide para benzoïque dans la biosynthèse de l'acide folique [Brown 1962; Stokstad et Jukes 1987]. Les SAs appartiennent à un grand groupe d'antibiotiques structurellement apparentés et sont dérivés N-substitués de la sulfanilamide [Sukul et Spiteller 2006]. Ils contiennent un noyau de sulfonamide 4-aminobenzène et diffèrent les uns des autres par le substituant R (Fig. 1.13). Les SAs sont assez solubles dans l'eau et s'ionisent selon le pH du milieu [Thiele-Bruhn et al. 2004].

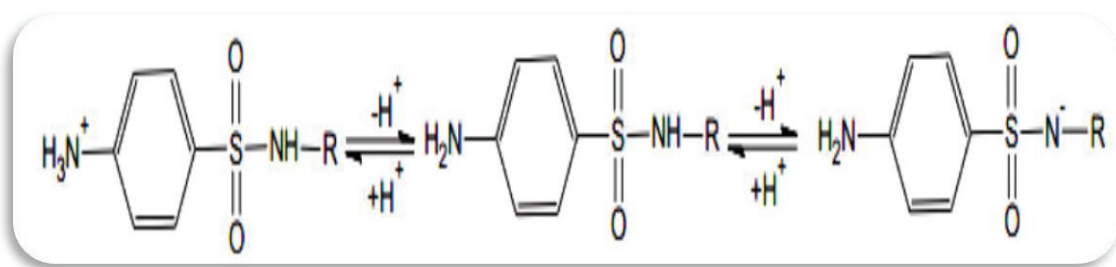



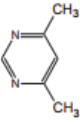


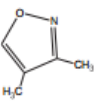


Figure 1.13. Equilibres de déprotonation des sulfonamides.

Les sulfonamides possèdent généralement deux pKa. Le pKa₁ est presque le même pour tous ces types de sulfonamides (≈2) parce qu'à un pH faible, la protonation prend lieu sur l'amine, entité commune à cette classe de sulfonamide, tandis que pour

le pK_{a2} , la protonation se fait sur SO_2-NH-R , et varie donc d'un sulfonamide à un autre dépendant du substituant R. Le tableau ci-dessous représente les valeurs du pK_a des différents sulfonamides.

Tableau I.12. pK_a de différents sulfonamides ainsi que leur constante de réaction avec les radicaux $\bullet OH$ [Sági et al. 2015].

Sulfonamide abbreviation	Formula	Substituent R	$k_{OH}, M^{-1} s^{-1}$ neutral molecules
Sulfanilamide SAA	$C_6H_8N_2O_2S$ MW 172.20 pK_{a1} 2.0, pK_{a2} 10.5	H	4.5×10^{9a}
Sulfaguanidine SGD	$C_7H_{10}N_4O_2S$ MW 214.24 pK_{a1} 1.6, pK_{a2} 11.3		9.5×10^{9a}
Sulfacetamide SCT	$C_8H_{10}N_2O_3S$ MW 214.24 pK_{a1} 1.8, pK_{a2} 5.3		5.3×10^{9a}
Sulfadiazine SDZ	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$ MW 250.28 pK_{a1} 2.1, pK_{a2} 6.4		5.7×10^{9a}
Sulfamethazine SMZ	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$ MW: 278.33 pK_{a1} 2.6, pK_{a2} 7.4		8.3×10^{9b}
Sulfamethoxazole SMX	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$ MW 253.28 pK_{a1} 1.6, pK_{a2} 5.7		8.5×10^{9b}
Sulfathiazole STZ	$C_9H_9N_3O_2S_2$ MW 255.32 pK_{a1} 2.2, pK_{a2} 7.2		7.1×10^{9c}
Sulfisoxazole SSZ	$C_{11}H_{13}N_3O_3S$ MW 267.30 pK_{a1} 1.5, pK_{a2} 5.0		6.6×10^{9c}

Les sulfonamides, ne sont pas totalement métabolisés dans l'organisme et sont excrétés quasi-intacts dans l'environnement. Ces composés biologiquement actifs ne sont pas éliminés par les stations d'épuration classique de l'eau et leur persistance suscite un intérêt croissant du fait de la capacité de résistance contre les antibiotiques chez certaines bactéries, ainsi qu'en raison de leurs effets toxiques sur les organismes non ciblés. Leur action spécifique sur les bactéries peut conduire à un risque menaçant l'écologie aquatique ainsi que la santé humaine [Baran et al. 2011]. Il est donc nécessaire d'appliquer d'autres procédés plus efficaces pour leur élimination comme les procédés d'oxydation avancée.

Récemment, il a été constaté que l'application de divers POA ont été efficaces pour éliminer les sulfonamides de l'eau tels que le processus d'ozonation/ultra-sons pour l'élimination du sulfaméthoxazole [Guo et al. 2015], le processus électro-Fenton pour l'élimination du sulfachloropyridazine [Dirany et al. 2012], l'oxydation par les radicaux sulfates pour l'élimination du sulfaméthoxazole [Mahdi Ahmed et al. 2012] et la photolyse pour l'élimination du sulfapyridine [Xu et al. 2014].

En outre, différents mécanismes de dégradation ont été proposés pour différents sulfonamides ainsi que différents produits de dégradation ont été identifiés. Les figures suivantes représentent quelques mécanismes de dégradation supposés pour différents sulfonamides par différents POA.

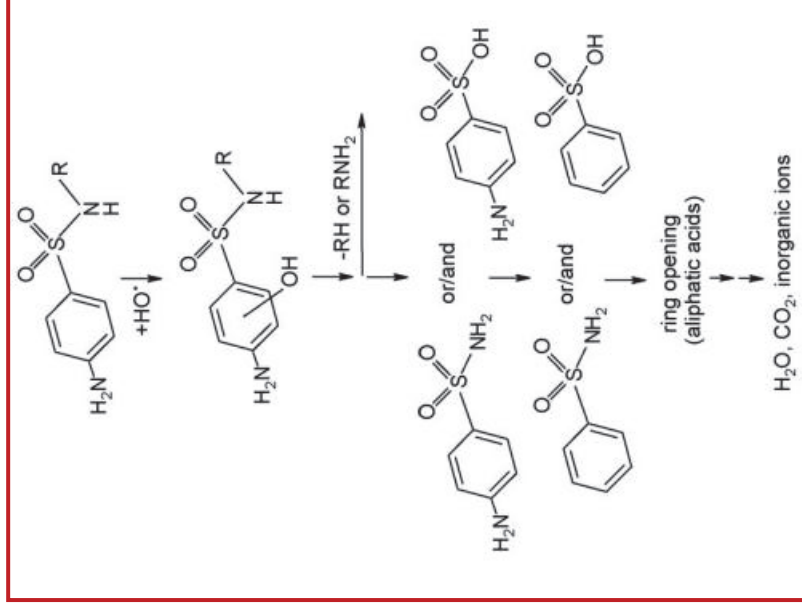


Figure I.14. Voies de dégradation photocatalytique des sulfonamides [Baran et al. 2009].

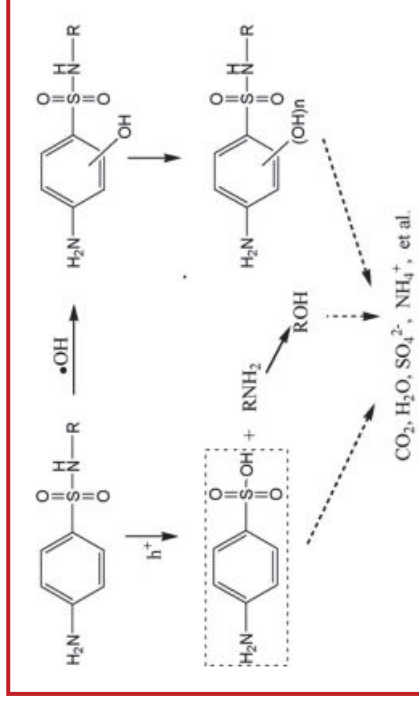


Figure I.15. Voies de dégradation photocatalytique des sulfonamides [Yang et al. 2010].

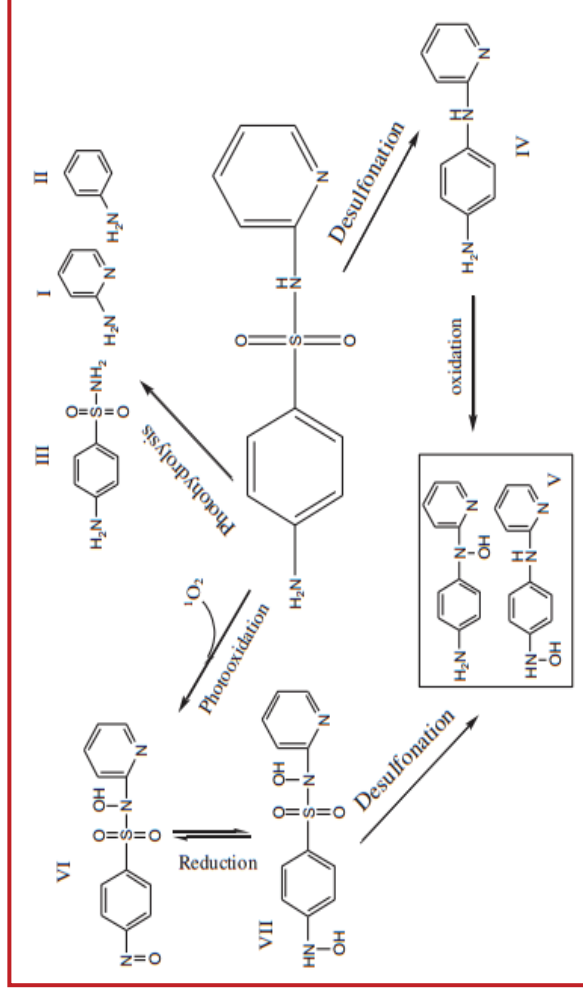


Figure I.16. Voies de photodégradation du sulfapyridine dans l'eau [Xu et al. 2014].

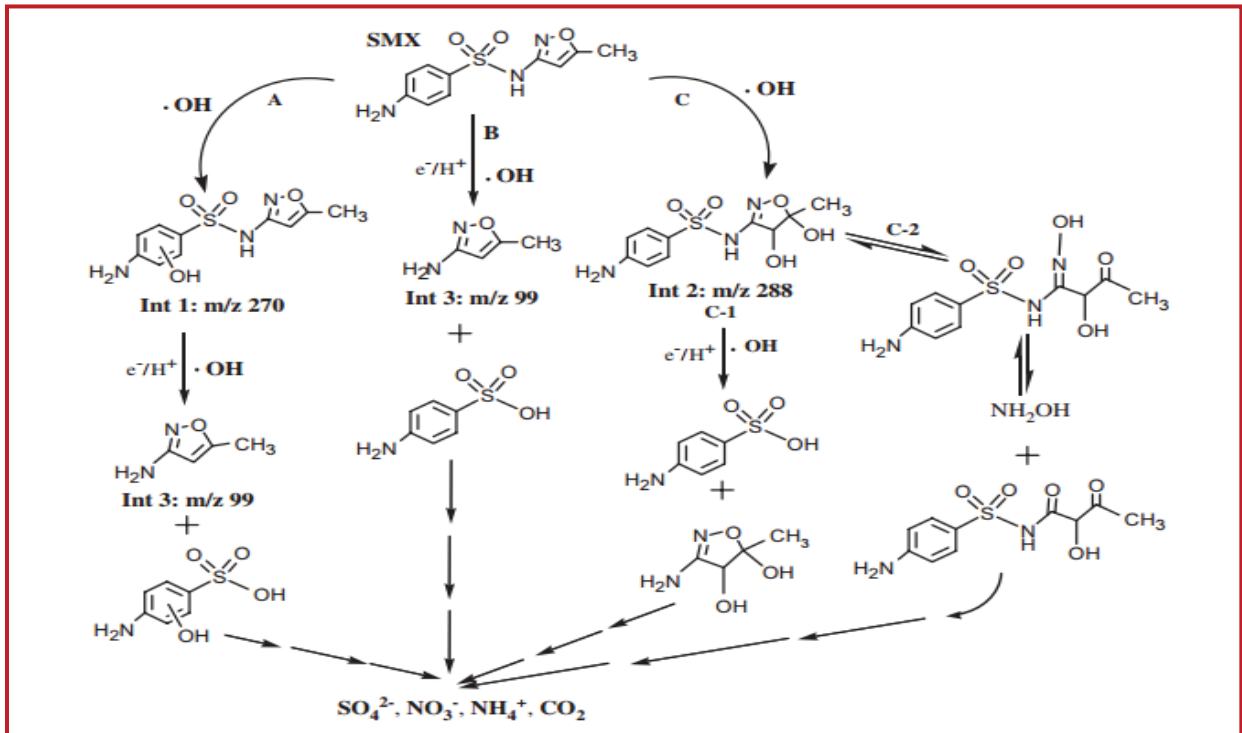


Figure I.17. Voies de dégradation photocatalytique du sulfaméthoxazole [Hu et al. 2007].

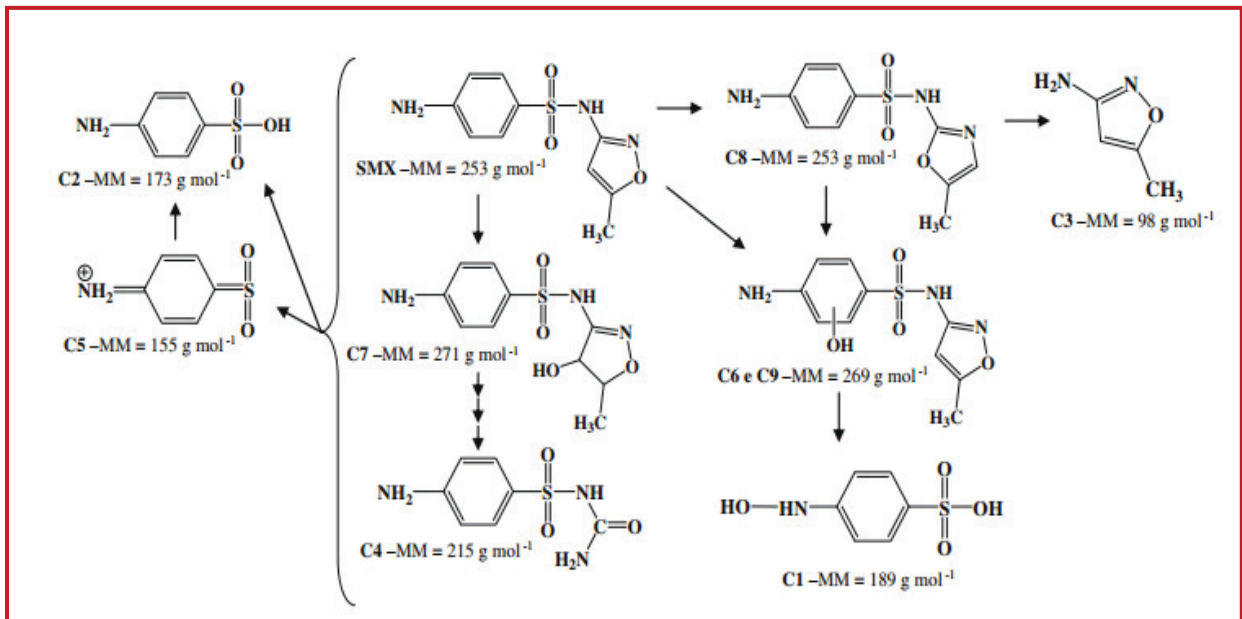


Figure I.18. Voies de photodégradation du sulfaméthoxazole dans l'eau [Trovó et al. 2009].

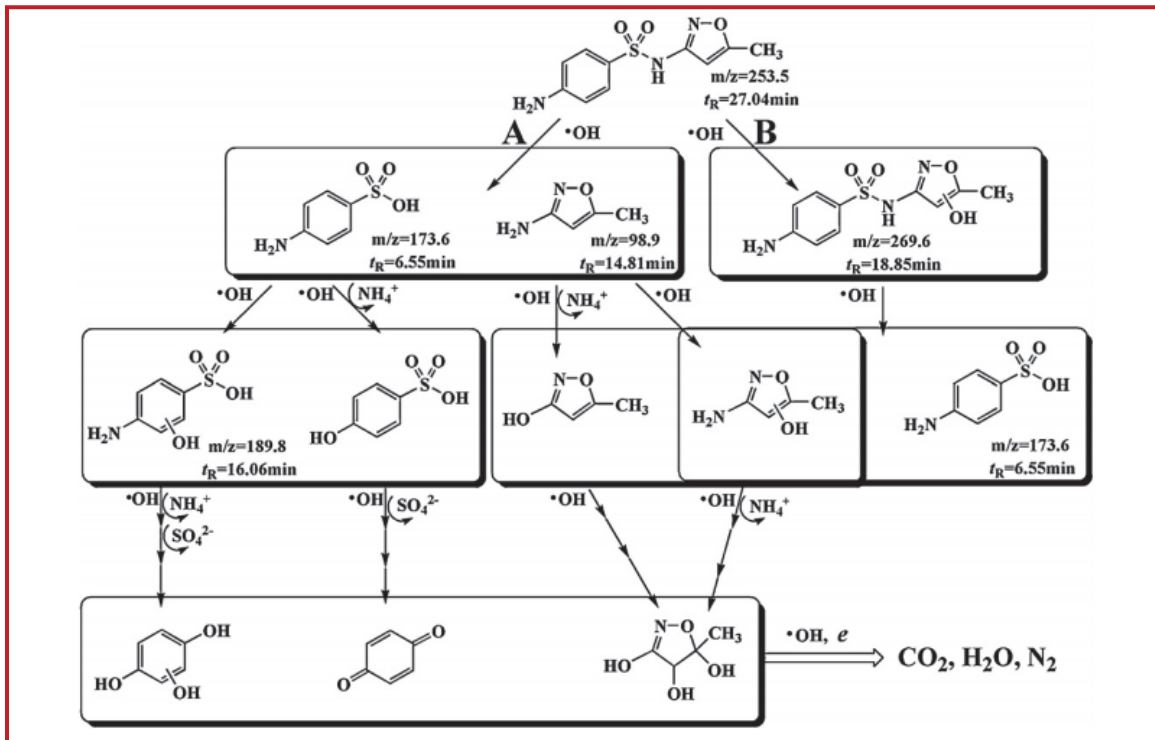


Figure I.19. Voies de dégradation électrochimique du sulfaméthoxazole [Lin et al. 2013].

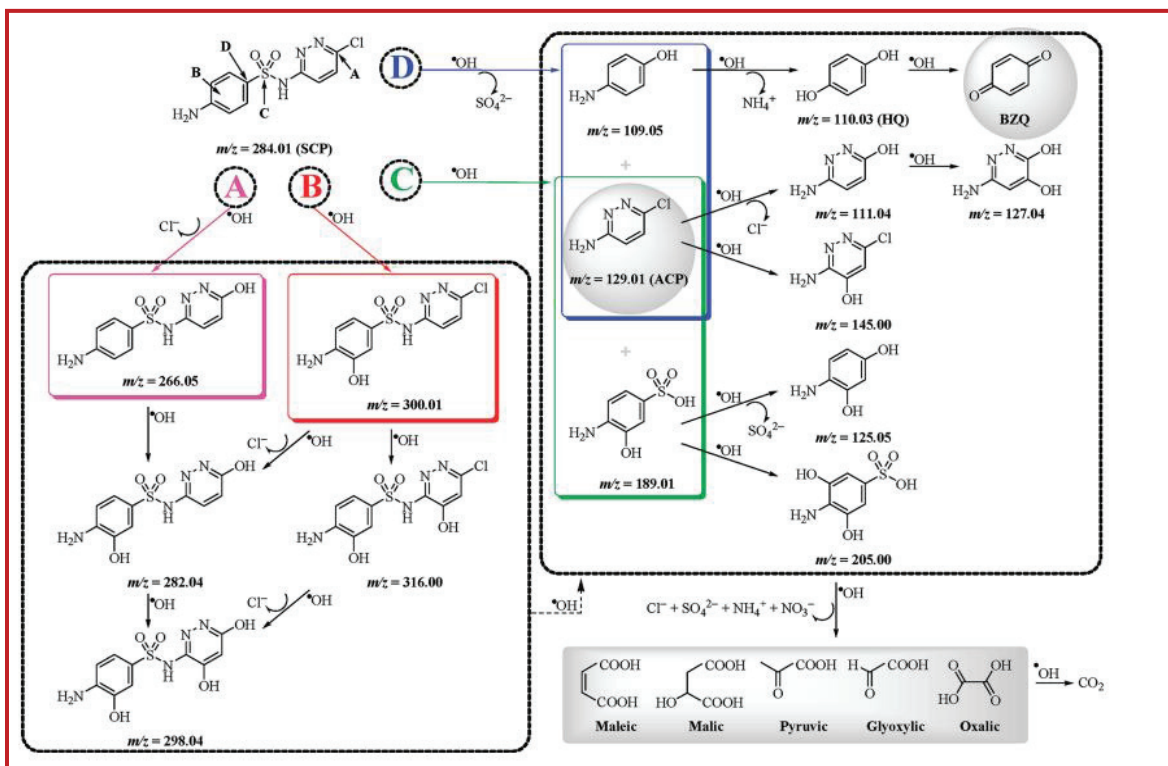


Figure I.20. Voies de dégradation du sulfachloropyridazine [Dirany et al. 2012].

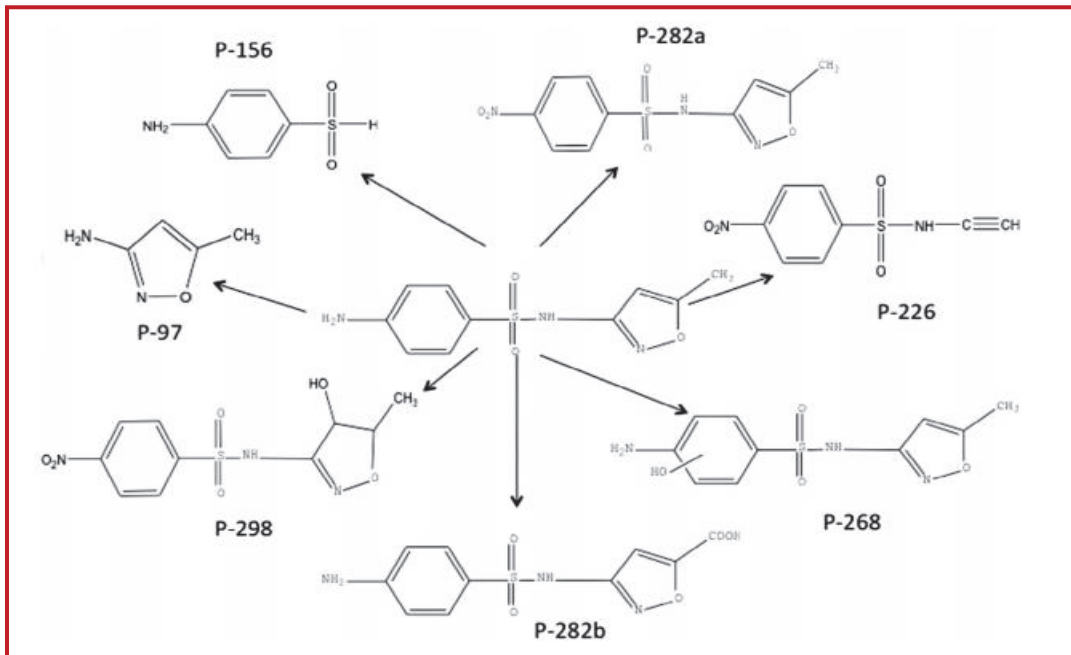


Figure I.21. Voies de dégradation du sulfaméthoxazole par le système Ultrason/ozone [Guo et al. 2015] .

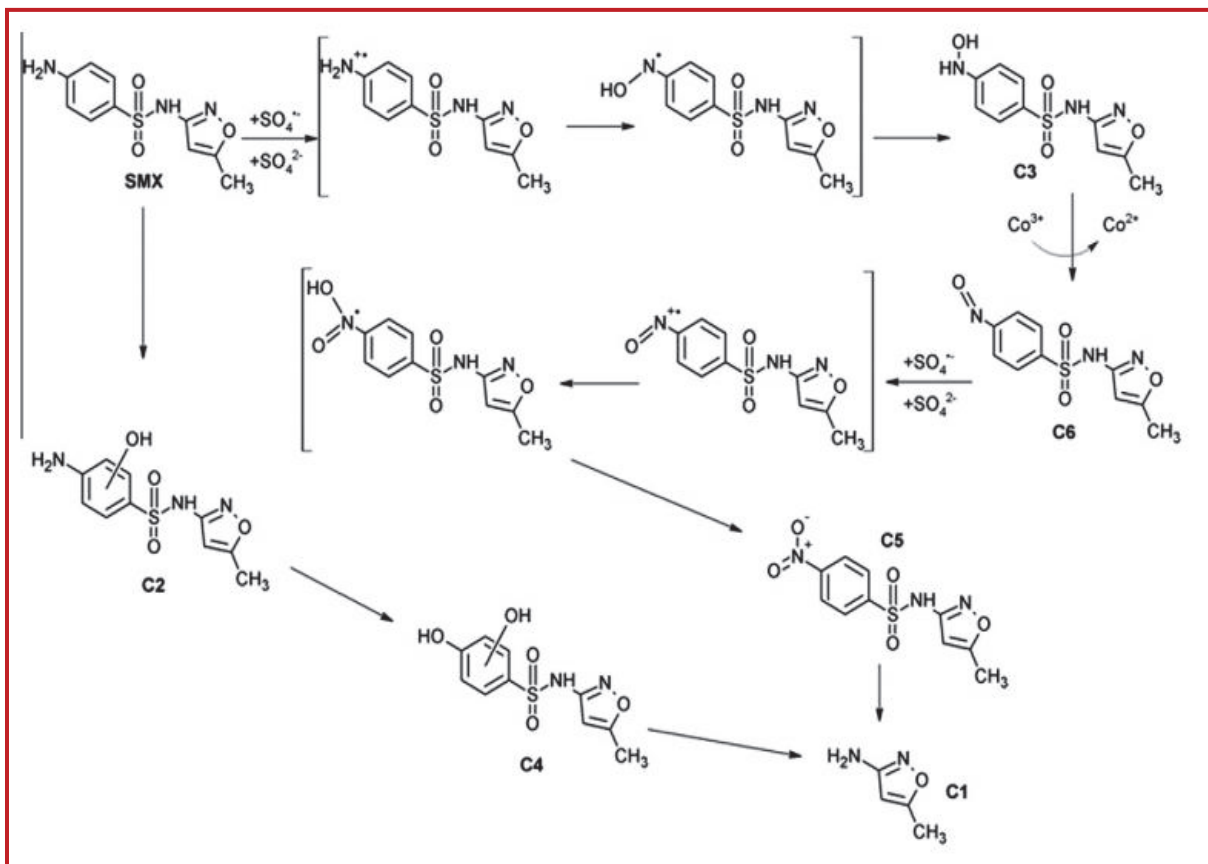


Figure I.22. Voies de dégradation du sulfaméthoxazole par oxydation par les radicaux sulfates [Mahdi Ahmed et al. 2012].

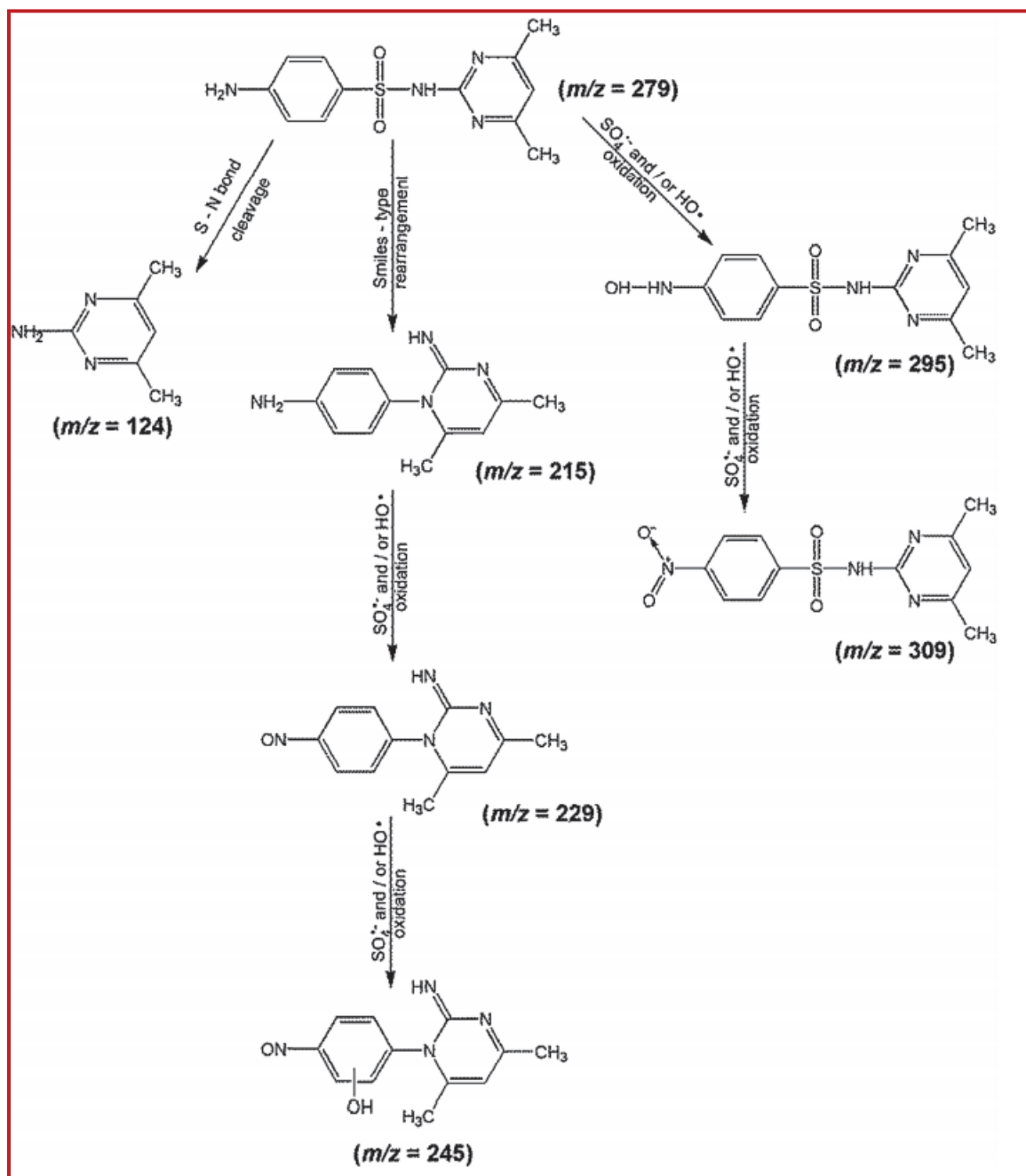


Figure I.23. Voies de dégradation du sulfaméthazine par oxydation par du persulfate activé thermiquement [Fan et al. 2015].

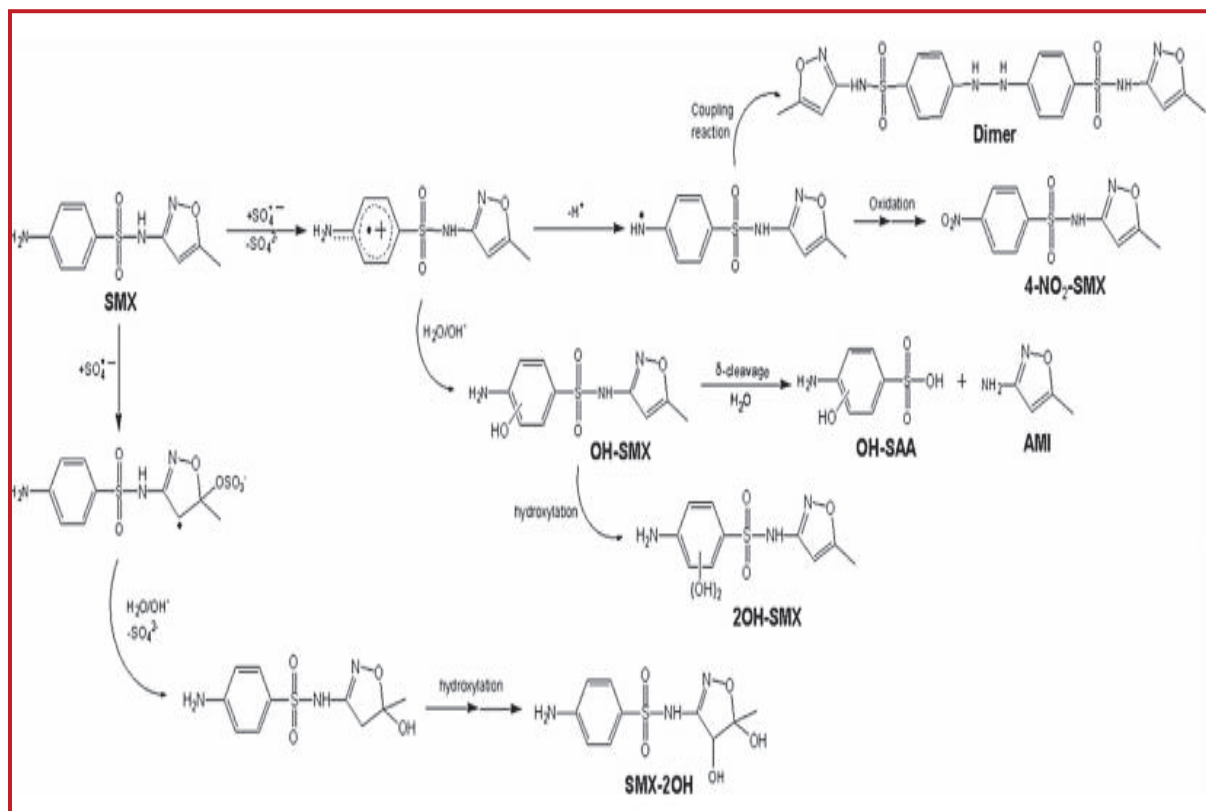


Figure I.24. Voies de dégradation du sulfaméthoxazole par oxydation par du persulfate activé thermiquement [Ji et al. 2015].

En conclusion, les principaux sites d'attaque des sulfonamides par les POA sont représentés dans la figure I.25.:

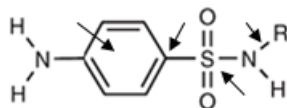


Figure I.25. Les principaux sites d'attaque des sulfonamides par les POA.

Les principaux produits de dégradation sont obtenus donc par:

- Une hydroxylation que ça soit sur la molécule mère ou sur les intermédiaires, sur la partie commune des sulfonamides ou sur le substituant R, mais l'hydroxylation du groupe aniline était la plus souvent observée,
- Une rupture de la liaison S-N et formation de l'acide sulfanilique d'une part et R-NH₂ de l'autre part,
- Une rupture de la liaison S-C (du groupe aniline) suivie d'un hydroxylation pour la formation du para-amino phénol,
- Une désulfonation (- SO₂).

En outre pour l'oxydation des sulfonamides par les radicaux sulfates SO₄^{•-}, on forme en premier lieu un radical cation, puisque SO₄^{•-} réagit par un transfert d'électron avec les molécules organiques. En plus on remarque qu'avec les radicaux SO₄^{•-}, l'hydroxylation de l'amine du groupe aniline est plus observée qu'avec les radicaux •OH. En fait, les radicaux SO₄^{•-} sont plus sélectifs et préfèrent attaquer donc le site le plus électro-négatif, arrachant un électron de l'amine .

Références bibliographiques (chapitre I)

- Amine-Khodja, A., A. Boulkamh, et al. (2005). "Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂." Applied Catalysis B: Environmental **59**(3–4): 147-154.
- Andreozzi, R., V. Caprio, et al. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." Catalysis Today **53**(1): 51-59.
- Anipsitakis, G. P. and D. D. Dionysiou (2004). "Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants." Environmental Science & Technology **38**(13): 3705-3712.
- Autin, O., J. Hart, et al. (2013). "The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/TiO₂." Water Research **47**(6): 2041-2049.
- Bahnmann, D. (2004). "Photocatalytic water treatment: solar energy applications." Solar Energy **77**(5): 445-459.
- Baran, W., E. Adamek, et al. (2009). "Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment—Kinetics and degradation pathway." Applied Catalysis B: Environmental **90**(3–4): 516-525.
- Baran, W., E. Adamek, et al. (2011). "Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health." Journal of Hazardous Materials **196**: 1-15.
- Brown, G. M. (1962). "The biosynthesis of folic acid II. Inhibition by sulfonamides." Journal of biological Chemistry **237**(2): 536-540.
- Brusa, M. A. and M. A. Grela (2003). "Experimental upper bound on phosphate radical production in TiO₂ photocatalytic transformations in the presence of phosphate ions." Physical Chemistry Chemical Physics **5**(15): 3294-3298.
- Buxton, G. V., C. L. Greenstock, et al. (1988). "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution)." Journal of Physical and Chemical Reference Data **17**(2): 513-886.
- Campbell, K. L. (1999). "Sulphonamides: updates on use in veterinary medicine." Veterinary Dermatology **10**(3): 205-215.
- Chawla, O. P. and R. W. Fessenden (1975). "Electron spin resonance and pulse radiolysis studies of some reactions of peroxysulfate (SO₄. 1, 2)." The Journal of Physical Chemistry **79**(24): 2693-2700.
- Chen, D. and A. K. Ray (2001). "Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis." Chemical Engineering Science **56**(4): 1561-1570.
- Chen, S. and Y. Liu (2007). "Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst." Chemosphere **67**(5): 1010-1017.

- Chen, Y., S. Yang, et al. (2005). "Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **172**(1): 47-54.
- Chong, M. N., B. Jin, et al. (2010). "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review." Water Research **44**(10): 2997-3027.
- Dahmani, M. A., K. Huang, et al. (2006). "Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation program)." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **6**(1-2): 127-141.
- Daneshvar, N., D. Salari, et al. (2003). "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **157**(1): 111-116.
- Davies, M. J., B. C. Gilbert, et al. (1984). "Electron spin resonance. Part 67. Oxidation of aliphatic sulphides and sulphoxides by the sulphate radical anion (SO₄⁻) and of aliphatic radicals by the peroxydisulphate anion (S₂O₈²⁻)." Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions **2**(3): 503-509.
- Deveau, P.-A., F. Arzac, et al. (2007). "Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases." Journal of Hazardous Materials **144**(3): 692-697.
- Dirany, A., I. Sirés, et al. (2012). "Electrochemical Treatment of the Antibiotic Sulfachloropyridazine: Kinetics, Reaction Pathways, and Toxicity Evolution." Environmental Science & Technology **46**(7): 4074-4082.
- El-Morsi, T. M., W. R. Budakowski, et al. (2000). "Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO₂: A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals." Environmental Science & Technology **34**(6): 1018-1022.
- Epling, G. A. and C. Lin (2002). "Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system." Chemosphere **46**(6): 937-944.
- Epold, I., M. Trapido, et al. (2015). "Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems." Chemical Engineering Journal **279**: 452-462.
- Fan, Y., Y. Ji, et al. (2015). "Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process." Journal of Hazardous Materials **300**: 39-47.
- Fujishima, A., T. N. Rao, et al. (2000). "Titanium dioxide photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **1**(1): 1-21.
- Gaya, U. I. and A. H. Abdullah (2008). "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and

- problems." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **9**(1): 1-12.
- Giraldo, A. L., G. A. Peñuela, et al. (2010). "Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension." Water Research **44**(18): 5158-5167.
- Grätzel, C. K., M. Jirousek, et al. (1990). "Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO₂ surfaces." Journal of Molecular Catalysis **60**(3): 375-387.
- Guillard, C., E. Puzenat, et al. (2005). "Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency." International Journal of Photoenergy **7**(1): 1-9.
- Guo, W.-Q., R.-L. Yin, et al. (2015). "Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways." Ultrasonics Sonochemistry **22**: 182-187.
- Haag, W. R. and C. C. D. Yao (1992). "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants." Environmental Science & Technology **26**(5): 1005-1013.
- Haller, M. Y., S. R. Müller, et al. (2002). "Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography–mass spectrometry." Journal of Chromatography A **952**(1): 111-120.
- Haque, M. M., M. Muneer, et al. (2006). "Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of a Herbicide Derivative, Chlorotoluron, in Aqueous Suspensions." Environmental Science & Technology **40**(15): 4765-4770.
- Hazime, R. (2012). Les espèces actives durant la dégradation photocatalytique : application aux pesticides.
- Hazime, R., C. Ferronato, et al. (2012). "Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation." Applied Catalysis B: Environmental **126**(0): 90-99.
- Hazime, R., Q. H. Nguyen, et al. (2014). "Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈." Applied Catalysis B: Environmental **144**(0): 286-291.
- Herrmann, H. (2007). "On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution." Physical Chemistry Chemical Physics **9**(30): 3935-3964.
- Herrmann, J.-M. (1999). "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants." Catalysis Today **53**(1): 115-129.
- Hoffmann, M. R., S. T. Martin, et al. (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." Chemical Reviews **95**(1): 69-96.

- Hoigné, J. and H. Bader (1983). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II." Water Research **17**(2): 185-194.
- House, D. A. (1962). "Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate." Chemical Reviews **62**(3): 185-203.
- Hu, L., P. M. Flanders, et al. (2007). "Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis." Water Research **41**(12): 2612-2626.
- Hua, Z., Z. Manping, et al. (1995). "Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos." Water Research **29**(12): 2681-2688.
- Huang, J. and S. A. Mabury (2000). "The role of carbonate radical in limiting the persistence of sulfur-containing chemicals in sunlit natural waters." Chemosphere **41**(11): 1775-1782.
- Huang, K.-C., Z. Zhao, et al. (2005). "Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation." Chemosphere **61**(4): 551-560.
- Huertas-Pérez, J. F., N. Arroyo-Manzanares, et al. (2016). "Method optimization and validation for the determination of eight sulfonamides in chicken muscle and eggs by modified QuEChERS and liquid chromatography with fluorescence detection." Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis **124**: 261-266.
- Huie, R. E., C. L. Clifton, et al. (1991). "Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions." International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry **38**(5): 477-481.
- Huling, S. and B. Pivetz (2009). In-situ Chemical Oxidation, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, 2006, EPA/600/R-06/072.
- Ivanov, K. L., E. M. Glebov, et al. (2000). "Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **133**(1-2): 99-104.
- Ji, Y., Y. Fan, et al. (2015). "Thermo activated persulfate oxidation of antibiotic sulfamethoxazole and structurally related compounds." Water Research **87**: 1-9.
- Ji, Y., C. Ferronato, et al. (2014). "Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics." Science of The Total Environment **472**: 800-808.
- Ji, Y., L. Zhou, et al. (2013). "Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **254**(0): 35-44.
- Kaniou, S., K. Pitarakis, et al. (2005). "Photocatalytic oxidation of sulfamethazine." Chemosphere **60**(3): 372-380.

- Klavarioti, M., D. Mantzavinos, et al. (2009). "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes." Environment International **35**(2): 402-417.
- Kolthoff, I. and I. Miller (1951). "The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium1." Journal of the American Chemical Society **73**(7): 3055-3059.
- Konstantinou, I. K. and T. A. Albanis (2003). "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways." Applied Catalysis B: Environmental **42**(4): 319-335.
- Kools, S. A. E., J. F. Moltmann, et al. (2008). "Estimating the use of veterinary medicines in the European union." Regulatory Toxicology and Pharmacology **50**(1): 59-65.
- Kumar, A. and N. Mathur (2006). "Photocatalytic degradation of aniline at the interface of TiO₂ suspensions containing carbonate ions." Journal of colloid and interface science **300**(1): 244-252.
- Lair, A., C. Ferronato, et al. (2008). "Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **193**(2-3): 193-203.
- Larson, R. A. and R. G. Zepp (1988). "Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives." Environmental Toxicology and Chemistry **7**(4): 265-274.
- Legrini, O., E. Oliveros, et al. (1993). "Photochemical processes for water treatment." Chemical Reviews **93**(2): 671-698.
- Liang, C. and C. J. Bruell (2008). "Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders." Industrial & Engineering Chemistry Research **47**(9): 2912-2918.
- Liang, C., C. J. Bruell, et al. (2004). "Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple." Chemosphere **55**(9): 1213-1223.
- Liang, C. and M.-C. Lai (2008). "Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation." Environmental Engineering Science **25**(7): 1071-1078.
- Liang, C. and H.-W. Su (2009). "Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate." Industrial & Engineering Chemistry Research **48**(11): 5558-5562.
- Liang, C., Z.-S. Wang, et al. (2007). "Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures." Chemosphere **66**(1): 106-113.
- Liang, C. J., C. J. Bruell, et al. (2003). "Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-Trichloroethane (TCA) in Aqueous Systems and

- Soil Slurries." Soil and Sediment Contamination: An International Journal **12**(2): 207-228.
- Liang, S. H., C. M. Kao, et al. (2011). "In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system." Water Research **45**(8): 2496-2506.
- Liao, H. and T. r. Reitberger (2013). "Generation of Free OHaq Radicals by Black Light Illumination of Degussa (Evonik) P25 TiO₂ Aqueous Suspensions." Catalysts.
- Lin, H., J. Niu, et al. (2013). "Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution." Electrochimica Acta **97**: 167-174.
- Litter, M. I. (1999). "Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems." Applied Catalysis B: Environmental **23**(2-3): 89-114.
- Mahdi Ahmed, M. (2013). Elimination de substances pharmaceutiques d'effluents urbains par un procédé d'oxydation avancée basé sur le radical sulfate, Aix-Marseille.
- Mahdi Ahmed, M., S. Barbati, et al. (2012). "Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination." Chemical Engineering Journal **197**: 440-447.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (1998). "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species." Applied Catalysis B: Environmental **17**(4): 347-356.
- Malato, S., P. Fernández-Ibáñez, et al. (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends." Catalysis Today **147**(1): 1-59.
- Martin, S. T., A. T. Lee, et al. (1995). "Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons." Environmental Science & Technology **29**(10): 2567-2573.
- Matthews, R. W. (1984). "Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **80**(2): 457-471.
- Muruganandham, M. and M. Swaminathan (2006). "Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process." Dyes and Pigments **68**(2-3): 133-142.
- Neta, P., R. E. Huie, et al. (1988). "Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution." Journal of Physical and Chemical Reference Data **17**(3): 1027-1284.
- Neta, P., V. Madhavan, et al. (1977). "Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds." Journal of the American Chemical Society **99**(1): 163-164.

- Nguyen, V. N. H., R. Amal, et al. (2003). "Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO₂ semiconductor as photocatalyst." Chemical Engineering Science **58**(19): 4429-4439.
- Nosaka, Y. and M. A. Fox (1988). "Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width." The Journal of Physical Chemistry **92**(7): 1893-1897.
- Ochuma, I. J., R. P. Fishwick, et al. (2007). "Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor." Applied Catalysis B: Environmental **73**(3-4): 259-268.
- Ollis, D. F., E. Pelizzetti, et al. (1991). "Photocatalyzed destruction of water contaminants." Environmental Science & Technology **25**(9): 1522-1529.
- Olmez-Hanci, T. and I. Arslan-Alaton (2013). "Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol." Chemical Engineering Journal **224**(0): 10-16.
- Palominos, R., J. Freer, et al. (2008). "Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **193**(2-3): 139-145.
- Pulgarin, C., N. Adler, et al. (1994). "Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment." Water Research **28**(4): 887-893.
- Rahn, R. O. (1997). "Potassium Iodide as a Chemical Actinometer for 254 nm Radiation: Use of Iodate as an Electron Scavenger." Photochemistry and Photobiology **66**(4): 450-455.
- Romero, A., A. Santos, et al. (2010). "Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage." Chemical Engineering Journal **162**(1): 257-265.
- Sági, G., T. Csay, et al. (2015). "Analytical approaches to the OH radical induced degradation of sulfonamide antibiotics in dilute aqueous solutions." Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis **106**: 52-60.
- Santiago, D. E., J. Araña, et al. (2014). "Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil." Applied Catalysis B: Environmental **156-157**: 284-292.
- Saqib, M. and M. Muneer (2002). "Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source." Dyes and Pigments **53**(3): 237-249.
- Stokstad, E. and T. Jukes (1987). "Sulfonamides and folic acid antagonists: a historical review." The Journal of nutrition **117**(7): 1335-1341.
- Sukul, P. and M. Spiteller (2006). Sulfonamides in the environment as veterinary drugs. Reviews of environmental contamination and toxicology, Springer: 67-101.

- Sun, B., M. Sato, et al. (1997). "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water." Journal of Electrostatics **39**(3): 189-202.
- Syoufian, A. and K. Nakashima (2007). "Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: optimization of reaction by peroxydisulfate electron scavenger." Journal of colloid and interface science **313**(1): 213-218.
- Thiele-Bruhn, S., T. Seibicke, et al. (2004). "Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions." Journal of Environmental Quality **33**(4): 1331-1342.
- Trovó, A. G., R. F. P. Nogueira, et al. (2009). "Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment." Chemosphere **77**(10): 1292-1298.
- Tsitonaki, A., B. Petri, et al. (2010). "In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **40**(1): 55-91.
- Waldemer, R. H., P. G. Tratnyek, et al. (2007). "Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products." Environmental Science & Technology **41**(3): 1010-1015.
- Wang, S., H. M. Ang, et al. (2007). "Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art." Environment International **33**(5): 694-705.
- Watts, R. J. and A. L. Teel (2005). "Chemistry of Modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation." Journal of environmental engineering **131**(4): 612-622.
- Watts, R. J. and A. L. Teel (2006). "Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO." Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management **10**(1): 2-9.
- Wen, S., J. Zhao, et al. (2002). "Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces." Chemosphere **46**(6): 871-877.
- Xu, J., Z. Hao, et al. (2014). "Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolvement." Chemosphere **99**(0): 186-191.
- Xu, J., Z. Hao, et al. (2014). "Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolvement." Chemosphere **99**: 186-191.
- Yamazaki, S., S. Matsunaga, et al. (2001). "Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets." Water Research **35**(4): 1022-1028.

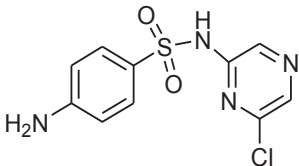
- Yang, H., G. Li, et al. (2010). "Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs." Catalysis Today **153**(3–4): 200-207.
- Yang, S., P. Wang, et al. (2009). "A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation." Journal of Environmental Sciences **21**(9): 1175-1180.
- Yang, S., X. Yang, et al. (2011). "Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature." Journal of Hazardous Materials **186**(1): 659-666.
- Yu, C.-H., C.-H. Wu, et al. (2010). "Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study." Chemical Engineering Journal **158**(3): 578-583.
- Zhang, W., Y. Li, et al. (2012). "Effect of water composition on TiO₂ photocatalytic removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) and estrogenic activity from secondary effluent." Journal of Hazardous Materials **215–216**: 252-258.
- Zhang, X., D. D. Sun, et al. (2008). "Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO7 in TiO₂ photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **199**(2–3): 311-315.
- Zhao, D., C. Chen, et al. (2008). "Surface Modification of TiO₂ by Phosphate: Effect on Photocatalytic Activity and Mechanism Implication." The Journal of Physical Chemistry C **112**(15): 5993-6001.
- Zhou, L., Y. Ji, et al. (2013). "Aquatic photodegradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid in the presence of dissolved organic matter." Water Research **47**(1): 153-162.
- Zhou, L., W. Zheng, et al. (2013). "Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system." Journal of Hazardous Materials **263, Part 2**: 422-430.

Chapitre II:
Matériels et méthodes

1. Le polluant étudié

La molécule modèle étudiée dans ce travail est la sulfaclozine, également connu comme sulfachloropyrazine. La sulfaclozine est un antibiotique appartenant à la famille des sulfonamides. Elle est très utilisée en médecine vétérinaire pour le traitement des volailles contre la coccidiose. La sulfaclozine, comme la plupart des antibiotiques n'est pas totalement métabolisée dans l'organisme et elle peut donc être excrétée quasi-intacte dans l'environnement. La persistance des antibiotiques dans l'eau peut causer une résistance des bactéries contre les antibiotiques. Les caractéristiques physico-chimiques de la sulfaclozine ainsi que sa structure sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.1. Polluant étudié, sa structure et quelques propriétés physico-chimiques

Polluant	Structure	Masse molaire (g mol ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	pKa
Sulfaclozine		284	271 (à pH 3)	Déterminé ultérieurement

2. Les produits chimiques

Tableau II.2. Produits chimiques utilisés dans cette étude

Nom	Formule	Fournisseur
Acetonitrile	CH ₃ CN	Sigma-Aldrich
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich
Acide dipicolonique	C ₇ H ₅ NO ₄	Sigma-Aldrich
Acide formique	CH ₂ O ₂	Sigma-Aldrich
Acide humique		Sigma-Aldrich
Acide nitrique	HNO ₃	Sigma-Aldrich
Acide perchlorique	HClO ₄	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich

<i>Chlorure de sodium</i>	NaCl	Sigma-Aldrich
<i>Dioxyde de Titanium P25</i>	TiO ₂	AEROXIDE
<i>Hydrogénocarbonate de sodium</i>	NaHCO ₃	Sigma-Aldrich
<i>Hydroxyde de sodium</i>	NaOH	Sigma-Aldrich
<i>Iodure de potassium</i>	KI	Sigma-Aldrich
<i>Isopropanol</i>	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich
<i>Méthanol</i>	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich
<i>Nitrate de potassium</i>	KNO ₃	Sigma-Aldrich
<i>Nitrate de sodium</i>	NaNO ₃	Sigma-Aldrich
<i>Peroxyde d'hydrogène</i>	H ₂ O ₂	Sigma-Aldrich
<i>Persulfate de potassium</i>	K ₂ S ₂ O ₈	Sigma-Aldrich
<i>Phosphate de sodium</i>	Na ₂ HPO ₄	Sigma-Aldrich
<i>Sulfaclozine sodium</i>	C ₁₀ H ₈ ClN ₄ NaO ₂ S	Sigma-Aldrich
<i>Sulfate de fer (II)</i>	Fe ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich
<i>Tert-butanol</i>	C ₄ H ₁₀ O	Sigma-Aldrich

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau 2) sont de qualité analytique, les solvants de qualité HPLC, et les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure de résistivité $R = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtenue à l'aide d'un système Milli-Q de Millipore. Pour les manipulations avec de l'eau de rivière, les échantillons ont été pris dans le Rhône à proximité de la Cité Internationale à Villeurbanne (France) en utilisant un flacon en verre et ont été transportés au laboratoire. Avant les expériences de dégradation, l'eau de rivière a été filtrée sur des filtres PVDF (0,45 μm).

3. Réacteur

Pour les réactions photocatalytiques, l'adsorption et la dégradation du sulfaclozine ont été réalisées dans un réacteur en verre ouvert, avec un fond en Pyrex filtrant les longueurs d'onde inférieures à 295 nm. Ce réacteur, de capacité de 60 mL, a un diamètre intérieur de 4 cm et une hauteur de 9 cm avec une double paroi pour la circulation de l'eau de refroidissement, pour maintenir la température des solutions constantes tout au long des expériences (20 °C) et pour éliminer les longueurs d'ondes émises dans l'infrarouge. Le réacteur est également muni d'un système d'agitation pour bien homogénéiser la solution (figure II.1).

Un autre réacteur de même caractéristiques a été utilisé pour les dégradations photochimiques pour éviter toute possible contamination par TiO_2 .

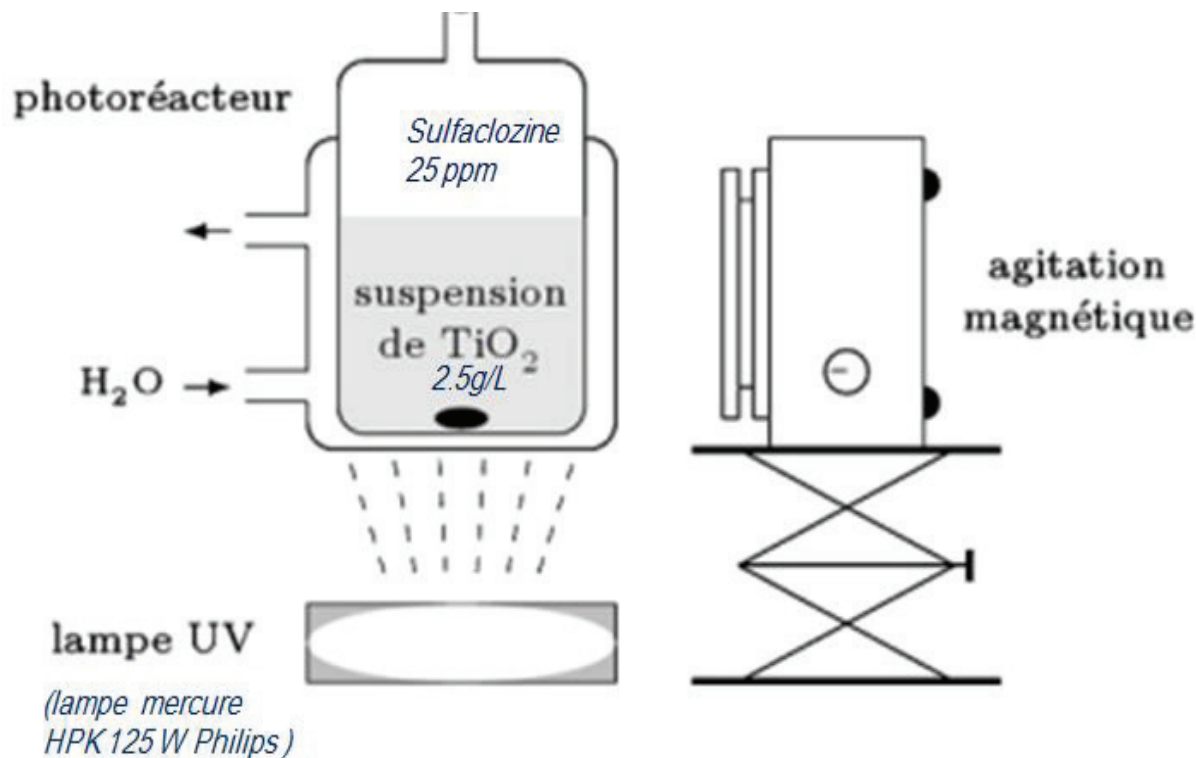


Figure II.1. Schéma du montage pour les réactions photocatalytiques et photochimiques

Pour les expériences avec le SUNTEST (CPS+ Heraeus), la dégradation a été menée dans un autre réacteur en Pyrex de capacité de 300 mL muni d'un système d'agitation.

Pour le système $\text{Fe(II)/K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, les réactions ont été menées dans un erlenmeyer de 50 mL muni d'un système d'agitation.

4. Catalyseur

Le catalyseur utilisé est le dioxyde de titane P25 (AEROXIDE) possédant les caractéristiques suivantes:

Constitution: 80% anatase et 20% rutile

Surface spécifique: $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Taille moyenne des particules: 21 nm

Energie de la bande interdite: 3,2 eV (anatase), et donc pour être excité il doit être irradié par une longueur d'onde $\leq 380 \text{ nm}$.

Lors des expériences de laboratoire réalisées en photoréacteur batch la concentration optimale de TiO_2 est de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ [Herrmann. 1999; Lair et al. 2008]. Cette valeur peut cependant varier et dépend du photoréacteur.

5. Source d'irradiation

5.1. Lampe HPK

Une lampe à mercure HPK 125 W Philips refroidie avec une circulation de l'eau a été utilisée comme source d'irradiation. Son spectre d'émission est compris entre 200 et 800 nm avec un maximum dans le domaine UV-A à 365 nm et des intensités importantes à 254 nm, 312 nm et dans le visible. Le flux de rayonnement entrant dans la cellule d'irradiation a été mesuré par un radiomètre VLX-3W avec un détecteur CX-365 (UV-A) et une valeur de 4 mW cm^{-2} a été trouvée sur les parois du réacteur. Les caractéristiques de la lampe sont présentées dans le tableau II.3 et les principales raies émises par la lampe HPK et transmises par l'enveloppe Pyrex sont représentées dans la figure II.2.

Tableau II.3. Caractéristiques de la lampe HPK

<i>Puissance</i>	125 W
<i>Tension</i>	12,5 V
<i>Intensité</i>	1,15 A
<i>Alimentation</i>	Ballast
<i>Longueur</i>	101 mm
<i>Largeur</i>	20 mm
<i>Diamètre</i>	20 mm
<i>Arc</i>	32 mm
<i>Flux lumineux initial</i>	4750 lm (lumen)
<i>Luminescence</i>	640 cd cm^{-2} (candela par mètre carré)
<i>Culot</i>	BA15D
<i>Durée de vie moyenne</i>	1000 h

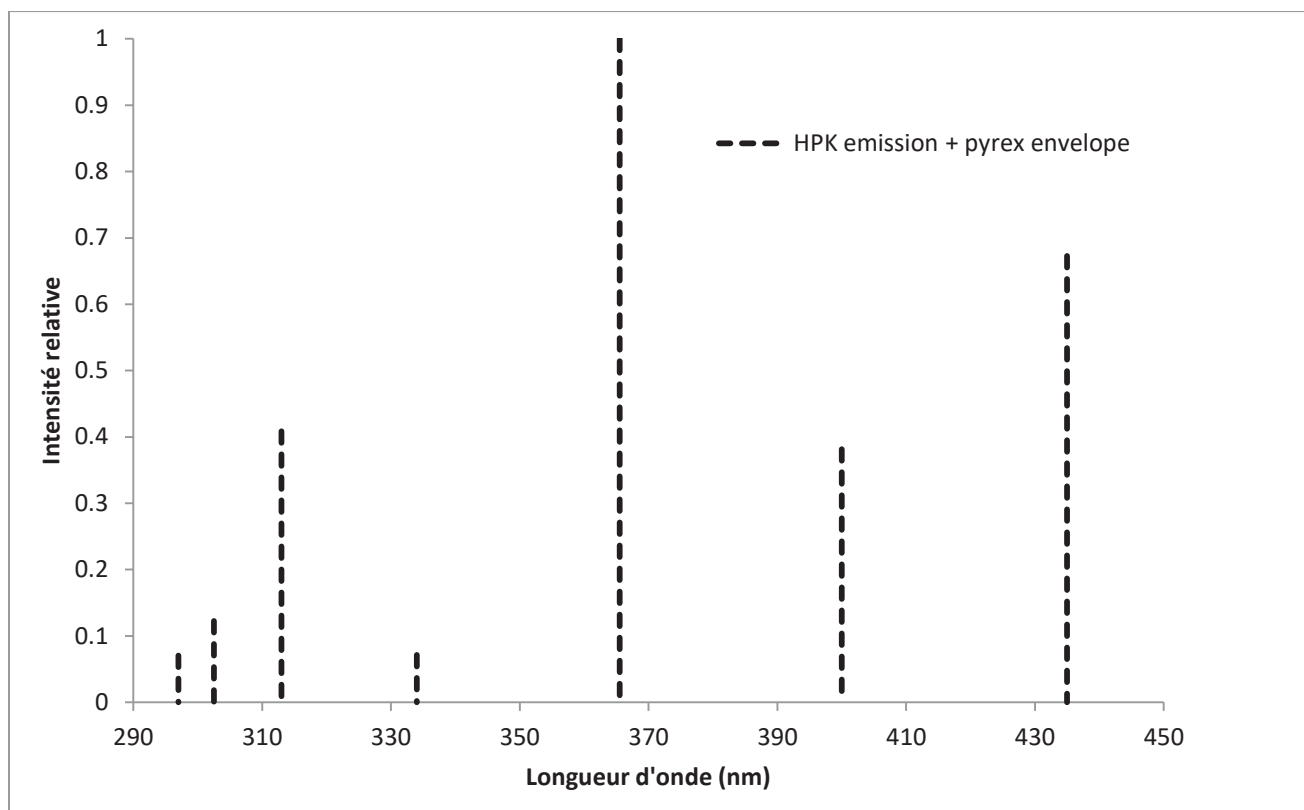


Figure II.2. Principales raies émises par la lampe HPK et transmises par l'enveloppe Pyrex.

Il est en revanche rappelé que seules les longueurs d'ondes comprises entre 300 et 390 nm seront finalement utiles puisqu'en deçà de cette gamme le Pyrex jouera le rôle de filtre et qu'au-delà, l'énergie des photons ne sera pas suffisante pour initier le processus photocatalytique.

5.2. Dispositif d'irradiation CPS+

L'enceinte SUNTEST CPS+ (Heraeus) permet de réaliser des irradiations simulant au mieux le rayonnement solaire grâce à sa lampe à arc Xénon (1,1 kW). La lampe à arc Xénon comporte un filtre en quartz avec un revêtement IR et un filtre additionnel qui permet d'adapter la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique prévue. L'intensité lumineuse délivrée est très importante avec des puissances surfaciques d'irradiation variant de 25 à 76,5 mW cm^{-2} . Les échantillons irradiés dans l'enceinte sont refroidis à l'aide d'un système de ventilation.



Figure II.3. Le dispositif de l'enceinte SUNTEST CPS+

6. Description des protocoles expérimentaux

Les expériences ont été effectuées dans les réacteurs décrits ci-dessus munis des systèmes de refroidissement et d'agitation. La valeur de pH a été ajustée par addition d'une solution concentrée de NaOH ou de HClO₄ dans la solution de sulfaclozine. Pour le système photocatalytique, 2,5 g L⁻¹ de TiO₂ ont été ajoutés à la solution 20 minutes avant l'irradiation pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption. Les solutions ont été irradiées par la lampe HPK ou la lampe à simulation solaire (selon le cas). Les doses appropriées de persulfate, de Fe(II), des substances humiques et des ions inorganiques ont été ajoutés dans la solution de sulfaclozine (88 μmol de L⁻¹) au début de l'expérience. Afin d'étudier le rôle des espèces réactives dans la dégradation de sulfaclozine, les inhibiteurs spécifiques ont été ajoutés au début des expériences. Le premier échantillon a été prélevé à la fin de la période d'adsorption à l'obscurité juste avant l'irradiation, afin de déterminer la concentration de sulfaclozine en solution. Cette valeur est la concentration de sulfaclozine à l'équilibre d'adsorption-désorption (C_{eq}). Durant les expériences, des échantillons ont été prélevés régulièrement du réacteur et filtrés immédiatement sur des filtres à membrane de PVDF (0.45 μm) (représentés par la figure 4) pour éliminer les particules de TiO₂.



Figure II.4. Les filtres PVDF

Toutefois, le total des volumes prélevés ne doit pas dépasser 10% du volume total (soit 2,5 mL). Pour l'analyse par TOC (Carbone Organique Totale) et chromatographie ionique, un échantillon prélevé correspond à une manipulation due au volume exigé (> 2,5 mL) pour chaque analyse.

7. Méthodes analytiques

7.1. Mesure du pH

Le pH a été mesuré à l'aide d'une électrode Ag/AgCl pH3001 reliée au pH-mètre millivoltmètre PHM 210 (MeterLabTM, Radiometer Analytical).

7.2. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Vis Agilent 8453 a été utilisée pour tracer les spectres d'absorbance de sulfaclozine à différents pH pour la détermination du pKa₂ de la sulfaclozine.

7.3. HPLC-DAD

Suivi de la cinétique de dégradation
HPLC-DAD (Shimadzu série VP)

Séparation:
Colonne: Interchim C18
(125 mm × 4 mm, 5 μm)

Conditions:
T °C de la colonne: 40 °C
Phase mobile: 80% eau (pH=3, ajustement par l'acide formique), 20% ACN
Débit: 0,5 mL/min
Pression: 59 bar

Détection:
Détecteur à barrettes de diodes (DAD) modèle SPD-M10 A VP couvrant un domaine spectral de 190 à 800 nm
 λ_{\max} de SCL: 271 nm (tr=12 min)
 λ_{\max} d' AB: 230 nm (tr=8 min)
 λ_{\max} de NB: 266 nm (tr=15 min)

Volume d'injection: 20 μL




Figure II.5. Paramètres d'analyse par HPLC-DAD : (AB = acide benzoïque et NB = nitrobenzène).

La concentration du sulfaclozine lors de la dégradation a été déterminée en utilisant le système HPLC Shimadzu série VP équipé d'un détecteur à barrette de diodes (DAD). 20 μL d'échantillons irradiés filtrés ont été injectés directement. La séparation a été effectuée en utilisant une colonne Interchim C18 (125 mm x 4 mm, granulométrie 5 μm) avec une phase mobile de 80% d'eau à pH 3 (ajusté avec de l'acide formique) et 20% d'ACN à un débit de 0,5 ml min^{-1} .

7.4. LC-MS / MS

L'identification des produits intermédiaires de dégradation du sulfaclozine et leur évolution a été réalisée en utilisant la LC-MS/MS. Par conséquent, des aliquotes ont été prélevées à des intervalles de temps réguliers durant l'irradiation et après filtration pour séparer les particules de TiO_2 si nécessaire.

Identification et suivi des intermédiaires
HPLC-MS/MS TQ (Agilent 6410)

Volume d'injection: 20 μL

Séparation:
Colonne: DIONEX C18
(250 mm x 4,6 mm; 5 μm)

Conditions:
T °C de la colonne: 25 °C
Phase mobile: 80% eau (pH=3, ajustement par l'acide formique), 20% ACN
Débit: 0,7 mL/min
Pression: 83 bar

Ionisation:
ESI mode (+)

Conditions de la Source:
Température: 350 °C
Débit du gaz: 9 L/min
Nébuliseur: 40 psi
Tension (capillaire): 4000 V




Figure II.6. Paramètres d'analyse par HPLC-MS/MS

L'analyse des échantillons a été réalisée en chromatographie en phase liquide (2610-Agilent Technologies) couplée à un spectromètre de masse triple quadripolaire (MS 6410-Agilent Technologies). La séparation a été effectuée avec une colonne DIONEX C18 (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) et une phase mobile constituée de 80% d'eau à pH 3 (ajusté avec de l'acide formique) et de 20% d'ACN à un débit de 0,7 ml min⁻¹.

Les analyses en mode SCAN, SIM-SCAN et SIM ont été développées en utilisant l'ionisation par Electrospray ESI en mode positif. L'azote gazeux de haute pureté a été utilisé comme gaz de collision et aussi en tant que gaz de nébulisation à 30 et 40 psi respectivement.

La température de la source a été maintenue à 350 °C. Les principaux paramètres sont représentés dans la figure II.5.

7.5. Chromatographie ionique

La concentration des ions inorganiques a été suivie par chromatographie ionique (Metrohm 930 IC Flex) équipée d'un détecteur conductimétrique. La séparation des cations a été réalisée par une colonne échangeuse de cations C6 (150 mm x 4 mm) Metrohm Metrosep alors que la séparation des anions a été réalisée par une colonne échangeuse d'anions Metrosep A supp 5 (150 mm x 4 mm). Les conditions de séparation sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.4. Paramètres d'analyse par chromatographie ionique

Ions	Cations (NH ₄ ⁺)	Anions (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻)
<i>colonne</i>	Metrosep C6 (150 mm x 4 mm)	Metrosep A supp 5 (150 mm x 4 mm)
<i>Phase mobile</i>	1,7 mM acide nitrique et 1,7 mM acide dipiclonique	5 mM NaOH et 0,3 mM Na ₂ CO ₃
<i>Débit (ml L⁻¹)</i>	0,9	0,8
<i>Température (°C)</i>	30	40

7.6. Analyse du carbone organique total (COT)

Le degré de minéralisation de la sulfaclozine a été déterminé par le suivi de la teneur en carbone organique total lors de la dégradation, effectuée à l'aide d'un analyseur de type Shimadzu TOC-L. De la même façon, la quantité de carbone organique totale présente dans la solution de substances humiques a été réalisée.

8. Détermination du pKa₂ du sulfaclozine

Afin de déterminer le pKa₂ de la sulfaclozine, différentes solutions de sulfaclozine à différents pH (ajustement du pH par HCl ou NaOH) ont été préparées, et la variation des absorbances de la sulfaclozine en fonction de la longueur d'onde a été tracée à différents pH pour la détermination de λ_{\max} des différentes formes de sulfaclozine. Ensuite, la courbe de variation de l'absorbance de la sulfaclozine, à λ_{\max} , en fonction du pH, a été tracée. Cette courbe représente un point d'inflexion correspondant au pKa₂ de la sulfaclozine.

9. Détermination de la constante de réaction entre les radicaux •OH et les composés organiques

La constante de vitesse de réaction entre les radicaux •OH et les composés organiques est décrite par une loi de cinétique d'ordre 2: ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en •OH; On peut donc écrire:

$$-(d[S])/dt = k_{(\bullet\text{OH},S)} [\bullet\text{OH}] [S] \quad (69)$$

avec $k_{(\bullet\text{OH},S)}$ la constante de réaction entre le substrat S et les radicaux •OH.

Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire et donc:

$$-(d[\bullet\text{OH}])/dt = 0 \quad (70)$$

Et la cinétique de la réaction est quasi de pseudo-premier ordre et on peut donc écrire:

$$-(d[S])/dt = k_{app} [S] \quad (71)$$

$$\ln (S_t/S_0) = -k_{app} \cdot t \quad (72)$$

avec $k_{app} = k_{(\bullet\text{OH},S)} [\bullet\text{OH}]$

Le suivi de la disparition du substrat S en fonction du temps nous permet d'estimer expérimentalement la constante apparente de la réaction du pseudo-premier ordre. La constante de vitesse de réaction entre les radicaux •OH et les composés organiques d'ordre 2 peut être déterminée par des cinétiques compétitives en mettant en compétition le substrat de constante $k_{(\bullet\text{OH},S)}$ à déterminer avec un composé de référence $k_{(\bullet\text{OH},R)}$ dont la constante

cinétique est connue [Oturán et al., 1999]. Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés S et R ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations suivantes:

$$-(d[S])/dt = k_{(\bullet\text{OH},\text{S})} [\bullet\text{OH}][\text{S}] \quad (73)$$

$$-(d[\text{R}])/dt = k_{(\bullet\text{OH},\text{R})} [\bullet\text{OH}][\text{R}]. \quad (74)$$

Et donc

$$\ln([S]_0/[S]_t) = k_{(\bullet\text{OH},\text{S})}/k_{(\bullet\text{OH},\text{R})} \times \ln([R]_0/[R]_t) \quad (75)$$

Ainsi le tracé de la pente du graphe $\ln([S]_0/[S]_t)$ en fonction de $\ln([R]_0/[R]_t)$ permet la détermination de $k_{(\bullet\text{OH},\text{S})}$.

10. Détermination de la constante de réaction entre les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et les composés organiques

La détermination de la constante de réaction entre $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et un substrat S ($k_{(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{S})}$) peut être également déterminée par une cinétique compétitive mais d'une manière plus complexe puisqu'il est possible de générer des radicaux $\bullet\text{OH}$ à partir des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ réagissant avec les molécules d'eau ou avec les ions OH^- présents dans le milieu selon les réactions suivantes:



Il est donc nécessaire d'utiliser deux composés de référence. Le premier (R_1) doit réagir uniquement avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ et va donc nous permettre de déterminer la concentration en radicaux $\bullet\text{OH}$ présents en solution. Dans notre cas $\text{R}_1 =$ nitrobenzène (NB); $k_{(\bullet\text{OH},\text{NB})} = 3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Buxton et al. 1988] et $k_{(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{NB})} < 10^{-6}$ [Zhang et al. 2015])

$$-(d[\text{R}_1])/dt = k_{(\bullet\text{OH},\text{R}_1)} [\bullet\text{OH}][\text{R}_1] \quad (76)$$

$$\ln([R_1]_0/[R_1]_t) = (k_{(\bullet\text{OH},\text{R}_1)} \times [\bullet\text{OH}]) \times t \quad (77)$$

et le second (R_2) doit être capable de réagir avec les deux radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et va nous servir pour la détermination de la concentration de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en solution. Dans notre cas $\text{R}_2 =$

acide bezoïque (AB); $k(\bullet\text{OH},\text{AB}) = 4.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Liang 2009] et $k(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{AB}) = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Neta et al. 1977]:

$$-\frac{d[\text{R}_2]}{dt} = k(\bullet\text{OH},\text{R}_2)[\bullet\text{OH}][\text{R}_2] + k(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{R}_2)[\text{SO}_4^{\bullet-}][\text{R}_2] \quad (78)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{R}_2]_0}{[\text{R}_2]_t}\right) = (k(\bullet\text{OH},\text{R}_2) \times [\bullet\text{OH}] + k(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{R}_2) \times [\text{SO}_4^{\bullet-}]) \times t \quad (79)$$

Il est important de noter que les concentrations des radicaux $\bullet\text{OH}$ et des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dans la solution sont maintenues à des valeurs quasi-stationnaires.

En appliquant les valeurs de $k(\bullet\text{OH},\text{S})$, $[\bullet\text{OH}]$ et $[\text{SO}_4^{\bullet-}]$ trouvées dans les équations suivantes (80) et (81), la constante de réaction entre $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et sulfaclozine sera alors déterminée par la pente de la droite représentant $\ln([\text{S}]_0/[\text{S}]_t)$ en fonction du temps (t).

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k(\bullet\text{OH},\text{S})[\bullet\text{OH}][\text{SCL}] + k(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{S})[\text{SO}_4^{\bullet-}][\text{S}] \quad (80)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{S}]_0}{[\text{S}]_t}\right) = (k(\bullet\text{OH},\text{S}) \times [\bullet\text{OH}] + k(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{S}) \times [\text{SO}_4^{\bullet-}]) \times t \quad (81)$$

Il est important de noter qu'il faut prendre la photolyse en considération, mais que dans notre cas la photolyse du substrat et des deux composés de référence est négligeable (<4%).

Références bibliographiques (chapitre II)

- Buxton, G. V., C. L. Greenstock, et al. (1988). "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution)." Journal of Physical and Chemical Reference Data **17**(2): 513-886.
- Herrmann, J.-M. (1999). "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants." Catalysis Today **53**(1): 115-129.
- Lair, A., C. Ferronato, et al. (2008). "Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **193**(2-3): 193-203.
- Liang, C. and H.-W. Su (2009). "Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate." Industrial & Engineering Chemistry Research **48**(11): 5558-5562.
- Neta, P., V. Madhavan, et al. (1977). "Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds." Journal of the American Chemical Society **99**(1): 163-164.
- Oturan, M. A., J.-J. Aaron, et al. (1999). "Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method†." Pesticide Science **55**(5): 558-562.
- Zhang, R. C., P. Z. Sun, et al. (2015). "Degradation of Pharmaceuticals and Metabolite in Synthetic Human Urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS." Environmental Science & Technology **49**(5): 3056-3066.

Chapitre III:
Résultats et discussions - Article 1

Chapitre III: Résultats et discussions:

Article 1: Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine.

(Published in Applied Catalysis B: Environmental)

Applied Catalysis B: Environmental 185 (2016) 88–99



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb



Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine



Liliane Ismail^{a,b,*}, Ahmad Rifai^b, Corinne Ferronato^a, Ludovic Fine^a, Farouk Jaber^{b,c}, Jean-Marc Chovelon^a

^a Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France

^b Conseil National de la Recherche Scientifique, Commission Libanaise de l'Energie atomique, Laboratoire d'Analyse des Polluants Organiques, B.P. 11-8281, Riad El Solh, 11072260 Beyrouth, Lebanon

^c Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (509), Faculté des sciences, Université libanaise, Hadath, Lebanon

Résumé du chapitre III

La sulfaclozine est un antibiotique appartenant à la famille des sulfonamides. Elle est très utilisée en médecine vétérinaire pour le traitement des volailles contre la coccidiose. La sulfaclozine, comme la plupart des antibiotiques n'est pas totalement métabolisée dans l'organisme et elle peut donc être excrétée quasi-intacte dans l'environnement. La persistance des antibiotiques dans l'eau montre que leur élimination est inefficace par les traitements conventionnels, ce qui à terme pourrait causer une résistance des bactéries contre les antibiotiques. Dans ce contexte, la nécessité d'envisager d'autres procédés plus efficaces pour l'élimination de ces micro-polluants organiques de l'eau comme les procédés d'oxydation avancée (POA) s'avère nécessaire. Parmi les POA, la photocatalyse par TiO_2 a déjà montré une grande efficacité pour l'élimination de la plupart des polluants organiques de l'eau.

Dans ce chapitre, la dégradation de la sulfaclozine a été étudiée dans le système UV/ TiO_2 à pH 7, et il a été montré, dans ces conditions, une faible adsorption de la sulfaclozine sur la surface de TiO_2 et une élimination totale de la molécule après 60 minutes d'irradiation.

Il est connu qu'au cours d'un procédé photocatalytique, plusieurs espèces réactives peuvent intervenir pour la dégradation du substrat comme les trous positifs de la bande de valence du semi-conducteur ou encore certains radicaux photogénérés en particulier les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$.

Pour déterminer l'intervention de ces espèces réactives au cours de la dégradation de la sulfaclozine, les inhibiteurs spécifiques suivants ont été utilisés:

- L'isopropanol pour inhiber les radicaux hydroxyles (inhibition obtenue de 60%)
- Le méthanol pour inhiber les trous et les radicaux hydroxyles (inhibition obtenue de 85%)
- L'iodure de potassium pour inhiber les trous, les radicaux hydroxyles ainsi que les électrons (inhibition obtenue de 95%)

Pour confirmer l'importance du rôle joué par les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ dans la dégradation photocatalytique de la sulfaclozine, la constante de vitesse de réaction entre la sulfaclozine et $\bullet\text{OH}$ a été déterminée et la valeur suivante, élevée, égale à $7,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été obtenue.

Des analyses par HPLC/DAD et LC-MS/MS ont été réalisées pour le suivi et l'identification des produits de dégradation. Douze produits ont été identifiés, et leur présence a été suivie en

présence et en absence de méthanol pour mieux comprendre les espèces réactives responsables de la formation de chacun de ces produits de dégradation.

Cette étude nous a permis de suggérer un mécanisme de dégradation pour la sulfaclozine faisant intervenir les trous du TiO_2 , les radicaux $\bullet\text{OH}$, les électrons et les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$.

En outre, le suivi de la minéralisation durant la dégradation photocatalytique de la sulfaclozine a montré la libération de la quasi-totalité des chlorures mais que même après 180 minutes d'irradiation, des atomes d'azote sous forme moléculaire, étaient toujours présents dans la molécule.

Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine.

Liliane Ismail^{a,b,}, Ahmad Rifai^b, Corinne Ferronato^a, Ludovic Fine^a, Farouk Jaber^{b,c}, Jean-Marc Chovelon^a*

^a *Université Lyon 1, UMR CNRS 5256, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France*

^b *Conseil National de la Recherche Scientifique, Commission Libanaise de l'Energie Atomique, Laboratoire d'Analyse des Polluants Organiques, B.P. 11-8281, Riad El Solh, 11072260 Beyrouth, Liban*

^c *Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (509), Faculté des sciences, Université libanaise, Hadath, Liban*

Corresponding author: Tel. : +33 [0] 4 72 43 26 38; fax: +33 [0] 4 72 44 53 99; e-mail: liliane-isma3il@hotmail.com; liliane.ismail@ircelyon.univ-lyon1.fr.

Abstract

The photocatalytic degradation of sulfaclozine on TiO₂ suspensions under UV light was investigated and a complete degradation of 88 μM of sulfaclozine was obtained after 60 minutes. The addition of isopropanol (500 mM), methanol (500 mM), and KI (10 mM) to the system inhibited the degradation of sulfaclozine c.a 60%, 85% and 95% respectively, which allowed us to conclude that •OH radicals, valence-band holes and electrons could intervene in the degradation of sulfaclozine.

The second order rate constant of the reaction between sulfaclozine and •OH radicals was determined by a competitive kinetics method and a value of (7.2×10⁹ M⁻¹ s⁻¹) was obtained.

HPLC/DAD and LC-MS/MS analysis were used to identify and follow the appearance and disappearance of sulfaclozine as well as its intermediates. Twelve main intermediates were identified from the photocatalytic degradation of sulfaclozine on TiO₂ suspensions. The comparison of the evolution of those intermediates with and without the addition of methanol

showed that the quantity of eight intermediates decreased in the presence of methanol, one intermediate was observed to show an increase, while three others maintained the same amount. These results helped us to propose a tentative mechanism of degradation including •OH radicals, holes, superoxide radicals and electrons attack. In addition, TOC monitoring and mineralization during the photocatalytic degradation of sulfaclozine showed the release of almost all chlorides and the existence of the nitrogen atoms in molecular form even after 180 minutes of irradiation.

Keywords: *sulfaclozine photocatalytic degradation; hydroxyl radicals; competitive kinetics; scavengers; LC-MS/MS.*

1-Introduction

Antibiotics are widely used in the treatment of human and animal bacterial infections [1, 2]. Unfortunately, many of them are not completely metabolized or eliminated in the body and it is estimated that between 30% and 90% [3] are excreted unchanged into the wastewater system. In addition, antibiotics which are biologically active will be poorly eliminated in conventional wastewater treatment plants and, will be so, directly discharged in water streams, and as a consequence antibiotics at a concentration ranging from ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ are usually detected in environmental waters [1, 4-12]. It is noteworthy here that, even at these low concentrations, antibiotics can cause considerable changes in the biosphere for their high biological activity [13], in addition to the increasing of the probability of bacterial resistance against antibiotics [14-16].

In this context, the use of a complementary treatment such as advanced oxidation processes (AOPs) to remove them from wastewater treatment plants could be an efficient solution.

These processes are based on the generation of reactive oxygen species (ROS) which cause the degradation of organic pollutants in water.

Among the different AOPs, heterogeneous photocatalysis using TiO_2 as catalyst has emerged as a promising process for eliminating antibiotics from water [17, 18]. It is based on the generation of (e^-/h^+) pair leading to the formation of reactive species, such as hydroxyl radicals and superoxide radical anions, when illuminated with photons whose energy is equal or greater than their band-gap energy [19-21].

The intervention of ROS leading to the initial photoreaction process is not the same in all studies, since the oxidation can proceed through different mechanisms; mainly via •OH

radicals mediated pathway and / or by direct electron transfer between the pollutant and the positive holes [19, 21, 22] .

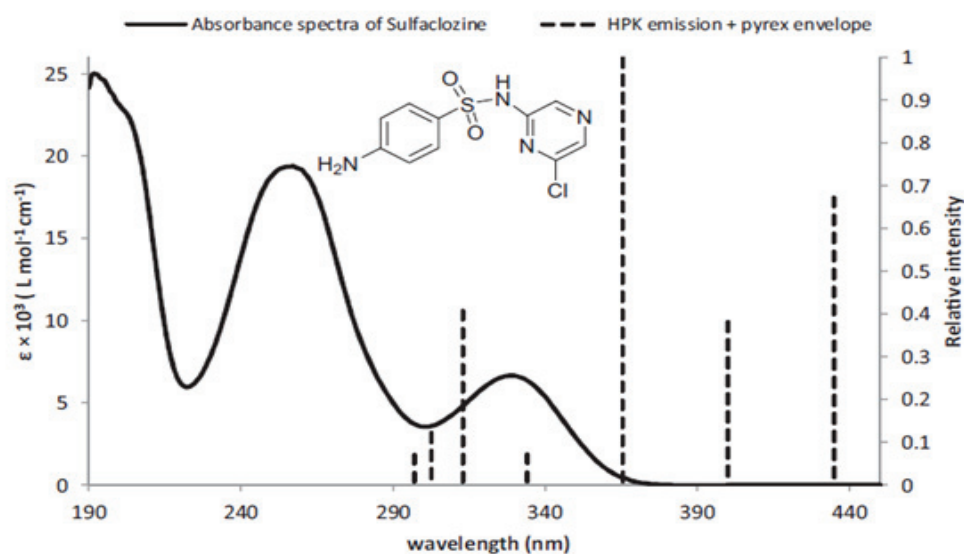
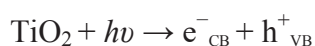


Fig.1. organic structure of sulfaclozine, its absorption spectra at pH=7.0 and the emission spectra of the HPK lamp.

To point out the involvement of ROS, scavengers such as alcohols were used for $\bullet\text{OH}$ radicals and / or holes [23-26], whereas iodide for holes, $\bullet\text{OH}$ radicals and electrons [23, 24, 26, 27]. In the latter case, the following reactions would take place [24, 27].



During photocatalytic degradation of pharmaceutical compounds, intermediate compounds are formed. These compounds might show more toxic effects than the parent compound. Thus, the determination of the extent of mineralization, the identification of photoproducts and the knowledge of the photodegradation pathways and kinetics are essential to predict the behavior and the environmental impact of these pollutants in natural water.

Sulfaclozine (figure 1), also known as sulfachloropyrazine, is an oral broad-spectrum sulfonamide antibiotic intended for treatment of various poultry diseases (particularly coccidiosis, fowl typhoid and fowl cholera). Sulfaclozine replace para-aminobenzoic acid (PABA) in the metabolism of protozoa and inhibit their synthesis of folic acid [28].

Moreover, it has been recently found that sulfaclozine is effective against murine toxoplasmosis [29].

This antibiotic when used in veterinary treatments is weakly absorbed from the gastrointestinal tract of animals [28] and thus, it can be excreted intact.

The use of sulfaclozine in animal husbandry can cause its discharge into water cycle through liquid manure or through terrestrial run-off after application of manure. Also, sulfaclozine can reach wastewaters via industrial effluents.

In addition to the toxic effects caused by the accumulation of sulfaclozine in the body, the possibility of developing resistance genes against sulfaclozine is considered to be an emerging threat for the efficiency of such a new promising treatment against toxoplasmosis. Thus, the removal of sulfaclozine from water is important to prevent its toxicity and to ensure its efficiency.

Recently it was found that the application of various AOPs for the elimination of sulfonamides from water such as ultrasound/ozonation process for the elimination of sulfamethoxazole [30], electro-Fenton process for the elimination of sulfachloropyridazine [31], and photolysis for the elimination of sulfapyridine [32], was efficient to remove these compounds. However the determination of the reactive species involved in the degradation process was not studied in detail. So it would be interesting in this study to investigate the photocatalytic degradation of sulfaclozine using TiO_2 as a catalyst and to highlight the role of the different reactive species involved in sulfaclozine photocatalytic degradation.

Thus, the objectives of this study were (a) the evaluation of kinetics aspects of the process (photolysis, adsorption, photocatalysis), (b) the assessment of the intervention of active species by the use of isopropanol, methanol and KI as specific scavengers, (c) the determination of the second-order rate constant of reaction between sulfaclozine and $\bullet\text{OH}$ radicals, and (d) the identification of the reaction intermediates as well as their kinetic evolution profiles, with and without methanol, during the process of sulfaclozine photodegradation to understand the mechanistic details of the photodegradation in the UV/ TiO_2 process.

2- Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

Sulfaclozine sodium (99% purity) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Titanium dioxide AEROXIDE TiO₂ P25 was provided by Evonik Degussa (Frankfurt, Germany) with a specific BET area of 50 m² g⁻¹ and a mean particle size of 30 nm and crystal distribution of c.a 80% anatase and 20% rutile (properties were given for the suppliers). Polyvinylidene fluoride PVDF filters (0.45 μm) were purchased from Millipore. Acetonitrile, methanol, isopropanol (LC-MS/MS grade), potassium iodide, benzoic acid, sulfuric acid, formic acid, iron (II) sulfate, H₂O₂, NaOH, HCl and perchloric acid were purchased from Sigma-Aldrich. Other reagents were at least of analytical grade.

Ultra pure water was obtained from Thermo scientific (easy pure II) water purification system.

2.2. Photocatalytic procedure

The adsorption and illumination of sulfaclozine was carried out in an open Pyrex glass reactor (cut-off at 295 nm, 4 cm diameter, 9 cm height) with a double walled cooling water jacket to keep the temperature of solutions constant throughout the experiments (20 °C). The reactor is equipped with a magnetic stirring bar (figure 2).

The light source was a HPK 125 W Philips mercury lamp with main emission wavelength at 365 nm, cooled with a water circulation. The radiant flux entering the irradiation cell was measured by a VLX-3W radiometer with CX-365 detector (UV-A) and a value of 4 mW cm⁻² was found at the walls of the reactor. Prior to illumination, an aqueous solution of 25 mL of sulfaclozine $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ (88 μmol L⁻¹) with 2.5 g L⁻¹ TiO₂ suspensions was magnetically stirred in the dark for 20 min to reach the adsorption-desorption equilibrium. Then the UV light was turned on for the photocatalytic degradation experiments. One first sample was taken out at the end of the dark adsorption period just before turning on the irradiation, in order to determine the bulk sulfaclozine concentration. This value was taken as the initial concentration for the photocatalytic experiment, denoted hereafter as C_{eq} . During irradiation, samples were with-drawn regularly from the reactor and filtered immediately through 0.45 μm PVDF membrane filters to remove TiO₂ particles.

It should be noted that most of the measurements were repeated up to 3 times and the error for those repeated was less than 5%.

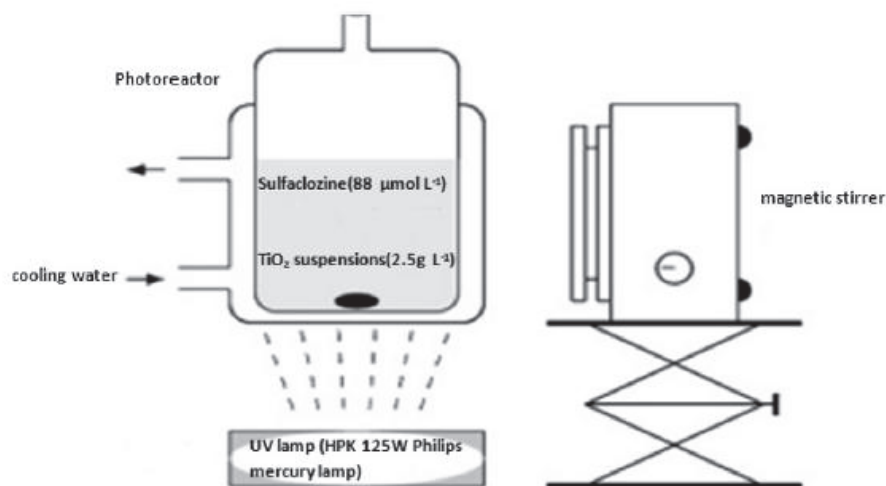


Fig.2. Scheme of experimental setup.

2.3. Analytical procedures

2.3.1. HPLC-DAD

A Shimadzu HPLC (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipped with a photodiode array detector was used to monitor the concentration of the parent molecule. A 20 μL of filtered irradiated samples was directly injected. Analytical separation was performed using a DIONEX C18 column (250 mm × 4.6 mm, particle size 5 μm) with mobile phase 80% water at pH=3.0 (adjusted with formic acid) and 20% ACN at flow rate of 0.8 mL min⁻¹. The detection wavelength was 271 nm, corresponding to λ_{max} of sulfaclozine at pH=3.0.

2.3.2. LC-MS/MS

The identification of degradation intermediates of sulfaclozine and their evolution were carried out by using LC-MS/MS. The LC system was interfaced to an Agilent 6410 triple quadrupole mass spectrometer (Agilent technologies, USA) via electrospray ionization (ESI) source and it was operated in positive mode using high purity nitrogen gas as a collision gas and also as nebulization gas at 30 and 40 psi respectively. The source temperature was maintained at 350°C and the separation was carried out on a DIONEX C18 column (250 mm × 4.6 mm, particle size 5 μm) with mobile phase 80 % water at pH=3.0 (adjusted with formic acid) and 20 % ACN at flow rate of 0.7 mL min⁻¹.

Furthermore, the appearance and disappearance of different intermediates was analyzed by LC-MS/MS in SIM mode. For that, aliquots were taken at regular time intervals during irradiation and after filtration to separate the TiO₂ particles.

2.3.3. Ionic chromatography

A Metrohm 930 IC Flex (Metrohm, Herisau, Switzerland) equipped with chemical suppression and a conductimeter detector was used. For cations, the analysis was performed by using a Metrohm Metrosep C6 column (150 mm x 4mm) at 30°C with a mobile phase made up of 1.7 mM nitric acid and 1.7 mM dipicolinic acid as eluent at a flow rate of 0.9 mL min⁻¹. The analysis of anions was performed by using a Metrosep A supp 5 column (150 mm x 4 mm) at 40°C with 5 mM Na₂CO₃ and 0.3 mM NaOH as eluent at a flow of 0.8 mL min⁻¹.

2.3.4. Total Organic Carbon analysis

TOC-L Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japan) was used for the determination of the extent of mineralization during photocatalysis of sulfaclozine. TOC measurements were carried out on filtered irradiated samples of sulfaclozine (25 mg L⁻¹) and calibration was achieved with potassium hydrogen phthalate standard.

2.4. Determination of pK_{a2} of sulfaclozine

Absorption spectra of sulfaclozine at different pHs were plotted using Agilent 8453 UV-Visible Spectrophotometer (Agilent technologies, USA). The pH of the solutions was adjusted by adding NaOH or HCl and absorption spectra were immediately carried out to prevent any hydrolysis reactions. Differences in absorbance at a single wavelength were plotted as a function of pH and pK_{a2} of sulfaclozine was deduced from the inflection point.

2.5. Determination of second-order rate constant of sulfaclozine reacting with •OH radicals

The second-order rate constant of •OH radicals and sulfaclozine reaction was determined by using Fenton's reagent to generate •OH radicals. Benzoic acid, for which its rate constant with •OH is known ($k_{\bullet\text{OH},\text{BA}} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [33], was used as reference compound in this study. The initial solution contained 88 μM benzoic acid, 88 μM sulfaclozine, 0.2 mM Fe²⁺ and 0.5 mM H₂O₂ at pH=3.5 (adjusted by sulfuric acid) at room temperature (20 °C). The reactor was wrapped in aluminum foil to exclude light and prevent photo-Fenton chemistry. Samples (0.5 mL) were withdrawn at predetermined intervals, and the reactions were

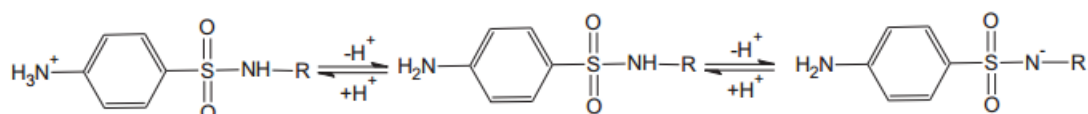
quenched with an equivalent volume of methanol. Then, samples were analyzed via HPLC-DAD to determine the concentrations of sulfaclozine and benzoic acid.

3-Results and discussion

3.1 Preliminary experiments

3.1.1. Determination of pK_{a2} of sulfaclozine

Sulfonamides generally have two acid-base dissociation equilibrium:



pK_{a1} is almost the same for all this kind of sulfonamides (≈ 2) because, at low pH, the protonation takes place on NH_2 group of the aniline ring common for this class of sulfonamides, while the second protolytic dissociation (pK_{a2}) takes place on $\text{SO}_2\text{-NH-R}$ group which varies from a sulfonamide to another depending on the substituent of each sulfonamide [34-36]. To determine the pK_{a2} of sulfaclozine, the absorbance values at 271 nm were plotted as a function of pH (figure 3a). The pK_{a2} obtained from the inflection point was 5.5 (figure 3b).

3.1.2. Effect of pH on the hydrolysis of sulfaclozine

Experiments showed that the pH has an effect on the hydrolysis of sulfaclozine in water (C_0 of 25 mg L^{-1}): At $\text{pH}=7.0$ and $\text{pH}=11.0$ no hydrolysis of sulfaclozine was observed, while at acidic pH, a noticeable decay of sulfaclozine due to hydrolysis occurred. For example, at $\text{pH}=5.0$ and $\text{pH} = 3.0$ a decrease of 19% and 28%, respectively, of an initial concentration of sulfaclozine was observed after 60 min (temperature = $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

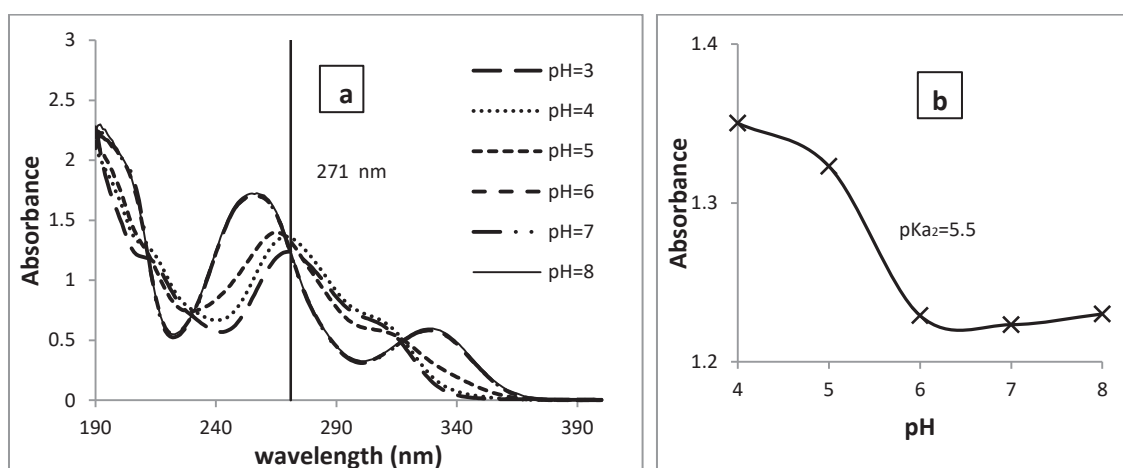


Fig.3. (a) Absorption spectra of 25 mg L⁻¹ sulfaclozine at selected pH values, the absorption spectrum overlaps at pH > 6, (b) Absorbance values of sulfaclozine at 271 nm plotted as a function of pH.

3.2. Photolysis, adsorption and photocatalysis of sulfaclozine

Figure 4 shows the behavior of sulfaclozine towards three different processes at an initial pH of 7:

(1) Photolysis: the photodegradation of 25 mg L⁻¹ of sulfaclozine, with UV-light and without any catalyst, was evaluated: the initial concentration of sulfaclozine decreased slightly (1% in 60 min). Since the photolysis is based on the degradation of organic compounds by direct absorption of photons, the weak photolysis of sulfaclozine can be attributed i/ to a low overlapping between sulfaclozine UV-Vis absorbance spectrum and the filtered HPK lamp emission spectrum (figure 1) and ii/ to a low quantum yield of degradation. Thus, we can conclude that, under these experimental conditions, photodegradation would not compete with photocatalysis.

(2) Adsorption: A solution of 25 mg L⁻¹ of sulfaclozine was stirred in the dark with TiO₂ suspensions (2.5 g L⁻¹). After 20 min of continuous stirring, a slight decrease of sulfaclozine concentration (3%) due to the adsorption was observed which remained steady after that, corresponding to an adsorption-desorption equilibrium. The adsorption of sulfaclozine on TiO₂ surface depends on pH since the TiO₂ surface is positively charged when pH < p*H*_{pzc} :
$$\text{Ti-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiOH}_2^+$$
;
and negatively charged when pH > p*H*_{pzc} : $\text{Ti-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

As a consequence, at pH=7.0, a weak adsorption was observed, since both TiO₂ (pH > p*H*_{pzc}) and sulfaclozine (pH > p*K*_{a2}) are rather negatively charged, provoking electrostatic repulsion between them (p*H*_{pzc} = 6.3 and p*K*_{a2} = 5.5).

(3) Photocatalysis: the degradation of 25 mg L⁻¹ of sulfaclozine on TiO₂ (2.5 g L⁻¹) suspensions under UV-light was followed and a complete disappearance of sulfaclozine was reached after 60 min. The noticeable photocatalytic degradation of sulfaclozine was most likely due to the mediation of TiO₂ and to the formation of ROS, such as hydroxyl radical (•OH) and / or positive valence band holes.

The photocatalytic degradation of sulfaclozine can be, in a first approach, described by a pseudo-first-order kinetic model [37, 38]. In the inset of figure 4 the logarithm of the ratio of

the concentration after sorption-desorption equilibrium (C_{eq}) to the concentration (C) at a given time

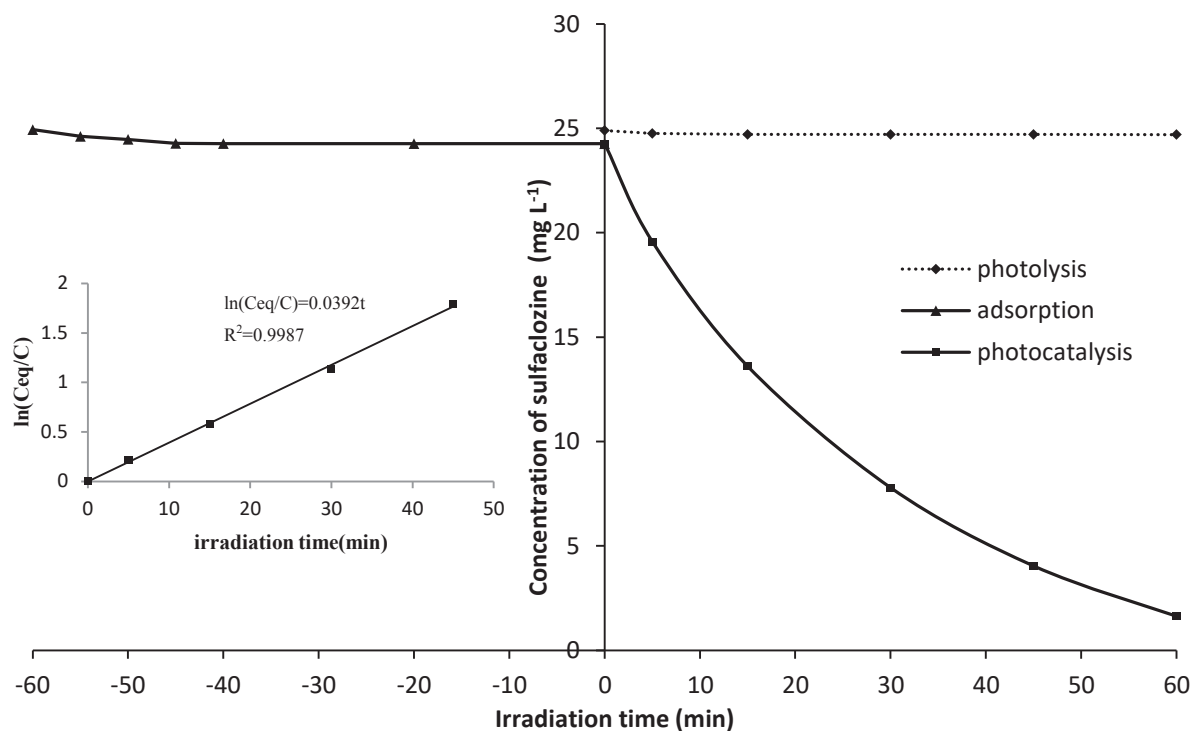


Fig.4. Photolysis, adsorption, photocatalysis, of sulfaclozine (25 mg L^{-1}) at $\text{pH}=7.0$. Inset: The linear transformation of $\ln (C_{eq}/C) =f(t)$ for the photocatalytic transformation of sulfaclozine.

versus time (t) is plotted and the rate-constant of sulfaclozine photodegradation was determined to be equal to 0.039 min^{-1} .

3.3. Determination of the different reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine

During photocatalytic degradation reaction, oxidation process is triggered by the generation of photoelectrons and photoholes. In addition to a direct oxidation of pollutant molecules by positive valence band holes, an oxidation via ROS ($\bullet\text{OH}$; $\bullet\text{O}_2$; $\bullet\text{HO}_2$ and H_2O_2) can also take place.

In order to assess the contribution of $\bullet\text{OH}$ radicals, photoholes and electrons in the photocatalytic degradation, specific scavengers were used such as isopropanol, methanol and KI.

3.3.1. Effect of methanol

Methanol is used as a scavenger for both holes and $\bullet\text{OH}$ radicals [39-41] ($k_{\text{MeOH},\bullet\text{OH}} = 9.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [23]. The effect of different concentrations of methanol on the photocatalytic degradation of sulfaclozine is shown in Figure 5.

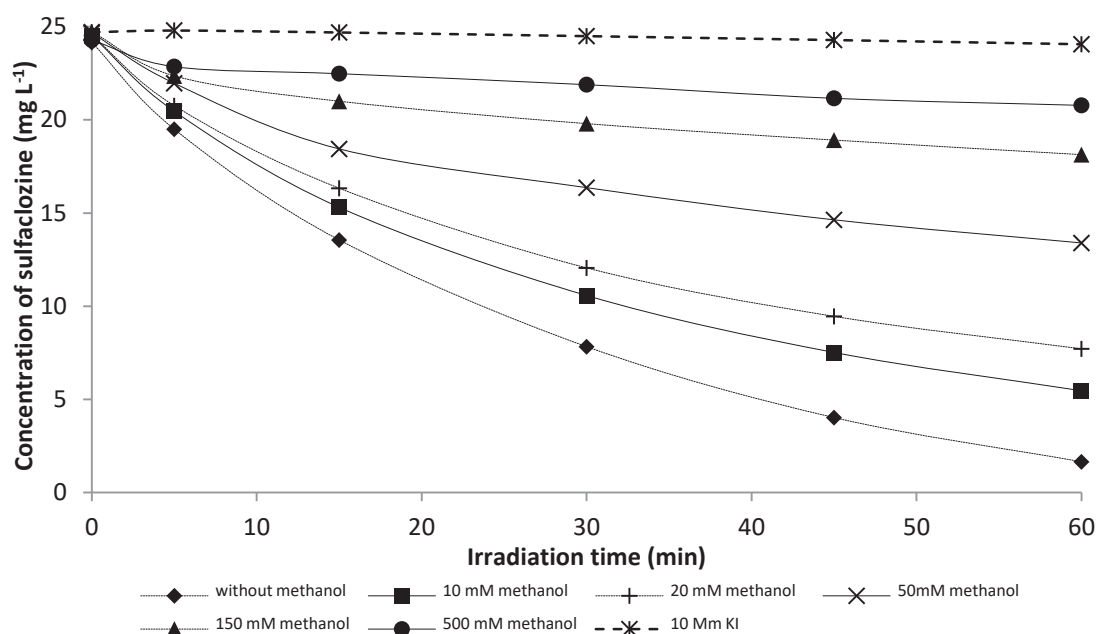


Fig.5. Effect of KI and methanol concentration on the inhibition of photocatalytic degradation of sulfaclozine.

An increasing concentration of methanol leads to an increase in the inhibition percentage of the degradation of sulfaclozine to reach 85 % after 45 min of irradiation when $[\text{MeOH}] = 500 \text{ mM}$. This result suggested that valance-band holes and $\bullet\text{OH}$ radicals are highly involved in the degradation of sulfaclozine. For a better comprehension, other experiments using isopropanol were carried out.

3.3.2. Effect of isopropanol

Isopropanol has a higher reaction rate with $\bullet\text{OH}$ radicals than methanol ($k_{\text{i-PrOH},\bullet\text{OH}} = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [42] and is well used as $\bullet\text{OH}$ radicals scavenger. It is widely used in photocatalysis to discriminate the direct oxidation of substrates by holes or by $\bullet\text{OH}$ radicals [42-44].

The effect of different concentrations of isopropanol is showed in figure 6: It was found that an increasing concentration of isopropanol leads to an increase in the inhibition of percentage degradation of sulfaclozine to reach 60% after 45 min of irradiation when $[\text{isopropanol}] = 500 \text{ mM}$.

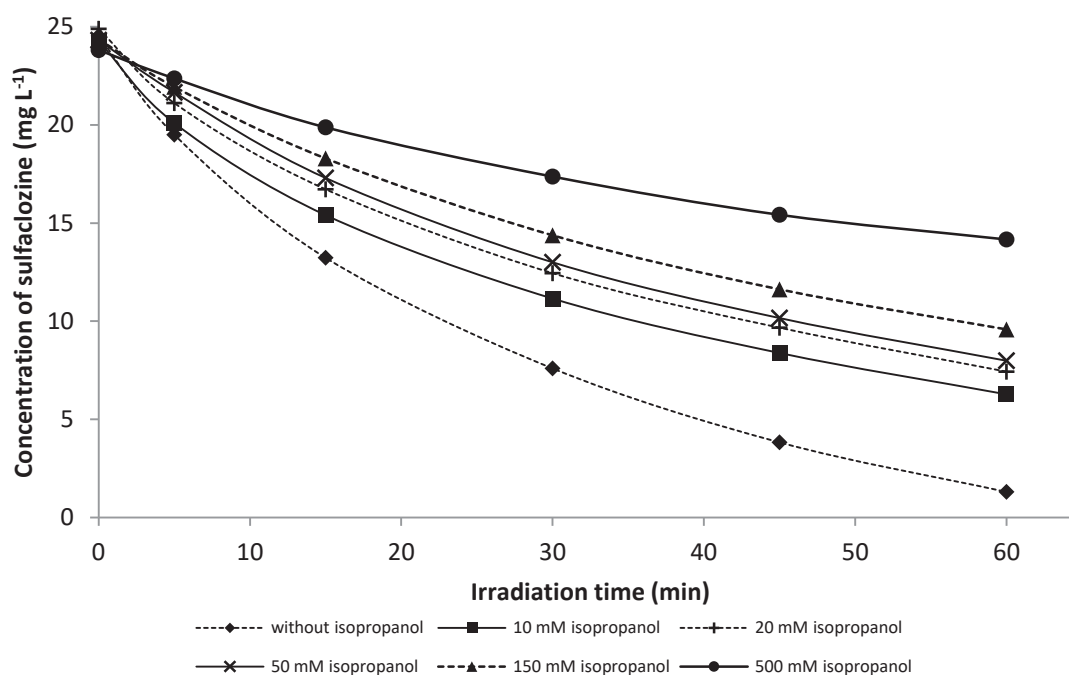


Fig.6. Effect of isopropanol concentration on the inhibition of photocatalytic degradation of sulfaclozine (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L⁻¹, TiO₂ dose = 2.5 g L⁻¹, initial pH=7).

The lower inhibition percentage obtained with isopropanol with respect to methanol could confirm the intervention of valence-band holes in the mechanism of degradation of sulfaclozine in addition to •OH radicals.

3.3.3. Effect of KI:

Iodide ion can be used to evaluate the contribution of •OH radicals, photogenerated holes and electrons in the degradation. Therefore, experiments with KI (10 mM) to study its effect on the degradation of sulfaclozine were performed and an inhibition of 95% of the photocatalytic degradation was observed (figure 5). The percentage of degradation with KI was higher than that obtained with methanol leading to the conclusion that electrons could also be involved in the mechanism of degradation of sulfaclozine.

To better understand the role of •OH radicals in the degradation of sulfaclozine, the second order rate constant of reaction between sulfaclozine and •OH radicals was determined to confirm this result.

3.4. Determination of the second-order rate constant of reaction between sulfaclozine and •OH radicals

Kinetically, the reaction between •OH radicals and organic substrates (S) follows a second order: first order with respect to the concentration of organic compound and first order with respect to the concentration of •OH radicals. The rate of disappearance of an organic substrate S can be then expressed:

- $(d[S])/dt = k_{\bullet\text{OH},S} [\bullet\text{OH}] [S]$ where $k_{\bullet\text{OH},S}$ is the rate constant for the reaction between S and •OH):

The reaction which generates hydroxyl radicals is the limiting step in the oxidation of most organic compounds, since this reaction is relatively slow compared to the consumption of •OH radicals by organic compounds, intermediates and by photoproducts formed. Since •OH radicals are slowly generated and quickly consumed (10^7 - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), their concentration is maintained almost the same in the solution (steady state) and the rate of the reaction can be described by an apparent kinetic law of order 1 with respect to the concentration of organic compounds:

$$- (d[\bullet\text{OH}])/dt = 0$$

$$- (d[S])/dt = k_{app}[S]$$

We can write:

$$\ln (S_t/S_0) = - k_{app} \cdot t$$

$$\text{With } k_{app} = k_{\bullet\text{OH},S} [\bullet\text{OH}]$$

Monitoring the disappearance of the substrate S as a function of time, allows estimating experimentally the apparent constant rate of the reaction of pseudo-first order. The absolute rate constant of the reaction between •OH radicals and organic substrate of order 2 can be then determined by the method of competitive kinetics, by setting competition constant k_s of the substrate S to be determined with a reference R compound whose kinetic constant is known [34, 45]. Therefore, the variations in concentrations over time are given by:

$$- (d[S])/dt = k_{\bullet\text{OH},S} [\bullet\text{OH}][S]$$

$$- (d[R])/dt = k_{\bullet\text{OH},R} [\bullet\text{OH}][R]$$

$$\text{and } \ln([S]_0/[S]_t) = k_{\bullet\text{OH},S}/k_{\bullet\text{OH},R} \times \ln([R]_0/[R]_t)$$

This method was used in our study and the second order reaction of sulfaclozine (SCL) reacting with $\bullet\text{OH}$ was quantified using Fenton's reagent as $\bullet\text{OH}$ generator and benzoic acid (BA) as a reference compound ($k_{\bullet\text{OH},\text{BA}} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

$$\ln([\text{SCL}]_0/[\text{SCL}]_t) = k_{(\bullet\text{OH},\text{SCL})}/k_{(\bullet\text{OH},\text{BA})} \times \ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$$

The reaction rate constant was then calculated by plotting $\ln([\text{SCL}]_0/[\text{SCL}]_t)$ vs $\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t)$ (figure 7) and a calculated $k_{\bullet\text{OH},\text{SCL}}$ value of $7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was found. This high value for the second-order kinetic rate constant confirms that $\bullet\text{OH}$ is the primary reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine on TiO_2 suspensions.

Interestingly, this value is very close to that reported for the hydroxylation of other sulfonamide antibiotics ($5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for sulfamethazine, $3.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for sulfamerazine, $3.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for sulfadiazine, $4.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for sulfachlororopyridazine and $6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for sulfadimethoxine) [34], since the hydroxylation took place on the aniline ring (see mechanism), common for these sulfonamides.

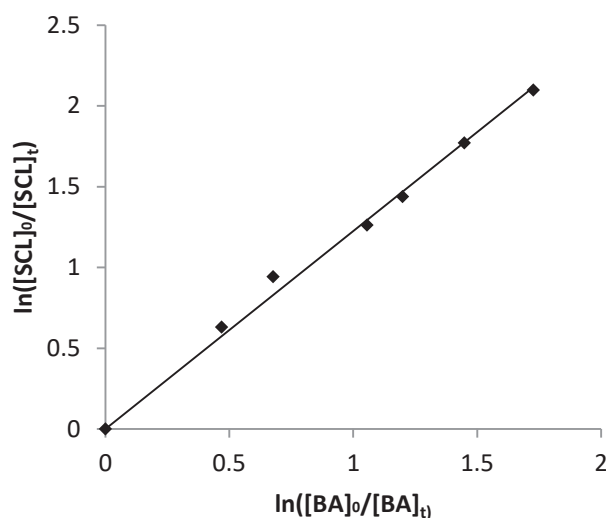


Fig.7. Determination of the second-order constant rate of sulfaclozine reacting with $\bullet\text{OH}$ radicals.

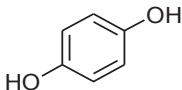
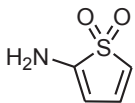
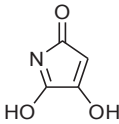
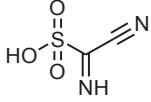
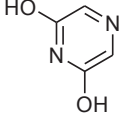
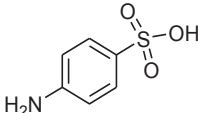
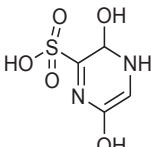
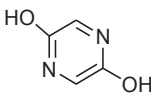
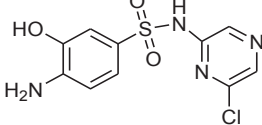
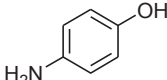
3.5. Intermediates identification and proposition for a mechanism of degradation

3.5.1. Identification of organic by-products structures

In order to determine the structure of intermediates of sulfaclozine (MW 284 amu), a mixture of solutions collected at 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes of degradation was analyzed. The characterization of intermediates was performed on LC-Triple Quadrupole using three

different analysis modes: SIM-SCAN, neutral loss and identification of the precursor ion. The second and the third modes helped in the identification of transitions which facilitates the proposition of intermediate structures. Due to the lack and / or the weakness of the response in ESI-negative ionization mode, only the ESI positive ionization mode was used. In addition, the number of chlorine and nitrogen atoms remaining in each photoproduct structure was easily determined on the basis of isotopic distributions and the nitrogen rule [46, 47].

Table 1: Pseudo-molecular ions (MH^+), retention time, main MS/MS transitions recorded in LC-ESI(+)-MS/MS and chemical structure for by-products of sulfaclozine.

N°	[M+H] ⁺	Retention time (minutes)	Positive fragments	Proposed structure
1	111	3.6	91, 82, 76	
2	132	3.65	114, 104	
3	114	3.75	96, 72	
4	135	3.9	89, 75, 62	
5	113	3.95	70, 63	
6	174	4.35	156, 133, 107, 100, 92	
7	195	4.35	150, 117, 108	
8	113	4.55	72, 63	
9	301	5.2	246, 237, 195, 172, 130, 108	
10	110	5.2	93, 69	

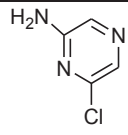
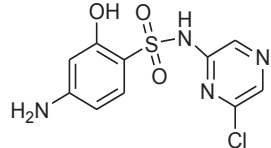
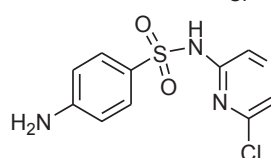
11	130	6.15	103, 89, 61	
12	301	11.4	172, 130, 124, 108	
13	285 (sulfaclozine)	14.9	156, 130, 108, 92	

Table 1 presents the pseudo molecular ions, retention time, positive fragments and the structure proposed for the 12 main intermediates tentatively identified under these conditions. Their molecular weights (*MW*s) were readily determined by the presence of two peaks separated by 22 amu, corresponding to the protonated molecule MH^+ and an adduct of sodium cations $[M+Na]^+$. Some fragmentation mechanisms were described in the part 3.5.4.

3.5.2. Kinetic study

A kinetic study carried out during the course of the degradation was followed to better understand the mechanism of the degradation. Figure 8 (a, c, e and g) shows the abundances of intermediates estimated by integrating their chromatographic peaks on the total ion current (TIC) by using an arbitrary unit. An accurate quantification of intermediates was not possible considering the absence of standards. The abundance of sulfaclozine was not plotted in the figure because it was out of scale. Furthermore, less than 10% of the initial quantity of sulfaclozine was detected after 60 minutes of irradiation.

Among the 12 detected photoproducts, the compounds 1, 2, 3, 5 and 8 can be considered as second generation intermediates since they are not formed as soon as the irradiation starts, but their intensity increases while the intensity of the compounds 10, 6, 7 and 11, respectively, decreases.

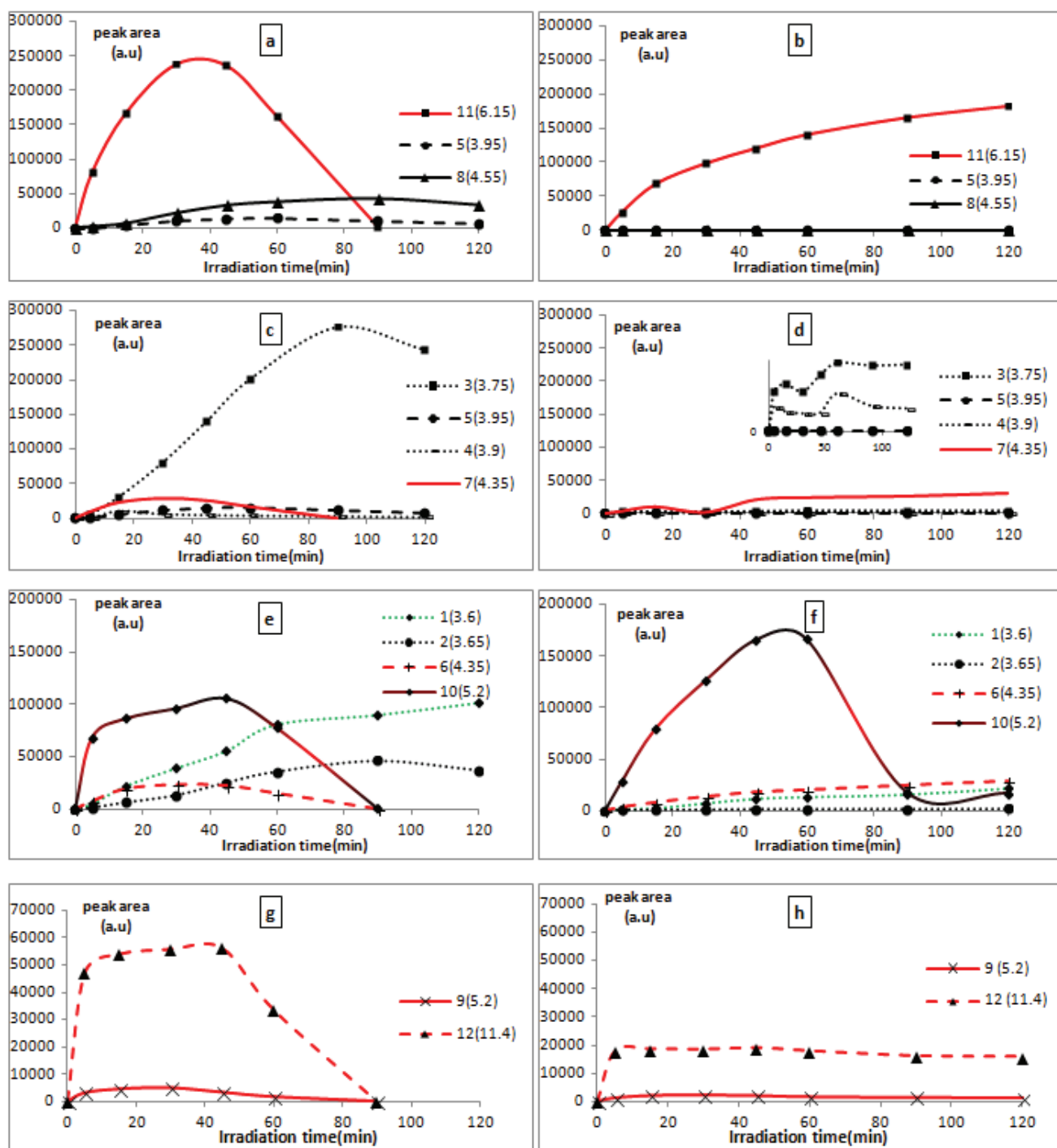


Fig.8. Evolution of main photoproducts in the absence (a, c, e, g) and in the presence of methanol 150mM (b, d, f, h) versus irradiation time (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L^{-1} , TiO_2 dose = 2.5 g L^{-1} , initial pH=7).

3.5.3. Comparison of the evolution of by-products with and without methanol

In order to confirm the contribution of different reactive species in the photocatalytic degradation of sulfaclozine, the evolution of intermediates after addition of 150 mM of methanol was plotted figure 8 (b, d, f and h). From this figure we can conclude that the same intermediates were obtained with and without methanol but with different quantities.

For example figure 8 shows that the abundance of products 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 and 12 were lower in presence of methanol which confirms that the mechanism of degradation of sulfaclozine implies holes and / or $\bullet\text{OH}$ radicals. On the other hand, for products 6, 7 and 11, the same abundances with and without methanol were obtained and the formation of product 10 was even enhanced after the addition of methanol. Hence, their formation would not necessary involve holes or $\bullet\text{OH}$ radicals and other reactive species have to be proposed. For example for products 6 and 11 it was suggested by Hu et al. for the degradation of sulfamethoxazole a redox reaction involving electrons [17] as well as by Calza et al. for other sulfonamides [48]. On the other hand, since the conduction band electrons can react with oxygen adsorbed on TiO_2 to lead to the formation of $\text{O}_2^{\bullet-}$, we can assume that this latter species could also be involved in the sulfaclozine degradation to obtain the products 6 and 10. Recently, S. Ding et al. [12] have shown that $\text{O}_2^{\bullet-}$ could be responsible of the mineralization of sulfamethoxazole by attacking on the sulfone moiety which causes, the cleavage of the S-N bond. In addition, M. Diaz et al. [49] used sulpham drugs for scavenging photogenerated singlet molecular oxygen and superoxide radical anion.

All these results could explain why we did not observe 100% of inhibition in presence of a high amount of methanol.

Furthermore, it seems that the degradation of products 6, 7, 9, 11 and 12 needs the intervention of holes and / or $\bullet\text{OH}$ radicals since these compounds are no longer degraded.

3.5.4. Proposition of degradation mechanism

Compounds 9 and 12 have molecular weight (MW) equal to 300 amu. Their structure came from hydroxylation of sulfaclozine on aniline ring, noting that many publications stated the hydroxylation is the first stage in photodegradation of organic compounds [31, 43, 50]. A. Dirany et al. [31] found in their study a degradation product for sulfachloropyridazine with the same MW 300 and explained the structure by the addition of $\bullet\text{OH}$ on the aniline ring, as

well as the proposition of Fabianska et al. [51], Guo et al. [30], Kin et al. [52] for sulfonamides degradation.

The structure of compound 11 came from oxido/reductive attack of S-N bond with the breaking of the molecule. This compound with a *MW* of 129 amu is 6-chloropyrazin-2-amine [48]. 11H^+ gives by dissociation the ions with *m/z* 103, 89 and 61. These ions were explained by losing HCN, CHCNH_2 , and $(\text{H}_2\text{N})(\text{CN})\text{CNH}$, and from the pseudo-molecular ion, respectively.

Compound 6 (*MW* 173 amu) is the structure of the sulfanilic acid [51, 53]. This compound could come either from the hydroxylation of the second part of the molecule formed with the compound 11 or from an attack of $\text{O}_2\cdot^-$ on the sulfone derivative [12]. By MS/MS, 6H^+ eliminates water molecule and CHCNH_2 to obtain the ions with *m/z* 156 and 133, respectively. The second elimination is followed by the loss of 26 amu as CHCH for observing the ion *m/z* 107.

Compound 10 (*MW* 109 amu) could be obtained from compound 6 by an attack of $\text{O}_2\cdot^-$ on the sulfone derivative [12] or from the elimination of SO_2 provoked by a h^+ attack [54] or from the hydroxylation of the aniline ring in sulfaclozine [31]. This interpretation emerged from the minor augmentation of the kinetic curve of the compound 10 in the same time of the disappearance of compound 6 (figure 8). Fabianska et al. obtained the same product from the electrochemical degradation of sulfonamides [51]. The structure proposed was explained by the fragments obtained by MS/MS which 10H^+ with *m/z* 110 eliminates NH_3 (17 amu) and CHCNH_2 (41 amu) for giving the ions with *m/z* 93 and 69, respectively.

The second part of sulfaclozine obtained from the formation of compound 10 was the radical N-(6-chloropyrazin-2-yl) sulfonamide. This structure realized 1,3-rearrangement [55, 56] followed by the hydroxylation and the elimination of NH_3 by the addition of two hydrogen radicals. These steps are followed by replacing the chlorine atom by radical hydroxyl and the addition of water molecule whose addition is familiar in photochemistry [57] to obtain the structure of the compound 7. The mechanism of the formation of compound 7 was presented in figure 9. The position of water molecule addition was explicated by transition. The 7H^+ with *m/z* 195 eliminated NHCHOH and 1,2-dihydroazete-2,3-diol to obtain the ions fragments with *m/z* 150 and 108, respectively.

The compound 5 was obtained from replacing chlorine and NH₂ by bi-hydroxyl radical in the structure of compound 11. By MSMS, 5H⁺ loses 43 a.m.u (HOCN) for giving the ion with m/z 70. Compound 8 has the same MW 112 as compound 5 but the difference relies on the position of the two hydroxyls. In 5, a *meta*-position is assumed while in 8 it would rather be at *para*-position since, by MSMS, only the structure of 8H⁺ could eliminate the OHCCH (42 amu) to give the ion with m/z 72.

The elimination of SO₂ followed by the addition of hydrogen radical on the structure of compound 7 leads to the production of a radical molecule. By opening the cycle, cyclic structure was formed by dihydrogen molecule elimination at 6 centers in the structure. These steps were followed by the tautomerisation of hydroxyl to ketone form and elimination of NH₂ radical to obtain the structure of the compound 3. The ion fragments shown in MS/MS were explained by the elimination of water molecule and HOCCH from the pseudo molecular ion 3H⁺, respectively. The proposed mechanism for the formation of compounds 3, 4, 7 and 10 were presented in figure 9.

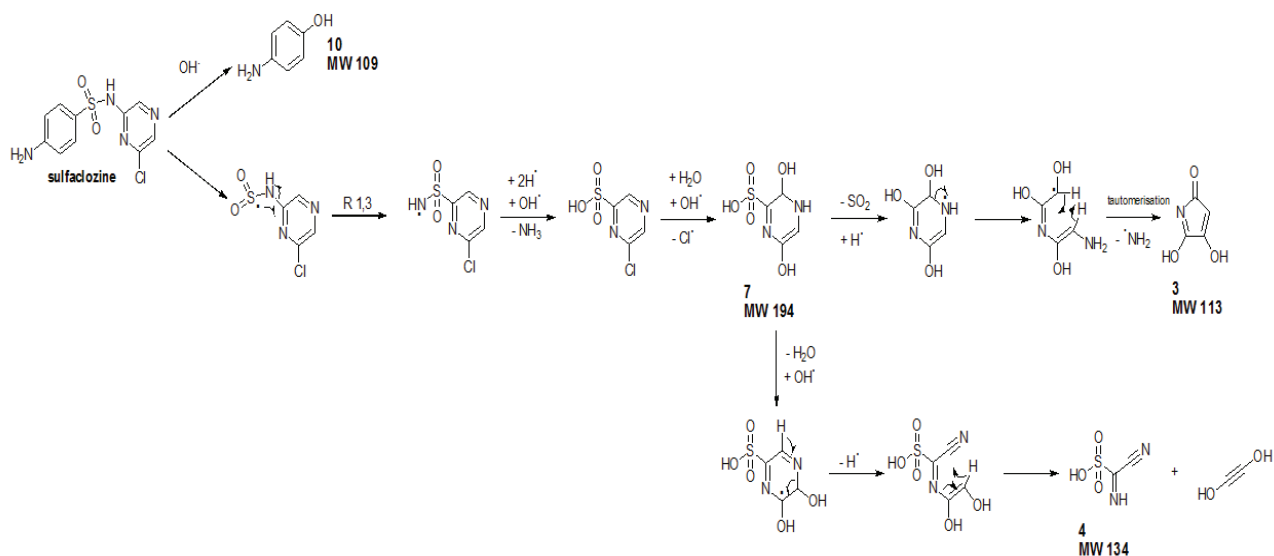


Fig.9. Mechanisms postulated for the formation of compounds 3, 4, 7 and 10 from irradiated sulfaflozine.

The hydroxylation of compound 6 followed by different rearrangement led to the loss of ethene-1,2-diol and the formation of a cyclic structure. It was followed by the addition of

hydrogen radical to obtain the structure of the compound 2. The pathway was presented in figure 10.

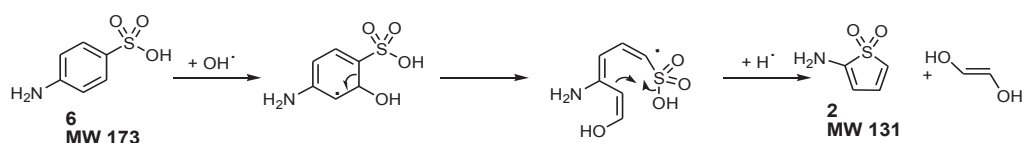


Fig.10. Mechanisms postulated for the formation of compound 2 from compound 6.

All these data allowed us to propose a mechanism of degradation of sulfaclozine shown in figure 11.

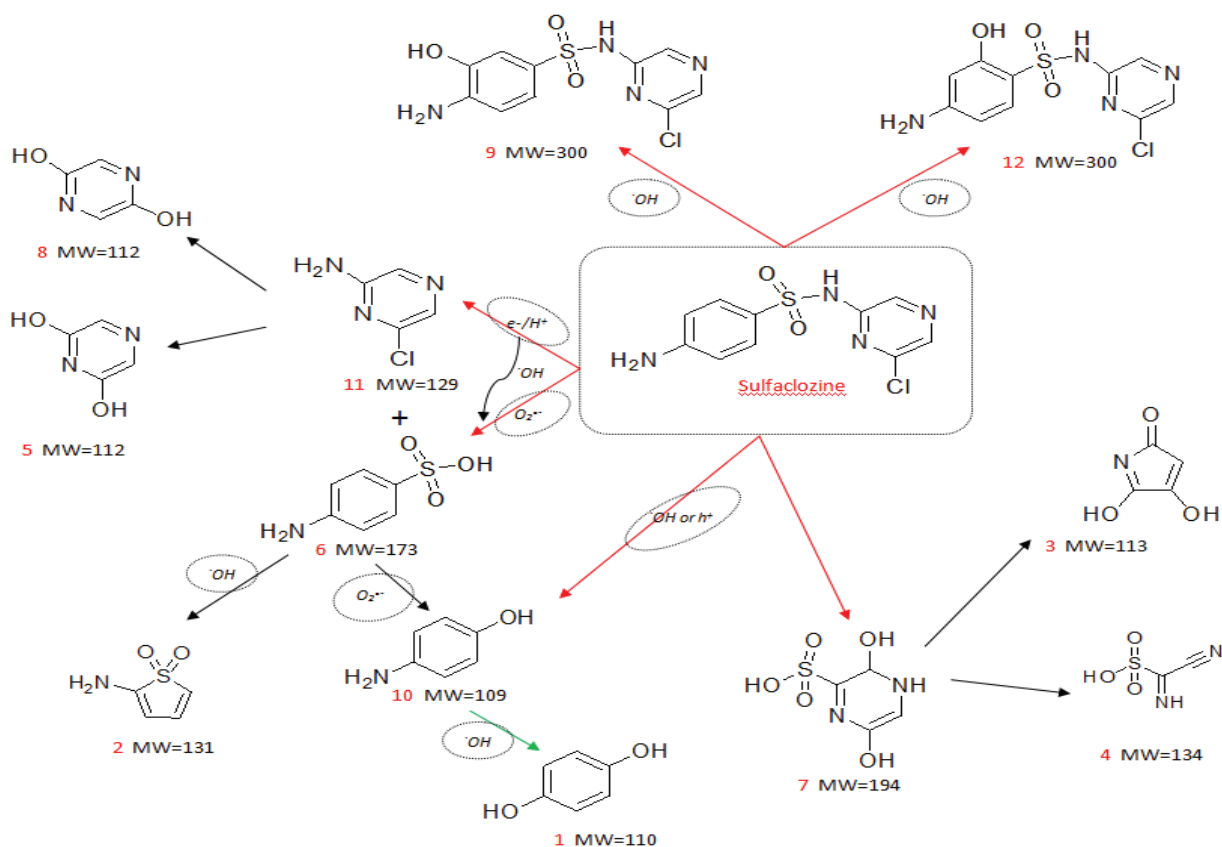


Fig.11. Photocatalytic degradation pathway of sulfaclozine.

3.6. Evolution of mineralization

Mineralization is a potential end-point for decomposition of organic material. The goal of treatment processes should be complete mineralization of the pollutant into CO₂, H₂O and inorganic ions (such as nitrates and/or ammoniums, sulfates, chlorides in the case of sulfaclozine) rather than just removal of the parent compound. Therefore, the extent of

mineralization during the photocatalytic degradation of sulfaclozine was determined in figure 12. It was observed that TOC removal proceeded much more slowly compared to the degradation of sulfaclozine. 75% of TOC removal was observed after 180 minutes of irradiation, implying that complete mineralization could be obtained at a longer time of photocatalysis. For chloride ions, 87% was released after 180 minutes of irradiation, meaning that almost all chlorides were released in the solution. For sulfates, the expected stoichiometric quantity was not reached since only 37% of sulfate is present in the solution. This result can be explained by the partially irreversible adsorption of SO_4^{2-} ions at the surface of TiO_2 as already observed [54, 58] since the pH of the solution after 180 minutes of irradiation has a value of 3 which means that the surface of TiO_2 would be positively charged. Nitrogen in sulfaclozine was released as ammonium and nitrate ions. After 180 minutes of irradiation only 47% of the stoichiometric amount of total releasable nitrogen was released which could be explained by the fact that some of the N-containing intermediates may remain in stable molecular forms as suggested by Calza et al [48]. This result can be confirmed by the occurrence of photoproducts containing nitrogen atoms (2,3 and 8) even after 120 minutes of irradiation (see figure 8).

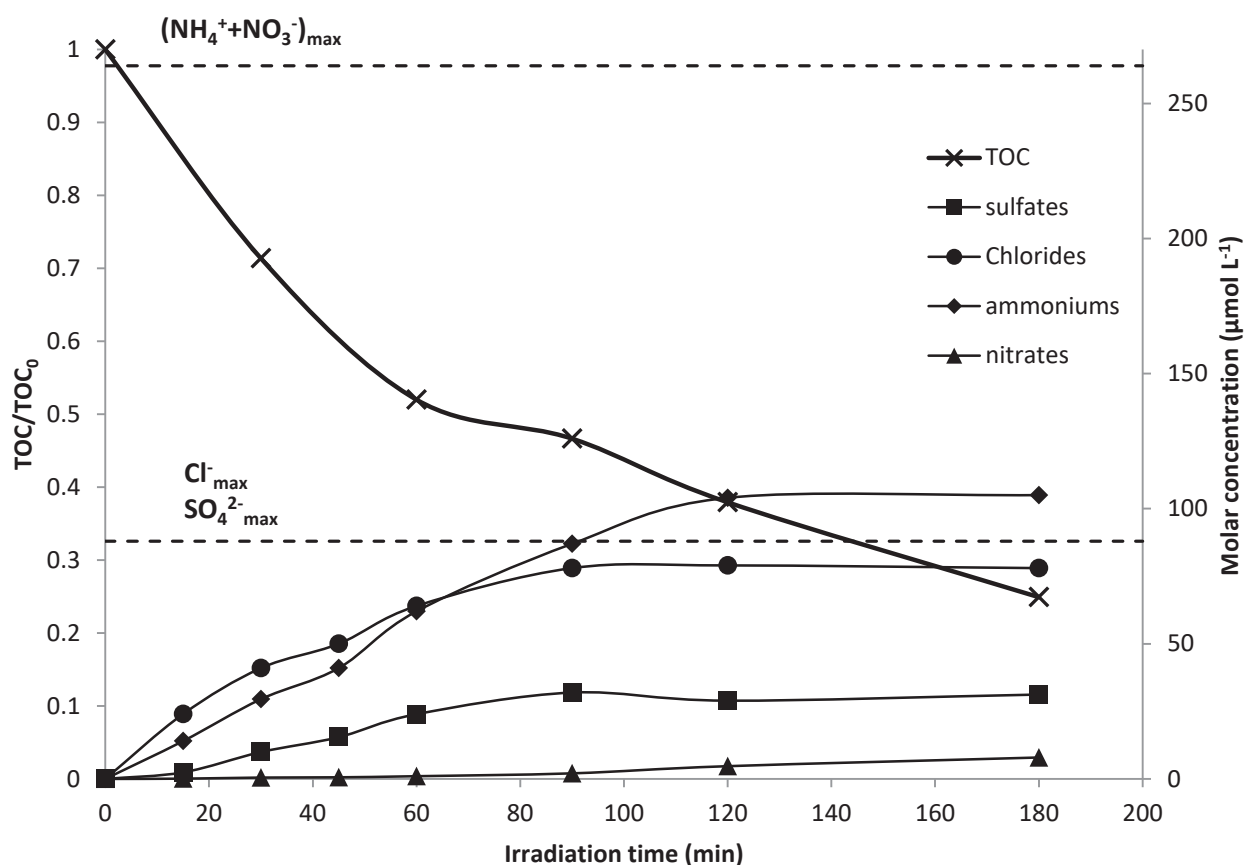


Fig.12. Evolution of TOC, sulfates, chlorides, ammoniums and nitrates in the solution during the photocatalytic degradation of sulfaclozine.

4. Conclusions

UV-TiO₂ photocatalysis was shown to be an efficient technique for eliminating sulfaclozine from water. A detailed study on its photocatalytic degradation (kinetics, influence of scavengers with regard to ROS, intermediates identification, and proposed pathway) was presented. It was shown that 94 % of sulfaclozine disappeared after 60 minutes of illumination, while the presence of isopropanol (500 mM), methanol (500 mM), and KI (10 mM) in the solution inhibited its degradation c.a 60, 85 and 95% respectively which means that •OH radicals, holes and electrons are involved in the degradation mechanism. In this paper it was observed that the use of scavengers could give relevant information about the involved species in heterogeneous photocatalysis which can aid in proposing a tentative pathway mechanism. In addition, it was confirmed that •OH radicals were strongly involved in the sulfaclozine degradation since a high second order rate constant with sulfaclozine ($k=7.2\times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) was obtained using a competitive kinetic method. Moreover, O₂•⁻ radicals were found to play a role in the photocatalytic degradation of sulfaclozine .

The monitoring of mineralization showed an elimination of 75% of TOC in 180 minutes. The release of almost all chlorides was observed whereas nitrogen atoms still existed in molecular forms after 180 minutes of irradiation.

Acknowledgments

The authors are thankful to the Region Rhone-Alpes for financing a part of this work in the frame of C-Mira project, as well as to the Lebanese Association for Scientific Research (LASER) for the financial support. The authors acknowledge the " Institut Génie de l'Environnement Ecodéveloppement" (ig2e) for their technical support.

References

- [1] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, 75 (2009) 417-434.
- [2] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.-L. Kratz, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science of The Total Environment*, 225 (1999) 109-118.
- [3] Y. Zhuang, F. Yu, J. Ma, J. Chen, Adsorption of ciprofloxacin onto graphene-soy protein biocomposites, *New Journal of Chemistry*, (2015).
- [4] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35 (2009) 402-417.
- [5] K. Kummerer, A. Henninger, Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent, *Clinical Microbiology and Infection*, 9 (2003) 1203-1214.
- [6] W.-h. Xu, G. Zhang, S.-c. Zou, X.-d. Li, Y.-c. Liu, Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Environmental Pollution*, 145 (2007) 672-679.
- [7] M.J. García-Galán, M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló, Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin: Removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment, *Environment International*, 37 (2011) 462-473.
- [8] M.N. Abellán, B. Bayarri, J. Giménez, J. Costa, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 233-241.
- [9] K.D. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T.H. Chapman, D.B. Mawhinney, Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico, *Science of The Total Environment*, 366 (2006) 772-783.
- [10] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Science of The Total Environment*, 407 (2009) 2711-2723.
- [11] T.B. Minh, H.W. Leung, I.H. Loi, W.H. Chan, M.K. So, J.Q. Mao, D. Choi, J.C.W. Lam, G. Zheng, M. Martin, J.H.W. Lee, P.K.S. Lam, B.J. Richardson, Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour, *Marine Pollution Bulletin*, 58 (2009) 1052-1062.
- [12] S. Ding, J. Niu, Y. Bao, L. Hu, Evidence of superoxide radical contribution to demineralization of sulfamethoxazole by visible-light-driven Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃/Sr₆Bi₂O₉ photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 262 (2013) 812-818.
- [13] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 2304-2347.
- [14] J.L. Martinez, Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants, *Environmental Pollution*, 157 (2009) 2893-2902.
- [15] F. Baquero, J.-L. Martínez, R. Cantón, Antibiotics and antibiotic resistance in water environments, *Current Opinion in Biotechnology*, 19 (2008) 260-265.
- [16] T. Schwartz, W. Kohnen, B. Jansen, U. Obst, Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms, *FEMS Microbiology Ecology*, 43 (2003) 325-335.

- [17] L. Hu, P.M. Flanders, P.L. Miller, T.J. Strathmann, Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis, *Water Research*, 41 (2007) 2612-2626.
- [18] N.P. Xekoukoulotakis, C. Drosou, C. Brebou, E. Chatzisyneon, E. Hapeshi, D. Fatta-Kassinou, D. Mantzavinos, Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices, *Catalysis Today*, 161 (2011) 163-168.
- [19] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [20] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [21] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [22] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (2008) 1-12.
- [23] Y. Chen, S. Yang, K. Wang, L. Lou, Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172 (2005) 47-54.
- [24] R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008) 139-145.
- [25] C.-H. Yu, C.-H. Wu, T.-H. Ho, P.K. Andy Hong, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 578-583.
- [26] X. Zhang, D.D. Sun, G. Li, Y. Wang, Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO7 in TiO₂ photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199 (2008) 311-315.
- [27] R.O. Rahn, Potassium Iodide as a Chemical Actinometer for 254 nm Radiation: Use of Iodate as an Electron Scavenger, *Photochemistry and Photobiology*, 66 (1997) 450-455.
- [28] İ. Şentepe, G. Eraslan, Pharmacokinetic of sulfaclozine in broiler chickens, *Food and Chemical Toxicology*, 48 (2010) 448-451.
- [29] Y.-B. Zeng, S.-H. Zhu, H. Dong, H.-Y. Han, L.-L. Jiang, Q. Wang, J. Cheng, Q.-P. Zhao, W.-J. Ma, B. Huang, Great efficacy of sulfachloropyrazine-sodium against acute murine toxoplasmosis, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2 (2012) 70-75.
- [30] W.-Q. Guo, R.-L. Yin, X.-J. Zhou, J.-S. Du, H.-O. Cao, S.-S. Yang, N.-Q. Ren, Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2015) 182-187.
- [31] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, A. Özcan, M.A. Oturan, Electrochemical Treatment of the Antibiotic Sulfachloropyridazine: Kinetics, Reaction Pathways, and Toxicity Evolution, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 4074-4082.
- [32] J. Xu, Z. Hao, C. Guo, Y. Zhang, Y. He, W. Meng, Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolution, *Chemosphere*, 99 (2014) 186-191.

- [33] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 513-886.
- [34] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, Triplet-Sensitized Photodegradation of Sulfa Drugs Containing Six-Membered Heterocyclic Groups: Identification of an SO_2 Extrusion Photoproduct, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 3630-3638.
- [35] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 3933-3940.
- [36] S. Babić, A.J.M. Horvat, D. Mutavdžić Pavlović, M. Kaštelan-Macan, Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26 (2007) 1043-1061.
- [37] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Top Catal*, 34 (2005) 49-65.
- [38] L. Lagunas-Allué, M.-T. Martínez-Soria, J. Sanz-Asensio, A. Salvador, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Photocatalytic degradation of boscalid in aqueous titanium dioxide suspension: Identification of intermediates and degradation pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010) 122-131.
- [39] V.N.H. Nguyen, R. Amal, D. Beydoun, Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO_2 semiconductor as photocatalyst, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4429-4439.
- [40] T.M. El-Morsi, W.R. Budakowski, A.S. Abd-El-Aziz, K.J. Friesen, Photocatalytic Degradation of 1,10-Dichlorodecane in Aqueous Suspensions of TiO_2 : A Reaction of Adsorbed Chlorinated Alkane with Surface Hydroxyl Radicals, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 1018-1022.
- [41] D. Chen, A. K. Ray, Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 1561-1570.
- [42] A.L. Giraldo, G.A. Peñuela, R.A. Torres-Palma, N.J. Pino, R.A. Palominos, H.D. Mansilla, Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO_2 in suspension, *Water Research*, 44 (2010) 5158-5167.
- [43] R. Hazime, C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber, J.M. Chovelon, Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO_2 and influence of alcohols on the degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126 (2012) 90-99.
- [44] A. Amine-Khodja, A. Boulkamh, C. Richard, Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 147-154.
- [45] Y. Ji, L. Zhou, C. Ferronato, X. Yang, A. Salvador, C. Zeng, J.-M. Chovelon, Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 254 (2013) 35-44.
- [46] S. Bouchonnet, *Introduction to GC-MS Coupling*, CRC Press 2013.
- [47] A. Rifai, Y. Souissi, C. Genty, C. Clavaguera, S. Bourcier, F. Jaber, S. Bouchonnet, Ultraviolet degradation of procymidone – structural characterization by gas chromatography coupled with mass spectrometry and potential toxicity of photoproducts using in silico tests, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27 (2013) 1505-1516.

- [48] P. Calza, C. Medana, M. Pazzi, C. Baiocchi, E. Pelizzetti, Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 (2004) 63-69.
- [49] M. Díaz, M. Luiz, S. Bertolotti, S. Miskoski, N.A. García, Scavenging of photogenerated singlet molecular oxygen and superoxide radical anion by sulpham drugs - Kinetics and mechanism, *Canadian Journal of Chemistry*, 82 (2004) 1752-1759.
- [50] K. Li, P. Zhang, L. Ge, H. Ren, C. Yu, X. Chen, Y. Zhao, Concentration-dependent photodegradation kinetics and hydroxyl-radical oxidation of phenicol antibiotics, *Chemosphere*, 111 (2014) 278-282.
- [51] A. Fabiańska, A. Białk-Bielińska, P. Stepnowski, S. Stolte, E.M. Siedlecka, Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: Kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, 280 (2014) 579-587.
- [52] K.-S. Kim, S.K. Kam, Y.S. Mok, Elucidation of the degradation pathways of sulfonamide antibiotics in a dielectric barrier discharge plasma system, *Chemical Engineering Journal*, 271 (2015) 31-42.
- [53] M.J. García-Galán, M. Silvia Díaz-Cruz, D. Barceló, Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27 (2008) 1008-1022.
- [54] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (2004) 183-194.
- [55] T.A.K. Smith, G.H. Whitham, Radical induced cyclisations of some cyclic unsaturated allylic sulphones, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (1989) 313-317.
- [56] T.A.K. Smith, G.H. Whitham, Radical induced 1,3-rearrangement-cyclisations of some unsaturated allylic sulphones, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (1989) 319-325.
- [57] A. Kinani, A. Rifai, S. Bourcier, F. Jaber, S. Bouchonnet, Structural characterization of photoproducts of pyrimethanil, *Journal of Mass Spectrometry*, 48 (2013) 983-987.
- [58] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 145-157.

Chapitre IV:
Résultats et discussions - Article 2

Chapitre IV: Résultats et discussions:

Article 2: Elimination of sulfaclozine from water with $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals: Evaluation of different persulfate activation methods.

Published in Applied Catalysis B: Environmental

Applied Catalysis B: Environmental 201 (2017) 573–581



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb



Elimination of sulfaclozine from water with $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals: Evaluation of different persulfate activation methods



Liliane Ismail^{a,b,*}, Corinne Ferronato^a, Ludovic Fine^a, Farouk Jaber^{b,c},
Jean-Marc Chovelon^a

^a Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), 2 avenue Albert Einstein, F-69626, Villeurbanne, France

^b Conseil National de la Recherche Scientifique, Commission Libanaise de l'Energie Atomique, Laboratoire d'Analyse des Polluants Organiques, B.P. 11-8281, Riad El Solh, 11072260, Beyrouth, Lebanon

^c Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (509), Faculté des sciences, Université libanaise, Hadath, Lebanon

Résumé du chapitre IV

Récemment, les procédés d'oxydation avancé *in situ* ont été largement utilisés pour la décontamination des eaux. C'est un procédé qui utilise des réactifs oxydants pour dégrader chimiquement les polluants. Le persulfate est parmi les oxydants les plus utilisés grâce à sa stabilité, solubilité et son potentiel d'oxydation relativement élevé (2,01 V/ENH). Cependant la constante de réaction entre l'ion persulfate et les polluants organiques reste limitée. Pour rendre ce procédé plus efficace, les ions persulfate doivent être activés et différentes méthodes sont possibles comme l'utilisation des UV, de l'irradiation solaire, du Fe(II) ou encore du système UV/TiO₂. Toutes ces méthodes d'activation vont générer des radicaux sulfates (SO₄^{•-}) possédant un potentiel d'oxydation (2,6 V/ENH) encore plus élevé que celui des anions persulfate et qui réagissent efficacement avec la plupart des polluants organiques. En ce qui concerne le système UV/TiO₂, il est bien connu que l'addition de persulfate au système photocatalytique permet d'améliorer la vitesse de dégradation des polluants organiques d'une part en piégeant les électrons photo-générés et donc en réduisant la probabilité de recombinaison des paires électrons/trous et d'autre part en rajoutant des espèces radicalaires supplémentaires dans le système.

Dans cette étude, nous avons choisi la sulfaclozine, un antibiotique, comme molécule modèle. Les antibiotiques sont parmi les produits les plus résistants aux traitements biologiques et donc ne sont pas éliminés dans les stations d'épuration classique.

Dans ce contexte là, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à étudier l'oxydation de la sulfaclozine par les radicaux sulfates. On a ainsi évalué les différentes méthodes d'activation du persulfate (UV, spectre solaire, Fe(II), UV/TiO₂) pour la génération des radicaux SO₄^{•-}, ainsi que l'étude de l'effet de la concentration du persulfate sur chacun de ces systèmes.

Dans cette étude nous avons ainsi montré qu'à pH 7, le système présentant la plus grande efficacité, quelque soit la concentration de persulfate, était le système UV/TiO₂/K₂S₂O₈. Cependant l'addition du K₂S₂O₈ au système UV/TiO₂ n'a pas été aussi efficace que ce que l'on aurait pu attendre.

L'utilisation du méthanol comme inhibiteur des radicaux •OH et SO₄^{•-} et le *tert*-butanol comme inhibiteur spécifique de •OH, nous a permis de constater que le pH a un effet important sur le rôle de chacun de ces radicaux dans la dégradation de la sulfaclozine. Les résultats ont montré qu'à pH 7 les deux radicaux •OH et SO₄^{•-} interviennent dans la

dégradation du sulfaclozine alors qu'à pH 11, il n'y avait plus de contribution des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

La comparaison des produits de dégradation dans les systèmes UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ par rapport au système UV/ TiO_2 , a renforcé l'hypothèse du chapitre précédent quant à l'intervention des radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ dans le mécanisme de dégradation photocatalytique de la sulfaclozine. En outre, la constante de vitesse de la sulfaclozine avec les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a été déterminée et une valeur proche de celle des radicaux $\bullet\text{OH}$ a été trouvée.

Elimination of sulfaclozine from water with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals: Evaluation of different persulfate activation methods.

Liliane Ismail^{a,b,}, Corinne Ferronato^a, Ludovic Fine^a, Farouk Jaber^{b,c}, Jean-Marc Chovelon^a*

^a *Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France*

^b *Conseil National de la Recherche Scientifique, Commission Libanaise de l'Energie Atomique, Laboratoire d'Analyse des Polluants Organiques, B.P. 11-8281, Riad El Solh, 11072260 Beyrouth, Liban*

^c *Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (509), Faculté des sciences, Université libanaise, Hadath, Liban*

*Corresponding author: Tel. : +33 [0] 4 72 43 26 38; fax: +33 [0] 4 72 44 53 99; e-mail: liliane-isma3il@hotmail.com; liliane.ismail@ircelyon.univ-lyon1.fr.

Abstract

The evaluation of different persulfate activation methods (UV, solar light, electron, Fe(II)) on the degradation of sulfaclozine was investigated along with the effect of persulfate concentrations. UV/TiO₂/K₂S₂O₈ resulted in the highest degradation rate regardless persulfate concentrations. However, persulfate addition on the UV/TiO₂ system was not as efficient as expected and the use of radical scavengers showed that pH played an important role in the distribution of dominant radicals. It was found that at pH 7, hydroxyl and sulfate radicals were involved in the degradation of sulfaclozine, whereas at pH 11 no contribution of sulfate radicals was observed.

Following the formation of the six by-products of the first generation formed in UV/TiO₂ system, we obtained the formation of two by-products out of six in the UV/K₂S₂O₈ system and four in the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system but with different concentrations, confirming the hypothesis suggested about the intervention of $\text{O}_2^{\cdot-}$ in the degradation mechanism of sulfaclozine.

The second order rate constant of the reaction between sulfaclozine and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals was determined by a competitive kinetic method and two values of $7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were obtained depending on the references used, and found to be close to those obtained between sulfaclozine and $\bullet\text{OH}$ radicals ($7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Keywords: sulfaclozine; sulfate radicals; hydroxyl radicals; persulfate activation; competitive kinetics.

1. Introduction

Sulfaclozine is a sulfonamide antibiotic (figure 1) widely used for the treatment of various poultry diseases. This antibiotic used in veterinary treatments is weakly absorbed from the gastrointestinal tract of animals and then, can be excreted intact in the environment and discharged into water cycles [1].

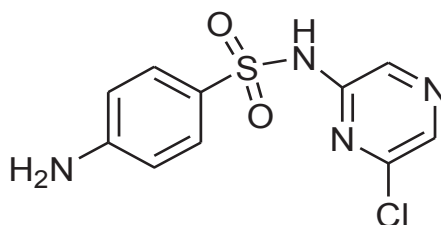


Fig.1. Organic structure of sulfaclozine.

Furthermore, conventional wastewater treatment plants using biological treatments are not well adapted for removing biologically active molecules such as sulfonamide antibiotics [2-4] and therefore additional treatments such as the AOPs (Advanced Oxidation Processes) are often required [5, 6].

In-situ chemical oxidation (ISCO) is an efficient technique used for the ground water remediation [7, 8] involving the use of oxidants to remove organic pollutants from water. Several oxidants can be used for ISCO, but the main four are: persulfate, permanganate, hydrogen peroxide and ozone [7, 9].

Recently, persulfate has also received attention for water remediation due to its high stability, aqueous solubility, high efficiency and relatively low cost [10, 11]. Persulfate is a strong oxidant ($E^0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.05 \text{ V/ENH}$) [12] and can act directly as an oxidant but its rate of contaminants oxidation remains limited. In order to enhance its efficiency, persulfate has to be activated to generate more powerful sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). In this context, heat, UV, electron and transition metals (e.g., ferrous ion (Fe(II))) [12-16] were used.



$\text{SO}_4^{\bullet-}$ radical is a stronger oxidant than persulfate ion ($E^0(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.6 \text{ V/ENH}$) [13, 17] and has a high efficiency in the mineralization of organic pollutants. Moreover, it is efficient in removing halogen-substituted pollutants [18]. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ engages at least three reaction modes with organic compounds: (i) by hydrogen abstraction from saturated carbon, (ii) by addition on a double bond and (iii) by electron transfer. Noting that the latter mechanism is not feasible by $\bullet\text{OH}$ radicals with uncharged species [16].

Persulfate can also be activated by TiO_2 photocatalytic system by trapping the photogenerated electrons in the conduction band, eq.(3). In this latter case the photocatalytic degradation should be enhanced due to the fact that the e^-/h^+ recombination rate will be reduced, further radical species will be present in the solution and some sulfate radicals could be turned into hydroxyl radicals eq.(5) [13, 19]:



The rate-enhancing effect of adding $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ to UV/ TiO_2 system was clearly confirmed, for example, for pentachlorophenol [13], azo dyes [19], trichloroethylene [20] and imazalil [16].

It is well known that pH plays a very important role in the distribution of dominant radicals involved in the degradation mechanism [21]. In fact, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reacts with HO^- to form $\bullet\text{OH}$ radicals with a rate constant of $6.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ under alkaline conditions according to the following reaction [22]:



Thus, to determine the radicals most involved in the degradation mechanism, radical scavengers such as alcohol can be used. *Tert*-butanol can be used to scavenge mainly hydroxyl radicals ($k_{\bullet\text{OH}} = 5.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 8.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [23, 24], while methanol can be used to scavenge both hydroxyl and sulfate radicals ($k_{\bullet\text{OH}} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [24, 25].

The main objectives of this study were: (1) to determine the rate constant of the reaction between sulfaclozine and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals for comparison with $\bullet\text{OH}$ radicals, (2) to study the degradation of sulfaclozine in different systems with different activation methods of persulfate (UV, solar light, UV/ TiO_2 , Fe(II)), (3) to study the effect of persulfate concentration in each system, (4) to carry out experiments at different pHs with and without

scavengers in the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system to find out the most involved radicals in the degradation mechanism, and (5) to compare the by-products identified by LC-MS/MS in UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

Sulfaclozine sodium (99% purity) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Titanium dioxide AEROXIDE TiO₂ P 25 was provided by Evonik Degussa with a specific BET area of 50 m² g⁻¹, a mean particle size of 30 nm and crystal distribution of 80% anatase and 20% rutile (properties were given for the suppliers). Polyvinylidene fluoride PVDF filters (0.45 μm) were purchased from Millipore. Iron(II) sulfate, acetonitrile, NaOH, formic acid, potassium persulfate (K₂S₂O₈), methanol (LC-MS/MS grade) and *tert*-butanol were purchased from Sigma-Aldrich. Ultra pure water was obtained from a Millipore Waters Milli-Q water purification system. Other reagents were at least of analytical grade.

2.2. Experimental procedure

2.2.1. UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems

Experiments were performed in an open Pyrex glass reactor (cut-off at 295 nm) with an inner diameter of 4 cm and height of 9 cm with a double walled cooling water jacket to keep the temperature of the solutions constant throughout the experiments (20 °C). An HPK 125 W Philips water cooled mercury lamp with a maximum emission wavelength of 365 nm and in a lower emission wavelength of 312 nm, was used as a light source. The radiant flux entering the irradiation cell was measured by a VLX-3W radiometer with a CX-365 detector (UV-A) and a value of 4 mW cm⁻² was found at the walls of the reactor. Adequate persulfate doses were added into 25 mL of sulfaclozine solution (88 μmol L⁻¹) and the reaction solution was mixed by a magnetic stirrer to ensure homogeneity during the reaction. When needed, 2.5 g L⁻¹ of TiO₂ was added 20 minutes before irradiation to reach the adsorption-desorption equilibrium. To investigate the role of hydroxyl and sulfate radicals in the degradation of sulfaclozine, methanol and/or *tert*-butanol were added at the beginning of the experiments. The pH value (pH 11) was adjusted by adding concentrated solution of NaOH in the sulfaclozine solution. The first sample was taken out at the end of the dark adsorption period just before turning on the irradiation, in order to determine the bulk sulfaclozine

concentration. This value was taken as the initial concentration for the photocatalytic experiment. During irradiation, the samples were with-drawn regularly from the reactor and filtered immediately through 0.45 μm PVDF membrane filters to remove TiO_2 particles.

2.2.2. Solar light/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system

The degradation of 50 mL of sulfaclozine solution ($88 \mu\text{mol L}^{-1}$) was carried out in a Pyrex reactor equipped with a solar light simulator (Suntest CPS+, Heraeus) and a 1.1 kW Xenon arc lamp. The solution was stirred with a magnetic stirrer bar and adequate persulfate doses were added just before the irradiation.

2.2.3. Fe(II)/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system

Experiments were performed in a conical flask under mechanical stirring at room temperature (20°C). Adequate persulfate and Fe(II) doses were added into 50 mL of sulfaclozine solution ($88 \mu\text{mol L}^{-1}$). The reaction solution was mixed by a magnetic stirrer to ensure homogeneity during the reaction. It is noteworthy that although Fenton and Fenton-like systems are more efficient at pH around 3 (at $\text{pH} > 4$ ferric ions precipitate as ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ which is very stable ($K_s = 10^{-38}$) limiting the reduction of Fe(III) to Fe(II) and the regeneration of Fe(II)), we have worked in this study at pH 7 since sulfaclozine is rapidly hydrolyzed at acidic pH [26].

It should be noted that, in these systems, control experiments were carried out and the removal of the substrate was considered negligible and that the most of the measurements were repeated up to 3 times and the error for those repeated were less than 5%.

2.3. Analytical methods

2.3.1. HPLC-DAD

The concentration of sulfaclozine during the degradation was determined using Shimadzu VP series HPLC system equipped with a photodiode array detector (PDA). A 20 μL of filtered irradiated samples (25 mg L^{-1}) was directly injected. Analytical separation was performed using an Interchim C18 column ($125 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, particle size $5 \mu\text{m}$) with a mobile phase of 80% water at pH 3 (adjusted with formic acid) and 20% ACN at a flow rate of 0.5 mL min^{-1} . The detection wavelength was 271 nm, corresponding to λ_{max} of sulfaclozine at pH 3.

2.3.2. LC-MS/MS

The appearance and disappearance of the different intermediates already identified in a previous study on the photocatalytic degradation of sulfaclozine on TiO₂ suspensions [26] were analyzed using LC-MS/MS in SIM mode. Therefore, aliquots were taken at regular time intervals during irradiation and after filtration to separate the TiO₂ particles when necessary.

The LC system was interfaced to an Agilent 6410 triple quadrupole mass spectrometer (Agilent technologies, USA) via electrospray ionization (ESI) source and operated in positive mode using high purity nitrogen gas as a collision gas and also as nebulization gas at 30 and 40 psi respectively. The source temperature was maintained at 350°C. The separation was performed with a DIONEX C18 column (250 mm × 4.6 mm, particle size 5 μm) with a mobile phase of 80 % water at pH 3 (adjusted with formic acid) and 20 % ACN at a flow rate of 0.7 mL min⁻¹.

2.4. Determination of the second-order rate constant of sulfaclozine reaction with SO₄^{•-} radicals

Competition kinetics were used to determine the second order rate constant between sulfaclozine and sulfate radicals $k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{SCL})}$. Solar light simulator was used to activate persulfate (17.6 mmol L⁻¹) and generate sulfate radicals. Benzoic acid (BA), for which its rate constants with $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ are known to be respectively $k_{(\cdot\text{OH}, \text{BA})} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23, 27] and $k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{BA})} = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [15] was used as a reference in this study. However, since at pH 7 the sulfate radical can react with H₂O and OH⁻ to generate $\cdot\text{OH}$ radicals according to the eq.(5) and eq.(6) respectively, both radicals can be responsible for the degradation of the compounds. Thus, nitrobenzene (NB) which reacts very slowly with sulfate radicals [15, 28] was added together with benzoic acid to calculate the degradation due to $\cdot\text{OH}$ radicals ($k_{(\cdot\text{OH}, \text{NB})} = 3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [23]. The rate constant between $\cdot\text{OH}$ and sulfaclozine was already calculated in a previous study and a value of $k_{(\cdot\text{OH}, \text{SCL})} = 7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ had been found [26]. Equimolar solution of sulfaclozine, BA and NB (88 μmol L⁻¹) was oxidized and the concentrations of the three compounds were monitored using HPLC-DAD at the same conditions ($\lambda_{\text{maxBA}} = 230 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{maxNB}} = 266 \text{ nm}$).

3. Results and discussion

3.1. Determination of the second-order rate constant of sulfaclozine reacting with $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals

The degradation of SCL can be described by the following reactions. Noting that the direct photolysis of SCL, NB and BA were considered as negligible (less than 4%) and steady state concentrations were supposed for hydroxyl and sulfate radicals.

$$- (d[\text{SCL}])/dt = k_{(\bullet\text{OH},\text{SCL})}[\bullet\text{OH}][\text{SCL}] + k_{(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{SCL})}[\text{SO}_4^{\bullet-}][\text{SCL}]$$

$$\ln([\text{SCL}]_0/[\text{SCL}]_t) = (k_{(\bullet\text{OH},\text{SCL})} \times [\bullet\text{OH}] + k_{(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{SCL})} \times [\text{SO}_4^{\bullet-}]) \times t \quad (7)$$

$$- (d[\text{NB}])/dt = k_{(\bullet\text{OH},\text{NB})}[\bullet\text{OH}][\text{NB}]$$

$$\ln([\text{NB}]_0/[\text{NB}]_t) = (k_{(\bullet\text{OH},\text{NB})} \times [\bullet\text{OH}]) \times t \quad (8)$$

$$- (d[\text{BA}])/dt = k_{(\bullet\text{OH},\text{BA})}[\bullet\text{OH}][\text{BA}] + k_{(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{BA})}[\text{SO}_4^{\bullet-}][\text{BA}]$$

$$\ln([\text{BA}]_0/[\text{BA}]_t) = (k_{(\bullet\text{OH},\text{BA})} \times [\bullet\text{OH}] + k_{(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{BA})} \times [\text{SO}_4^{\bullet-}]) \times t \quad (9)$$

By calculating $[\bullet\text{OH}]$ and $[\text{SO}_4^{\bullet-}]$ from equation (8) and (9) respectively, and applying the obtained values to equation (7), the second-order rate constant of sulfaclozine with sulfate radicals was calculated and a value of $1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was found which is very high and not very different from that obtained with $\bullet\text{OH}$ radicals ($7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [26]. It is noteworthy that this value depends as well on the other kinetic rate constants used as references for its determination. For example, here we have used a value for $k_{(\bullet\text{OH},\text{BA})}$ of $5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [23, 27], while other authors proposed different values. For example, Liang et al. suggest a value for $k_{(\bullet\text{OH},\text{BA})}$ of $4.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [21]. By choosing this new value for $k_{(\bullet\text{OH},\text{BA})}$ we obtain for $k_{(\bullet\text{OH},\text{SCL})}$ a value of $5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and for $k_{(\text{SO}_4^{\bullet-},\text{SCL})}$ a value of $7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This value remains high and comparable with the ones proposed for other sulfonamides. For example, the second-order rate constant between $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and sulfamethoxazole (another sulfonamide) was reported to be $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ by Ahmed et al. [6] and $(1.61 \pm 0.17) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ by Zhang et al. [28]. All these values are comparable since $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals prefer to attack the aniline moiety, common for all sulfonamides. Indeed, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radical is a highly selective electrophile mainly acting by electron-transfer from N to $\text{SO}_4^{\bullet-}$ yielding to a N-centered radical as the first intermediate [28, 29].

3.2. Oxidation of sulfaclozine with UV-activated persulfate

Persulfate irradiated with UV is assumed to generate $\text{SO}_4^{\cdot-}$ through eq.(2). In this process $\cdot\text{OH}$ radicals are not produced directly but can be generated when $\text{SO}_4^{\cdot-}$ reacts with water or with OH^- in alkaline conditions according to eq.(5) and eq.(6) respectively. Figure 2 presents the effect of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ on sulfaclozine degradation at pH 7. The figure shows that the degradation rate of sulfaclozine increased in line with the increasing $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}]$ ratio from 20 to 500.

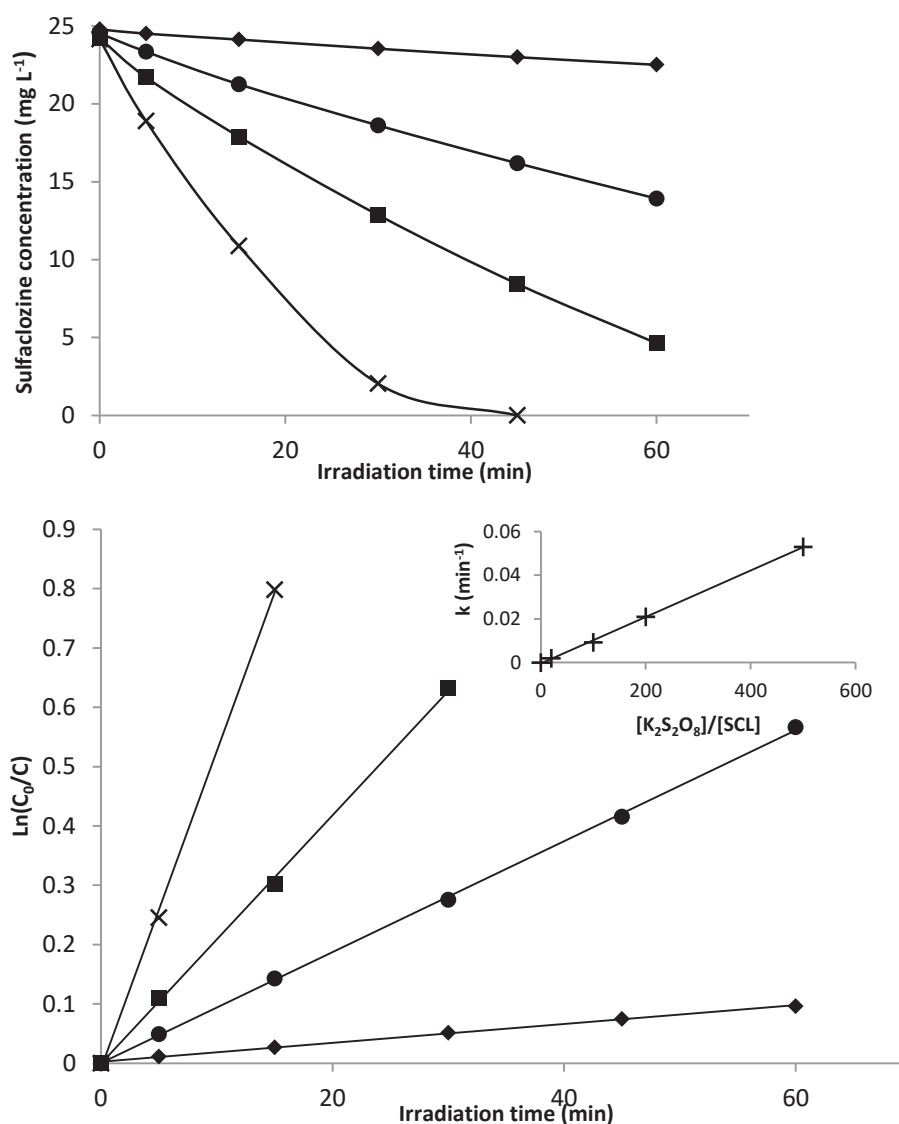


Fig.2. Effect of the concentration of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ on sulfaclozine degradation in UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L^{-1} ($88 \mu\text{mol L}^{-1}$), initial pH = 7). (♦) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 20$; (●) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 100$; (■) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 200$; (×) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 500$.

The plot of $\ln(C_0/C)$ versus irradiation time yields a linear relationship indicating a pseudo-first order reaction and values for the rate constants of 2×10^{-3} , 9×10^{-3} , 21×10^{-3} , $53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ were found for the ratio $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}]$ of 20, 100, 200, 500, respectively. In addition, these pseudo-first constant rates showed proportional relationship with the initial concentrations of persulfate (see the inset of figure 2).

It is noteworthy that persulfate can be activated by photons whose wavelengths are comprised between 193 and 351 nm. Hence, even though the main emitted wavelength from HPK lamp at 365 nm cannot activate persulfate, the one at 312 nm with a lower intensity can efficiently activate it with a sufficiently high quantum yield ($\Phi = 1.1$) [30].

3.3. Oxidation of sulfaclozine with solar light-activated persulfate

Figure 3 shows that the use of solar simulator allows the degradation of sulfaclozine at pH 7 and here also the rate of the degradation increased in line with $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}]$ ratio from 20 to 500 (initial concentration of sulfaclozine = $88 \mu\text{M}$) since more sulfate radicals can be generated. With $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 500$, a total elimination of sulfaclozine was reached after 30 min of irradiation. These results showed that persulfate is efficiently activated with solar light irradiation.

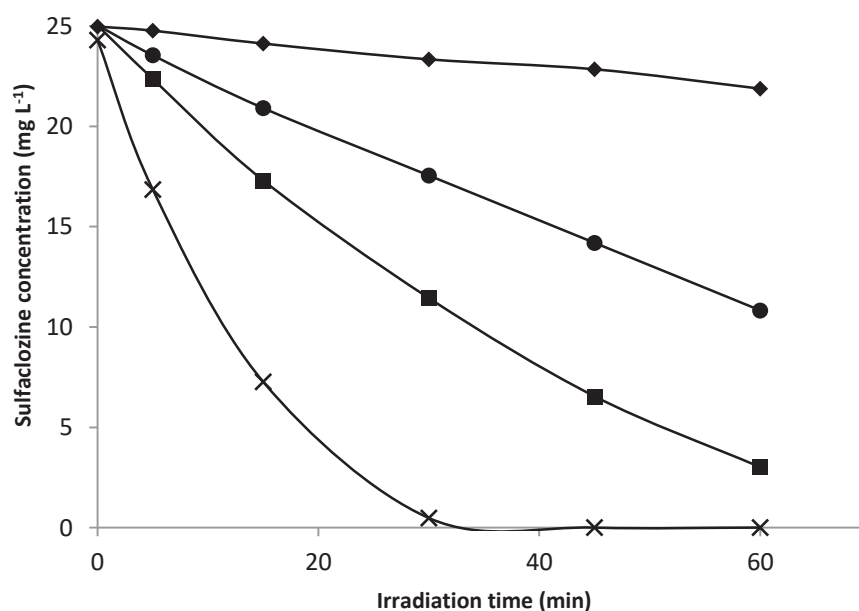
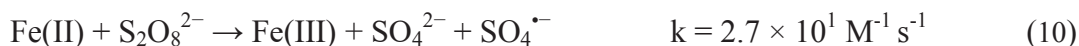


Fig.3. Effect of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentrations on sulfaclozine degradation by Solar light/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L^{-1} ($88 \mu\text{mol L}^{-1}$), initial pH = 7). (◆) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 20$; (●) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 100$; (■) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 200$; (×) $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 500$.

3.4. Oxidation of sulfaclozine with Fe(II)-activated persulfate

Among the different transition metals, ferrous ions Fe(II) are the most commonly used for persulfate activation. The reactions between persulfate and Fe(II) are expressed by the following equations [7, 31-33]:



The overall reaction from eq.(10) and eq.(11) gives:



3.4.1. Effect of Fe(II) concentration

The effect of the initial Fe(II) concentration on the degradation of 88 $\mu\text{mol L}^{-1}$ solution of sulfaclozine in the Fe(II)/K₂S₂O₈ system ($[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 200$) at pH 7 was investigated as shown in figure 4:

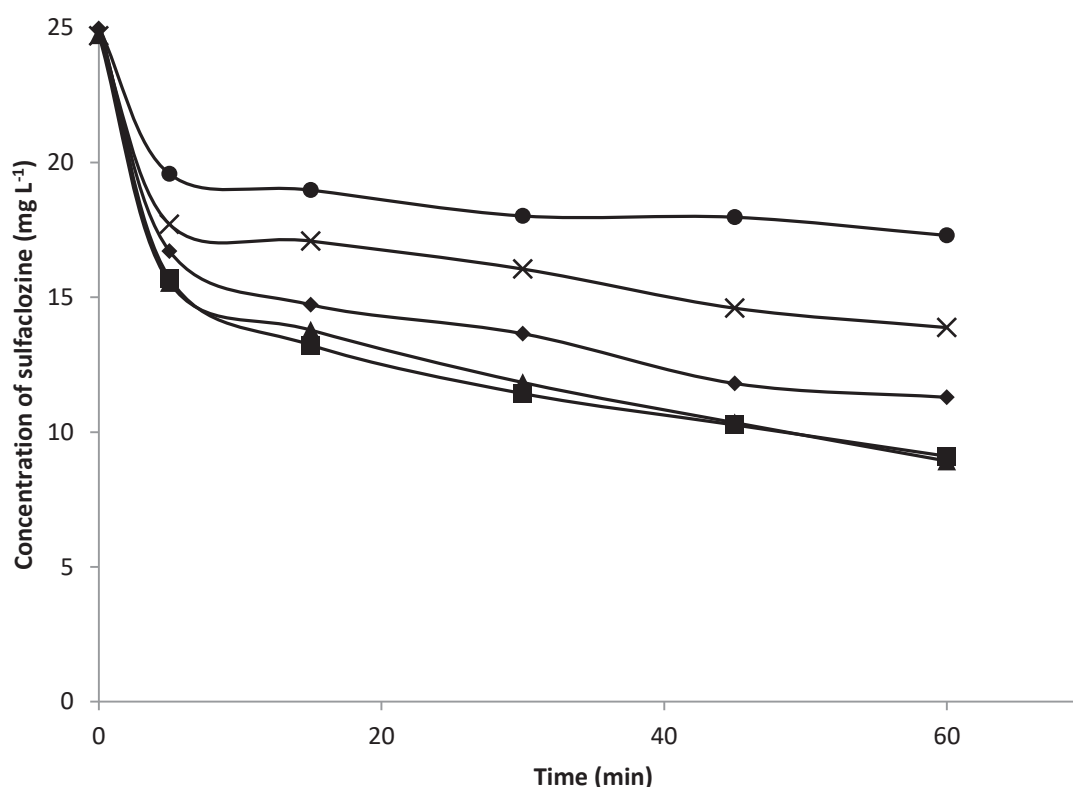


Fig.4. Effect of the amount of Fe(II) on sulfaclozine degradation by Fe(II)/K₂S₂O₈ system (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L⁻¹ (88 $\mu\text{mol L}^{-1}$), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 200$, initial pH = 7). (●) [Fe(II)] = 0.2 mM; (×) [Fe(II)] = 0.5 mM; (▲) [Fe(II)] = 1 mM; (■) [Fe(II)] = 2 mM; (◆) [Fe(II)] = 4 mM.

Five different concentrations of Fe(II) (0.2, 0.5, 1, 2 and 4 mM) were used. An increasing concentration of Fe(II) from 0.2 to 1 mM led to the enhancement of the degradation rate of sulfaclozine. The greater efficiency of sulfaclozine degradation at the higher Fe(II) dose resulted from the higher production of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals in the reaction. The degradation rate did not change when the initial concentration of Fe(II) increased from 1 mM to 2 mM and decreased when the initial concentration was higher than 2 mM. In fact, a too high amount of Fe(II) might scavenge $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals according to the eq.(11).

A similar phenomenon was reported by Liang et al. [31], Zhou et al. [34] and Romero et al. [35] for the degradation of organic compounds by ferrous-activated persulfate. It is noteworthy that the rapid conversion of Fe(II) to Fe(III) can be a reason for the limited oxidizing capability of the system [31] which can explain the shape of the degradation curve in figure 4 and 5. The effect of adding chelating agents to the system can be interesting for a subsequent study.

3.4.2. Effect of persulfate concentration

Four different molar ratios of [persulfate]/[sulfaclozine] ($[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 20, 100, 200$ and 500) activated with 1 mM Fe(II) were employed in the experiments to investigate the influence of persulfate concentration on sulfaclozine degradation. Figure 5 shows that the increase of $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{sulfaclozine}]$ ratio from 20 to 200 accelerated the oxidation of sulfaclozine. The initial rate of the reaction was found to be 1.1, 1.3 and 1.8 $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ when $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{SCL}] = 20, 100, 200$ respectively. For the higher persulfate concentration ($[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]/[\text{sulfaclozine}] = 500$) no enhancement of sulfaclozine degradation was observed which can be ascribed to the reaction between Fe(II) and the excessive persulfate concentration according to eq.(12).

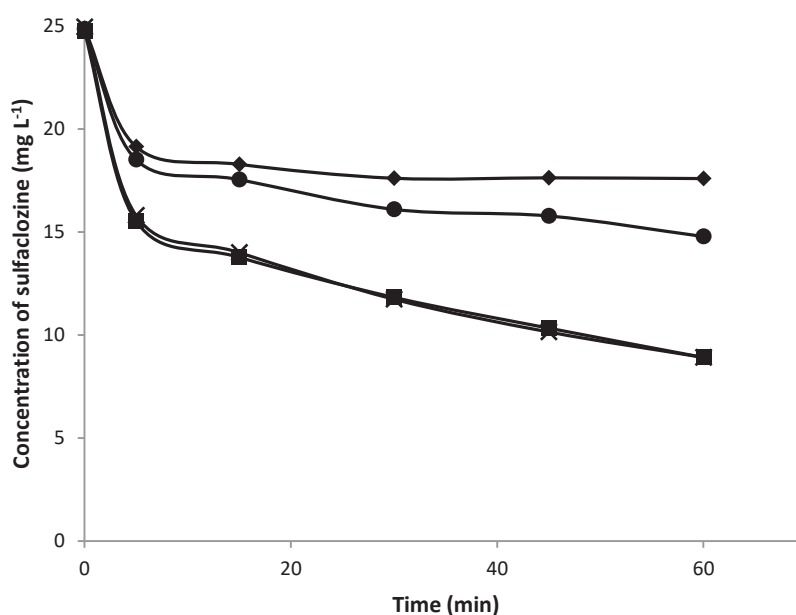


Fig.5. Effect of $K_2S_2O_8$ concentration on sulfaclozine degradation in $Fe(II)/K_2S_2O_8$ system (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L^{-1} ($88 \mu\text{mol L}^{-1}$), $[Fe(II)] = 1 \text{ mM}$, initial $pH = 7$). (◆) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 20$; (●) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 100$; (■) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 200$; (×) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 500$.

3.5. Oxidation of sulfaclozine with UV/ TiO_2 -activated persulfate

3.5.1. Effect of persulfate concentration

Persulfate is assumed to highly enhance the photocatalytic degradation process by reducing the probability of the recombination of photogenerated electrons and holes and by forming reactive radicals that can enter in the photocatalytic process [16, 36, 37]. The effect of the addition of $S_2O_8^{2-}$ on TiO_2 photocatalysis of sulfaclozine at $pH 7$ was illustrated in figure 6, and it was found that the rate of the photocatalytic degradation increased with the increasing amount of $S_2O_8^{2-}$. From the curves, the first-order rate constants for the degradation of sulfaclozine with $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 0, 20, 100, 200, 500$ were determined and values of 3.9×10^{-2} , 4.5×10^{-2} , 5.4×10^{-2} , 6.2×10^{-2} and $7.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectively, were obtained. However, the rate enhancement was not as high as it was expected. Indeed, in a previous study about the degradation of sulfaclozine on TiO_2 suspensions, it was assumed that the conduction-band electrons could intervene in the degradation of sulfaclozine either directly or by the formation of superoxide radicals [26] which can explain why we did not get a high enhancement. Moreover Mezyk et al. suggested that the reaction of sulfa drugs with hydrated electron is very rapid ($k = 2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [38]. In other words, there is a competition

between SCL, $S_2O_8^{2-}$ and O_2 towards the conduction-band electrons as shown in the following reactions with:



As a result, the main role usually played by persulfate to scavenge electrons may not have a great effect in our case. Thus, the main effect here of adding persulfate should be the generation, by UV, of other reactive species such as $SO_4^{\bullet-}$ radicals. The effect of persulfate addition on the formation of the first generation products in different systems can provide important information (part 3.7).

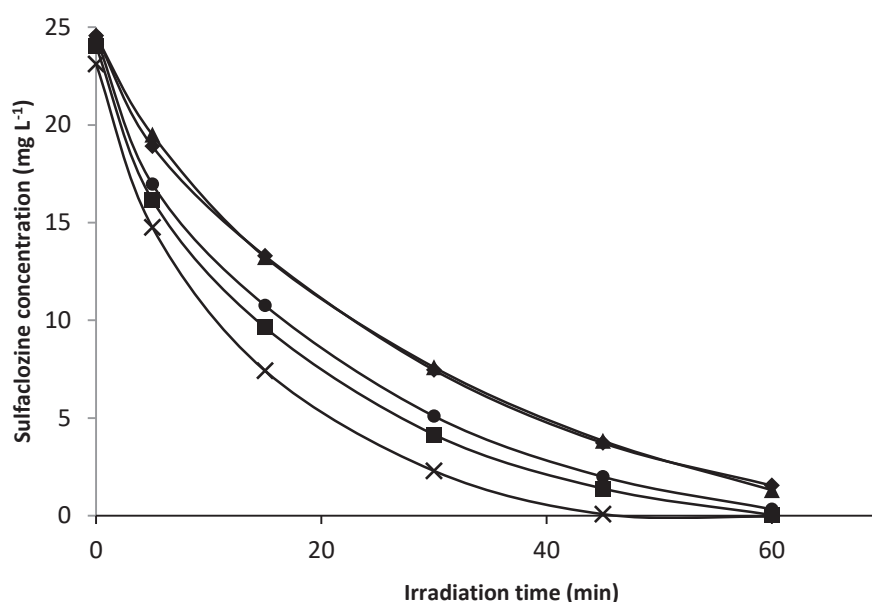


Fig.6. Effect of $K_2S_2O_8$ concentration on sulfaclozine degradation by UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L⁻¹ (88 μmol L⁻¹), TiO₂ dose = 2.5 g L⁻¹, initial pH = 7). (▲) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 0$; (◆) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 20$; (●) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 100$; (■) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 200$; (×) $[K_2S_2O_8]/[SCL] = 500$.

3.5.2. Effect of tert-butanol and methanol on the degradation of sulfaclozine in the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system

In this study, experiments using methanol and *tert*-butanol in the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system were performed at pH 7 and pH 11 (figure 7); [sulfaclozine] = 88 μmol L⁻¹, [TiO₂] = 2.5 g L⁻¹, [K₂S₂O₈]/[sulfaclozine] = 100, [alcohol]/[sulfaclozine] = 500.

Figure 7 shows that at pH 7 the rate of inhibition obtained with both alcohols are different, since with methanol this rate represented c.a. 70% of the initial rate of reaction and c.a. 34% with *tert*-butanol. This result allows us to conclude that both $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals contributed in the degradation of sulfaclozine.

However, at pH 11 the same percentage of inhibition was obtained with both alcohols, meaning that at this pH, sulfate radicals are not involved in the degradation of sulfaclozine.

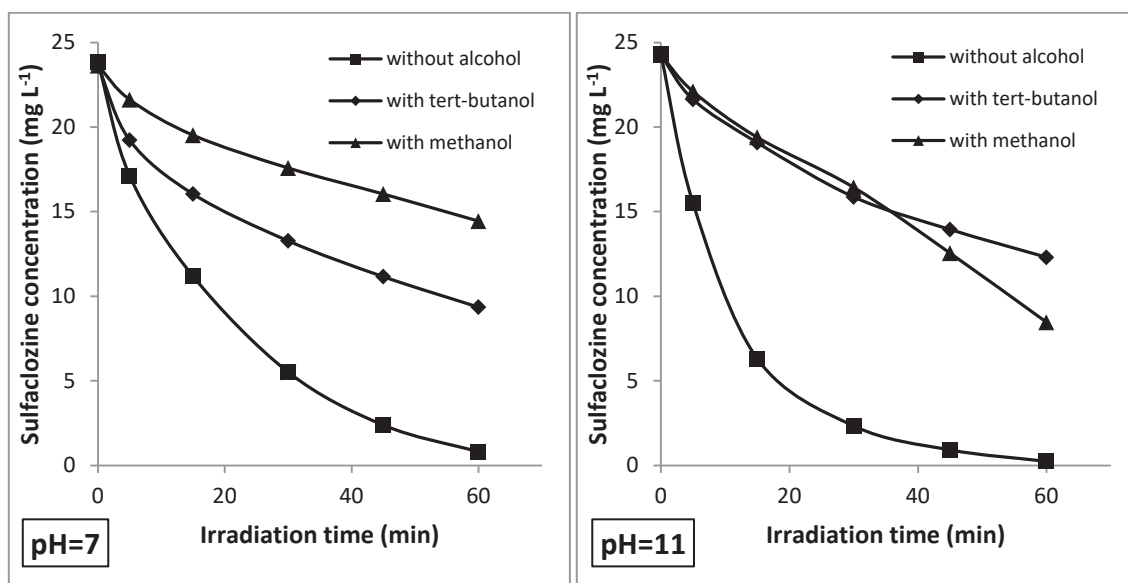


Fig. 7. Effect of methanol and *tert*-butanol on the degradation of sulfaclozine at pH 7 and pH 11 in UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L⁻¹ (88 μmol L⁻¹), TiO₂ dose = 2.5 g L⁻¹, [K₂S₂O₈]/[SCL] = 100, [alcohol]/[SCL] = 500).

3.6. Effect of pH

It was found that pH can play a role in the distribution of dominant radicals involved in the degradation of sulfaclozine. In this context, the degradation of sulfaclozine was performed at pH 7 and pH 11 and the results are as shown in figure 8. It is noteworthy that at acidic pH a comparison could not be accurate due to a fast sulfaclozine hydrolysis [26].

The results shows that:

1) For the UV/TiO₂ system, the degradation rate of sulfaclozine at pH 11 was higher than that at pH 7 which can be explained by the fact that i) at basic pH, there is an increase of $\cdot\text{OH}$ concentration according to the following reaction:



ii) the size of aggregates formed by TiO₂ is smaller at pH 11 than that at pH 7 [39] and therefore the surface will be higher.

However, the adsorption of sulfaclozine molecules on TiO_2 at pH 7 was low (5%) [26] and its adsorption was negligible at pH 11 allowing us to eliminate this hypothesis.

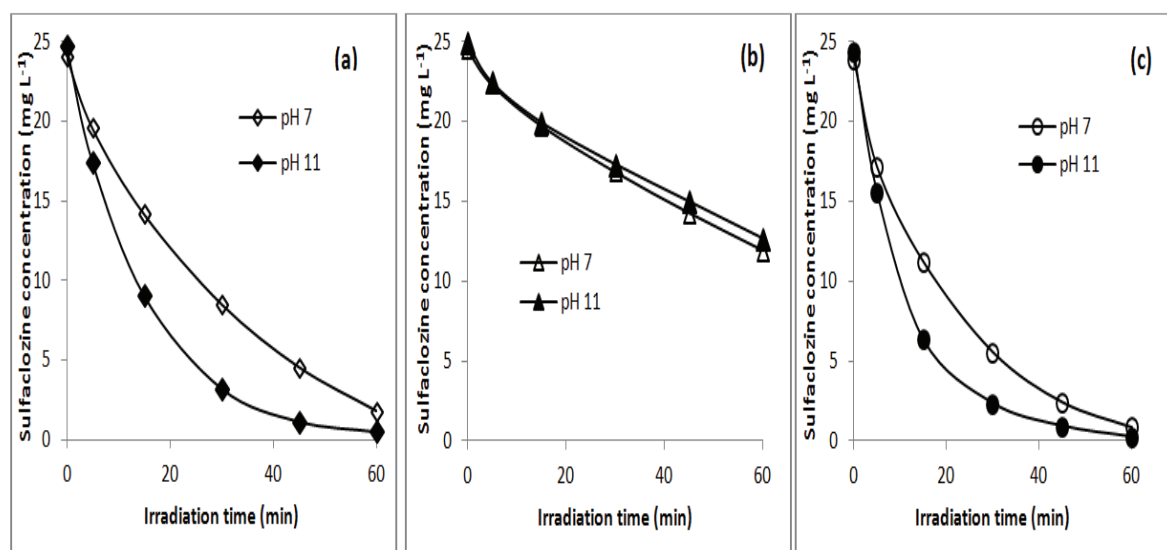


Fig.8. Effect of pH on sulfaclozine degradation in three systems: (a) UV/TiO₂, (b) UV/K₂S₂O₈, and (c) UV/TiO₂/K₂S₂O₈ (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L⁻¹ (88 μmol L⁻¹), TiO₂ dose = 2.5 g L⁻¹, [K₂S₂O₈]/[SCL] = 100).

2) For the UV/K₂S₂O₈ system, the rate constants at pH 7 and pH 11 were almost the same, meaning that pH does not play an important role in this case. Hazime et al.[16] and Lin et al. [40] found the same results for the degradation of imazalil and phenol respectively. These results can be explained by the fact that no matter how the distribution between $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals is, the same degradation rate should be obtained since $k(\cdot\text{OH}, \text{SCL})$ and $k(\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{SCL})$ are found to be close.

3) For the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system, the rate constant at pH 11 was greater than that obtained at pH 7 for the same reasons given for the UV/TiO₂ system.

3.7. Monitoring by-products formation by LC-MS/MS

Since different radicals are present in the system at pH 7 it is significant to compare the formation of by-products in UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems. It is also noteworthy that the same by-products could be obtained but with different pathways. The percentage of the formation of the 6 by-products of the first generation already identified in a previous study [26] were presented in figure 9. The abundance of these products after the conversion of 50% of sulfaclozine initial concentration in UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems was presented by reference to their abundance in the UV/TiO₂ system.

By-products 1 and 3 with $[MH^+] = 110$ and 174 respectively were not formed in the UV/ $K_2S_2O_8$ system which is in agreement with the fact that $O_2^{\bullet-}$ radicals were found to be the responsible species for the formation of these products [26]. In fact, in the absence of TiO_2 there is no generation of electrons and thus there is no formation of $O_2^{\bullet-}$ radicals according to the following reactions:

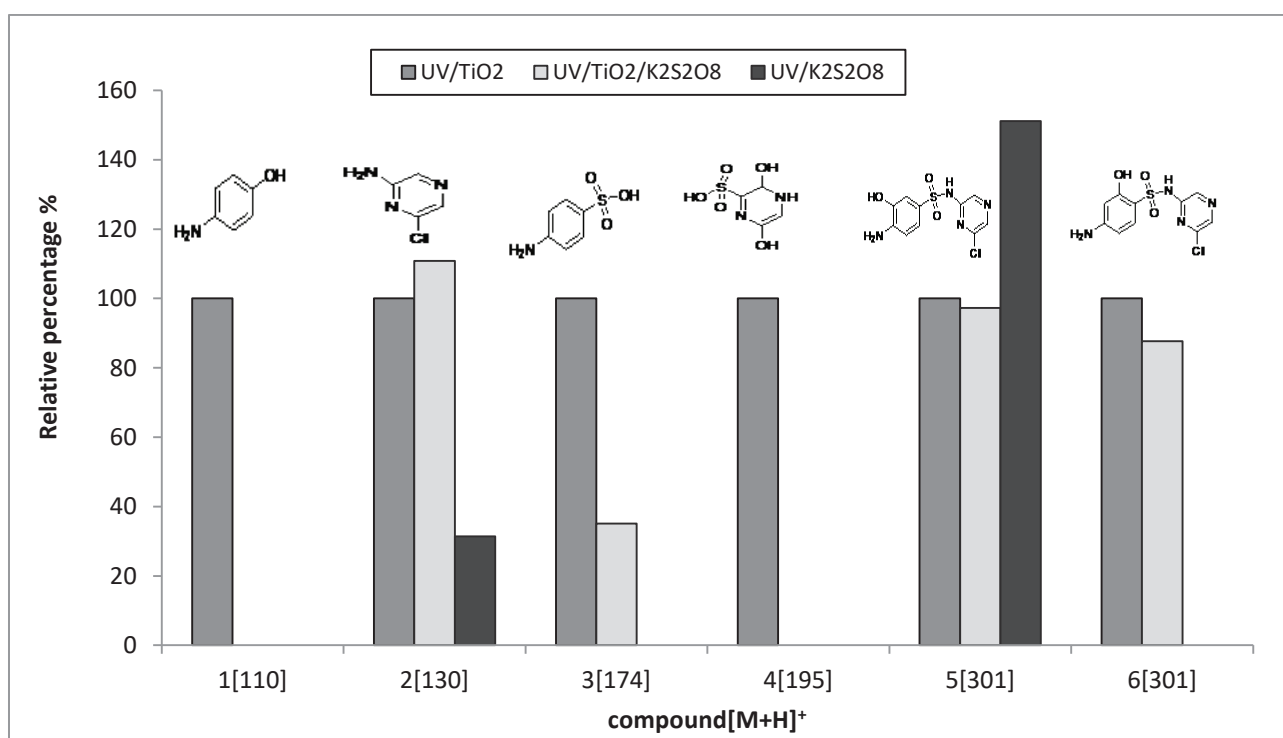


Fig.9. Relative percentage of photoproducts formed after 50% conversion of the initial concentration of sulfaclozine in UV/ $TiO_2/K_2S_2O_8$ and UV/ $K_2S_2O_8$ systems compared to the UV/ TiO_2 system.

In the UV/ $TiO_2/K_2S_2O_8$ system, product 1 was not formed and only 35% of product 3 was formed. This decrease in its abundance can be explained by the competition between sulfaclozine, persulfate and O_2 towards the conduction band electrons according to eq. (3), (13) and (14).

Different pathways were assumed for the formation of the by-product 2 for the three systems. Concerning the UV/ TiO_2 system, it was suggested in a previous study, that the conduction-band electrons were the responsible species for the formation of this product. But a higher formation rate of this by-product was observed after the addition of persulfate and its formation was not negligible in the UV/ $K_2S_2O_8$ system without TiO_2 and valence-band

electrons. Indeed, Ahmed et al. and Ji et al. [6, 41] also found the same cleavage of the sulfonamide bonds induced by sulfate radicals attack on nitrogen.

In the UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems, by-product 4 with [MH⁺] = 195 was not formed since, in the UV/TiO₂ system, this product was formed by an electrophilic addition of •OH radicals to the aromatic ring. Indeed, hydroxyl and sulfate radicals do not react similarly with sulfaclozine: •OH prefer to react with the molecule through hydrogen abstraction or through addition on the double bond while SO₄^{•-} prefer to react with the molecule by electron transfer [15, 22].

In the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system, both by-products 5 and 6 with [MH⁺] = 301 were formed with an abundance similar to that obtained in the UV/TiO₂ system (97% and 88% respectively), whereas in the UV/K₂S₂O₈ system only by-product 5 was formed. It was assumed that the formation of these two products resulted from an addition of •OH radical to the aromatic ring. However, the sulfate radical reacts with sulfaclozine by addition to the aniline ring leading to the formation of carbon-centered radicals via electron transfer from the organic compound to the sulfate radical, prior to the formation of hydroxylated products. The addition of sulfate radicals in the *ortho* position to –SO₂– group may be difficult due to steric hindrance and thus, the product 6 could not be formed with sulfate radicals. On the other hand, a new by-product with the same MW was detected in SIM mode in UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems. This compound could be obtained from the hydroxylation on the amine of aniline moiety. The same site of hydroxylation was obtained by Ahmed et al. for the degradation of sulfamethoxazole [6] and by Fan et al. for the degradation of sulfamethazine [29] with sulfate radicals.

3.8. Comparison in the different activation systems of persulfate

The sulfaclozine degradation in the UV/K₂S₂O₈, UV/TiO₂/K₂S₂O₈, solar light/K₂S₂O₈, and Fe(II)/K₂S₂O₈ systems (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L⁻¹ (88 μmol L⁻¹), [Fe(II)] = 1 mM, TiO₂ dose = 2.5 g L⁻¹, initial pH = 7) was compared and figure 10 shows results for which different [K₂S₂O₈]/[SCL] ratios were used. For [K₂S₂O₈]/[SCL] of 20, 100 and 200 the highest percentage of sulfaclozine elimination was always obtained for the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system. However, for [K₂S₂O₈]/[SCL] = 500 the percentage of the elimination of sulfaclozine was almost the same for the following systems: UV/K₂S₂O₈, UV/TiO₂/K₂S₂O₈, solar light/K₂S₂O₈ meaning that for this concentration it is not necessary to add TiO₂ since the reaction could be limited by the number of available photons.

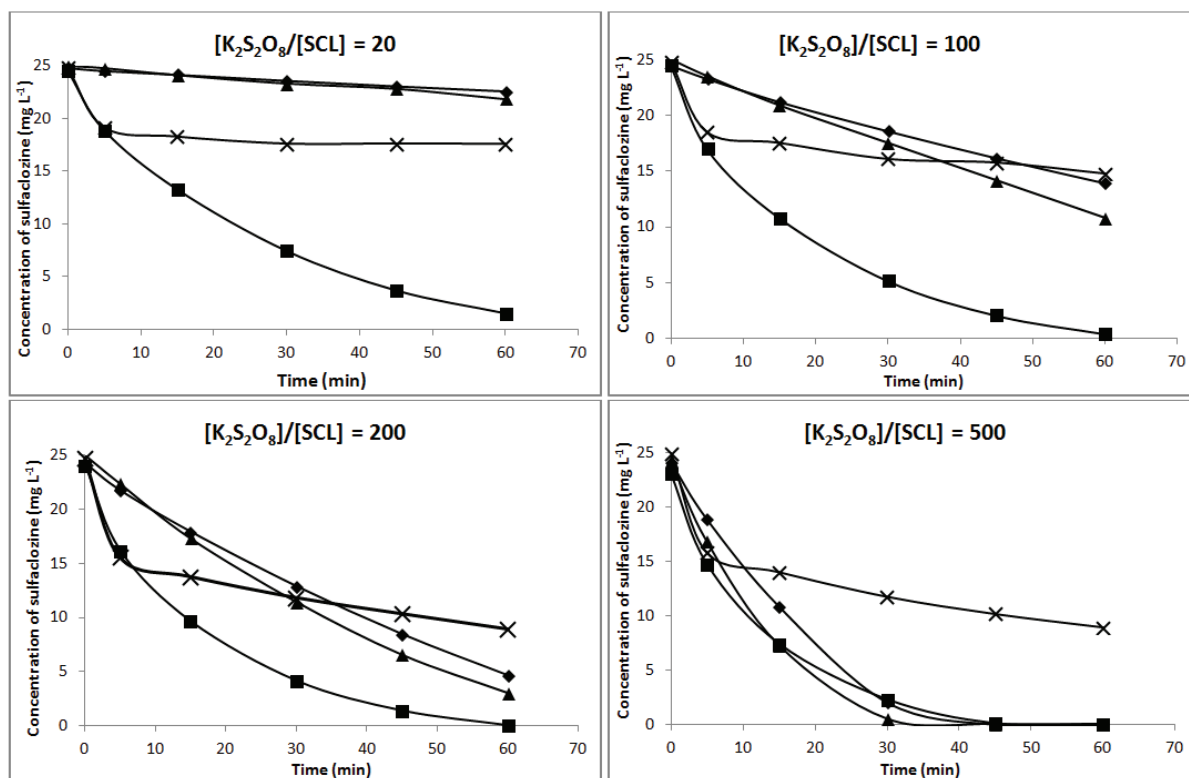


Fig.10. Comparison of the degradation of sulfaclozine in: (♦) UV/ $K_2S_2O_8$; (■) UV/ $TiO_2/K_2S_2O_8$; (▲) solar light/ $K_2S_2O_8$ and (×) Fe(II)/ $K_2S_2O_8$ (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L^{-1} ($88\ \mu\text{mol L}^{-1}$), $[Fe(II)] = 1\text{ mM}$, TiO_2 dose = 2.5 g L^{-1} , initial pH = 7).

It is noteworthy that for the first 5 min, the rates of sulfaclozine degradation in UV/ $TiO_2/K_2S_2O_8$ and in Fe(II)/ $K_2S_2O_8$ were the same but the rapid conversion of Fe(II) to Fe(III) can be a reason for the limited oxidizing capability of the system for a longer time.

4. Conclusions

Activating persulfate ions with UV, solar irradiation, Fe(II) and UV/ TiO_2 systems for $SO_4^{\bullet-}$ generation was found to be efficient for the elimination of sulfaclozine from water. The highest percentage of the elimination of sulfaclozine was obtained in the UV/ $TiO_2/K_2S_2O_8$ system. It was also found that in the UV/ $TiO_2/K_2S_2O_8$, at pH 7 and with $[K_2S_2O_8]/[\text{sulfaclozine}] = 100$, both hydroxyl and sulfate radicals were responsible for sulfaclozine degradation, whereas at pH 11 there was no intervention of sulfate radicals. Moreover, in the Fe(II)/UV system, both the concentrations of persulfate and Fe (II) played an important role on the degradation rate of sulfaclozine since a relatively high concentration of persulfate or Fe(II) can cause no enhancement or decrease in the degradation rate of sulfaclozine. The second-order rate constant of the reaction between sulfaclozine and $SO_4^{\bullet-}$

radicals was determined by a competitive kinetic method and two values of $7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were found (depending on the references used), which are close to that obtained between SCL and $\bullet\text{OH}$ radicals. The comparison of by-products formation in the UV/TiO₂, UV/TiO₂/K₂S₂O₈ and UV/K₂S₂O₈ systems confirmed the proposed intervention of O₂^{•-} radicals in the degradation mechanism of sulfacolzine in the UV/TiO₂ system and showed different hydroxylation sites for $\bullet\text{OH}$ and SO₄^{•-} radicals.

Acknowledgments

The authors are thankful to the Région Rhône-Alpes for financing a part of this work in the frame of C-Mira project, as well as to the Lebanese Association for Scientific Research (LAsER) for the financial support.

References

- [1] İ. Şentepe, G. Eraslan, Pharmacokinetic of sulfaclozine in broiler chickens, *Food and Chemical Toxicology*, 48 (2010) 448-451.
- [2] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, 75 (2009) 417-434.
- [3] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35 (2009) 402-417.
- [4] A. Fabiańska, A. Białk-Bielińska, P. Stepnowski, S. Stolte, E.M. Siedlecka, Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: Kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, 280 (2014) 579-587.
- [5] X. He, S.P. Mezyk, I. Michael, D. Fatta-Kassinos, D.D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of β -lactam antibiotics by the activation of H₂O₂ and Na₂S₂O₈ under UV-254 nm irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 279 (2014) 375-383.
- [6] M. Mahdi Ahmed, S. Barbati, P. Doumenq, S. Chiron, Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination, *Chemical Engineering Journal*, 197 (2012) 440-447.
- [7] S.H. Liang, C.M. Kao, Y.C. Kuo, K.F. Chen, B.M. Yang, In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system, *Water Research*, 45 (2011) 2496-2506.
- [8] Y. Qian, X. Zhou, Y. Zhang, P. Sun, W. Zhang, J. Chen, X. Guo, X. Zhang, Performance of α -methyl-naphthalene degradation by dual oxidant of persulfate/calcium peroxide: Implication for ISCO, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 538-546.
- [9] R.H. Waldemer, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, J.T. Nurmi, Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 1010-1015.
- [10] S.L. Budaev, A.A. Batoeva, B.A. Tsybikova, Degradation of thiocyanate in aqueous solution by persulfate activated ferric ion, *Minerals Engineering*, 81 (2015) 88-95.
- [11] J.M. Monteagudo, A. Durán, R. González, A.J. Expósito, In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe²⁺ ions, and H₂O₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177 (2015) 120-129.
- [12] T.K. Lau, W. Chu, N.J.D. Graham, The Aqueous Degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of Reaction Mechanisms via Dimerization and Mineralization, *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 613-619.
- [13] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado, Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998) 347-356.
- [14] K.L. Ivanov, E.M. Glebov, V.F. Plyusnin, Y.V. Ivanov, V.P. Grivin, N.M. Bazhin, Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133 (2000) 99-104.
- [15] P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R.W. Fessenden, Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds, *Journal of the American Chemical Society*, 99 (1977) 163-164.

- [16] R. Hazime, Q.H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber, J.M. Chovelon, Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 286-291.
- [17] Y. Wang, C.-s. Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Research*, 33 (1999) 2031-2036.
- [18] Y.-H. Guan, J. Ma, X.-C. Li, J.-Y. Fang, L.-W. Chen, Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 9308-9314.
- [19] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
- [20] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Research*, 35 (2001) 1022-1028.
- [21] C. Liang, H.-W. Su, Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 5558-5562.
- [22] T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol, *Chemical Engineering Journal*, 224 (2013) 10-16.
- [23] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 513-886.
- [24] C.L. Clifton, R.E. Huie, Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO₄⁻. Alcohols, *International Journal of Chemical Kinetics*, 21 (1989) 677-687.
- [25] Y. Chen, S. Yang, K. Wang, L. Lou, Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172 (2005) 47-54.
- [26] L. Ismail, A. Rifai, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine, *Applied Catalysis B: Environmental*, 185 (2016) 88-99.
- [27] Y. Ji, L. Zhou, C. Ferronato, X. Yang, A. Salvador, C. Zeng, J.-M. Chovelon, Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 254 (2013) 35-44.
- [28] R.C. Zhang, P.Z. Sun, T.H. Boyer, L. Zhao, C.H. Huang, Degradation of Pharmaceuticals and Metabolite in Synthetic Human Urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 3056-3066.
- [29] Y. Fan, Y. Ji, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou, Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, 300 (2015) 39-47.
- [30] H. Herrmann, On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 3935-3964.
- [31] C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple, *Chemosphere*, 55 (2004) 1213-1223.

- [32] I. Epold, M. Trapido, N. Dulova, Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 452-462.
- [33] Y. Ji, C. Ferronato, A. Salvador, X. Yang, J.-M. Chovelon, Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics, *Science of The Total Environment*, 472 (2014) 800-808.
- [34] L. Zhou, W. Zheng, Y. Ji, J. Zhang, C. Zeng, Y. Zhang, Q. Wang, X. Yang, Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system, *Journal of Hazardous Materials*, 263, Part 2 (2013) 422-430.
- [35] A. Romero, A. Santos, F. Vicente, C. González, Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage, *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010) 257-265.
- [36] N. Kashif, F. Ouyang, Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂, *Journal of Environmental Sciences*, 21 (2009) 527-533.
- [37] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan, The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol, *Chemical Engineering Journal*, 128 (2007) 51-57.
- [38] S.P. Mezyk, T.J. Neubauer, W.J. Cooper, J.R. Peller, Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation of Sulfa Drugs in Water: Absolute Kinetics and Efficiencies of Hydroxyl Radical and Hydrated Electron Reactions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007) 9019-9024.
- [39] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [40] Y.-T. Lin, C. Liang, J.-H. Chen, Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere*, 82 (2011) 1168-1172.
- [41] Y. Ji, Y. Fan, K. Liu, D. Kong, J. Lu, Thermo activated persulfate oxidation of antibiotic sulfamethoxazole and structurally related compounds, *Water Research*, 87 (2015) 1-9.

Chapitre V:
Résultats et discussions - Article 3

Chapitre V: Résultats et discussions:

Article 3: Effect of water constituents on the degradation of sulfaclozine in the three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈.

(Will be submitted to Applied Catalysis B: Environmental)

Résumé chapitre V

Les études de dégradation par photocatalyse hétérogène utilisant le dioxyde de titane comme catalyseur ou par oxydation chimique utilisant le persulfate comme oxydant, ont montré une grande efficacité pour l'élimination de la sulfaclozine dans l'eau. Toutefois, les espèces présentes dans les eaux naturelles tels que les ions inorganiques et les substances humiques peuvent affecter l'efficacité de ces systèmes en piégeant les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$, en s'adsorbant sur la surface de TiO₂, en absorbant les irradiations UV et/ou en générant des intermédiaires réactifs pouvant intervenir dans la dégradation de la sulfaclozine.

Dans la littérature il en ressort des résultats contradictoires quant à l'effet observé dû à l'addition des ions inorganiques aux procédés d'oxydation avancée (POA), dépendant de la nature du polluant étudié, de l'effet des ions sur l'adsorption du polluant et de la capacité des ions de piéger les espèces réactives tels que les radicaux $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et les trous de la bande de valence.

Dans ce contexte nous avons étudié l'effet des ions carbonates, phosphates, nitrates et chlorures ainsi que l'effet des acides humiques sur la dégradation du sulfaclozine dans trois systèmes: UV/TiO₂, UV/TiO₂/K₂S₂O₈ et UV/K₂S₂O₈. Il est important de rappeler que la sulfaclozine est faiblement adsorbée à la surface de TiO₂ à pH neutre et basique (elle s'hydrolyse rapidement à pH acide).

Cette étude a montré que l'addition des carbonates ou des phosphates sur les deux systèmes suivants UV/TiO₂ et UV/TiO₂/K₂S₂O₈ a accéléré la dégradation de la sulfaclozine alors qu'aucun effet n'a été observé dans le système UV/K₂S₂O₈. En effet, il s'est avéré que les ions

carbonates et phosphates avaient été activé par les trous de la bande de valence de TiO_2 pour générer des espèces réactives se rajoutant aux autres espèces réactives.

En ce qui concerne les ions chlorures et nitrates nous avons montré qu'ils augmentaient l'adsorption de la sulfaclozine à la surface de TiO_2 (43%) certainement par une force ionique accrue au sein de la solution, ces deux derniers ions ne s'adsorbant que faiblement à la surface du catalyseur.

L'addition de substances humiques dans les différents systèmes a montré un effet peu significatif sur les systèmes UV/ TiO_2 et UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ alors qu'une inhibition de la dégradation de la sulfaclozine a été observée dans le système UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Finalement, la dégradation de la sulfaclozine dans le système UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ a été négativement affecté par les espèces présentes dans l'eau du Rhône alors que les systèmes UV/ TiO_2 et UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ont montré une meilleure efficacité que dans l'eau ultra pure. Ces résultats confirment les hypothèses faites sur l'effet des différents ions inorganiques sur la dégradation de la sulfaclozine et surtout l'effet des ions carbonates qui sont présents dans l'eau du Rhône à une concentration voisine de 2,23 mM.

Effect of water constituents on the degradation of sulfaclozine in the three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈.

Liliane Ismail^{a,b,}, Corinne Ferronato^a, Ludovic Fine^a, Farouk Jaber^{b,c}, Jean-Marc Chovelon^a*

^a *Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France*

^b *Conseil National de la Recherche Scientifique, Commission Libanaise de l'Energie Atomique, Laboratoire d'Analyse des Polluants Organiques, B.P. 11-8281, Riad El Solh, 11072260 Beyrouth, Liban*

^c *Laboratoire d'Analyse des Composés Organiques (509), Faculté des sciences, Université libanaise, Hadath, Liban*

*Corresponding author: Tel. : +33 [0] 4 72 43 26 38; fax: +33 [0] 4 72 44 53 99; e-mail: liliane-isma3il@hotmail.com; liliane.ismail@ircelyon.univ-lyon1.fr.

Abstract

Carbonate, phosphate, chloride ions and humic substances are among the compounds most present in natural water. These non-target compounds can greatly affect the efficiency of advanced oxidation processes used for water decontamination due to their capacity to interfere with the adsorption of the target compounds on the surface of TiO₂, absorb photons, scavenge •OH radicals and generate photochemical reactive intermediates. It is therefore important to evaluate the effect of these compounds on the degradation rate of sulfaclozine.

In this work, the degradation kinetics of sulfaclozine, in the presence and in the absence of these compounds, were monitored in three different systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈.

The results showed that carbonate and phosphate ions enhanced the degradation rate of sulfaclozine in UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems while no effect was observed in the UV/K₂S₂O₈ system. This enhancement was attributed to the formation of new reactive species such as carbonate and hydroxyl radicals activated by TiO₂ holes.

In the presence of humic substances, an inhibitory effect was observed in the UV/K₂S₂O₈ system while no significant effect was identified in the UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems.

Moreover, chloride ions enhanced the adsorption of sulfaclozine on the surface of TiO₂ but no significant effect on the degradation was found.

The application of the UV/K₂S₂O₈ system for the elimination of sulfaclozine from river water was shown to be negatively affected by water constituents, while the application of UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems in river water was more efficient than its application in ultra pure water.

1. Introduction

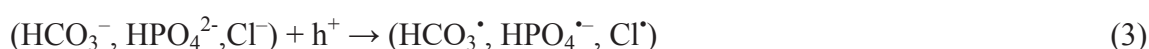
Sulfonamides are a group of broad-spectrum antibiotics widely used for clinical and veterinary purposes for the treatment of bacterial infections [1-3]. Unfortunately, these compounds are not totally metabolized in the body and are excreted unchanged in water. Antibiotics, as biologically active molecules, are not eliminated in the conventional wastewater treatment plants using biological treatments [4-6], and their persistence in the environment can have health implications such as allergies, cancer and also can induce bacterial resistance to antibiotics [7]. Therefore, complimentary treatments such as the advanced oxidation processes (AOPs) were used to generate reactive species, especially hydroxyl radicals that can oxidize organic compounds [8-10]. Among the different AOPs, heterogeneous photocatalysis using TiO₂ as a catalyst has emerged as a promising process for eliminating antibiotics from water [11, 12]. It is based on the generation of (e⁻/h⁺) pair leading to the formation of reactive species, such as hydroxyl radicals and superoxide radical anions, when illuminated with photons whose energy is equal or greater than their band-gap energy [13-15].

Sulfate radicals have also a strong oxidation-reduction potential (2.6 V/ENH) and could be applied for the degradation of organic matter [16, 17]. Sulfate radicals can be generated from persulfate activated by UV or by the TiO₂ photocatalytic system by trapping the photogenerated electrons in the conduction band. In the latter case the photocatalytic degradation should be enhanced due to the fact that the e⁻/h⁺ recombination rate will be reduced and further radical species will be produced.

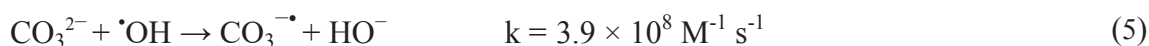
However, AOPs application and more particularly heterogeneous photocatalysis in real water can be affected by the presence of inorganic ions such as carbonate, phosphate and chloride ions and also by the presence of humic substances (HS).

Inorganic ions are usually assumed to decrease the efficiency of AOPs for the following reasons:

1) by scavenging the reactive species such as $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and valence-band holes of TiO_2 to form less reactive species according to the following reactions:



For example, with carbonate ions which are among the ions most present in water with environmentally relevant concentration ranging from 0.4 to 4 mM a scavenging effect is observed due to the following reactions: [18-21]

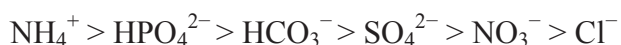


Moreover, carbonate ions have been reported to scavenge TiO_2 valence-band holes (h^+) as well [22]:



2) by competing with organic molecules to adsorb on the surface of TiO_2 . For example, Guillard et al. [23] assumed that the decrease of the photocatalytic efficiency of Methylene Blue in the presence of inorganic ions (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) was due to the formation of an inorganic salt layer at the surface of TiO_2 which inhibits the approach of Methylene Blue molecule and then reduces its adsorption on the surface of TiO_2 .

Indeed, it is well known that inorganic ions are well adsorbed on the TiO_2 surface and are ranked according to their effect on the competitive adsorption as the following [24]:



It is noteworthy that the pH has an effect on the electrostatic charge of the TiO_2 surface which determines the density of TiOH^{2+} groups, and at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ (= 6.5), TiO_2 is negatively charged and a depressed adsorption of the anions is expected, nevertheless,

phosphate and carbonate ions were still adsorbed on the surface of TiO₂ unlike SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻ [24].

Moreover, Autin et al. [25] have observed that in the presence of carbonate ions in the solution, the size of the TiO₂ aggregates increased, possibly resulting from complexation reactions, thereby decreasing the interaction surface between the catalyst and the substrate and thus the effectiveness of the photocatalytic degradation.

A number of studies has examined the effect of various inorganic ions on the degradation of organic molecules in different AOPs. For example, Lair et al. [26] observed an inhibition of the degradation of naphthalene by heterogeneous catalysis on TiO₂ when carbonate ions were added, and they explained these findings by: 1) the scavenging of •OH radicals by carbonate ions according to eq.4 and eq.5 and 2) by the adsorption competition between HCO₃⁻ and naphthalene molecule.

If a decrease of the efficiency of the treatment is usually observed, some authors found that, on the contrary, inorganic ions enhanced the degradation. For example, Hu et al. [12] observed that the degradation of sulfamethoxazole, a sulfonamide, was actually enhanced by the presence of carbonate ion at pH 9, and the level of enhancement significantly increased at higher carbonate concentrations. They explained these results by the fact that, even though CO₃^{•-} is less reactive than •OH, it is more selective towards organic compounds and has a high reactivity with the aniline group which is present in the structure of sulfonamides ($k_{(\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{aniline})} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [27].

Moreover, Ji et al. observed an enhancement in atenolol (ATL) degradation and explained these findings by considering that HCO₃⁻ were present in TiO₂ suspensions at much higher concentration than ATL and these ions would interact more strongly with Ti(IV) than ATL. As a result, HCO₃⁻ ions might be able to scavenge adsorbed •OH more efficiently than ATL and since CO₃^{•-} is less reactive and has fairly longer life-time than •OH, it could reach a much higher steady-state concentration on TiO₂ surface, which enables them to diffuse into the bulk aqueous solution and react with ATL molecules [21].

Regarding to phosphate ions, Zhao et al. [28] found that, for the molecules poorly adsorbed on TiO₂ surface, the addition of phosphate ions can enhance the degradation rate in the photocatalytic system by promoting the generation of •OH radicals.

Moreover, humic substances (HS) are ubiquitously present in aquatic systems as well, and may affect the photocatalytic process by competing with the target compound to adsorb on the surface of TiO_2 and by scavenging $\bullet\text{OH}$ radicals. In addition, humic substances can absorb UV but in this case reactive species could be generated such as hydroxyl radicals and singlet oxygen [29-31].

Sulfaclozine (4-amino-N-(6-chloropyrazin-2-yl) benzenesulfonamide) is an antibiotic that belongs to the family of sulfonamides. It is widely used for the treatment of poultry diseases [32]. Sulfaclozine contains an aniline group in its structure and was found to be weakly adsorbed on the surface of TiO_2 at pH 7 but efficiently eliminated with the following three systems: UV/ TiO_2 , UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in ultra pure water [33, 34]. On the other hand, the efficiency of the above mentioned systems has just been examined in ultra pure water. Since their efficiency can always be affected by the presence of inorganic ions and humic substances, the main objective of this study was to obtain an insight of river water effect on the degradation of sulfaclozine. Hence, we studied the effect of different concentrations of carbonate, phosphate, chloride ions and humic substances on the degradation of sulfaclozine for the three systems UV/ TiO_2 , UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Moreover, the degradation of sulfaclozine in river water was conducted in the three systems and was compared to that in the ultra pure water.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

Sulfaclozine sodium (99% purity) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Titanium dioxide AEROXIDE TiO_2 P 25 was provided by Evonik Degussa with a specific BET area of $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a mean particle size of 30 nm and crystal distribution of 80% anatase and 20% rutile. Polyvinylidene fluoride PVDF filters (0.45 μm) were purchased from Millipore. Potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), acetonitrile, formic acid, potassium nitrate (KNO_3), sodium chloride (NaCl), sodium bicarbonate (NaHCO_3), sodium phosphate (Na_2HPO_4) and the HS were purchased from Sigma-Aldrich. Ultra pure water was obtained from a Millipore Waters Milli-Q water purification system. Other reagents were at least of analytical grade.

2.2. Experimental procedure

Experiments were performed in an open Pyrex glass reactor (cut-off at 295 nm) with an inner diameter of 4 cm and a height of 9 cm with a double walled cooling water jacket to keep the

temperature of the solutions constant throughout the experiments (20 °C). An HPK 125 W Philips water cooled mercury lamp with a maximum emission wavelength of 365 nm and in a lower emission wavelength of 312 nm, was used as a light source. The radiant flux entering the irradiation cell was measured by a VLX-3W radiometer with a CX-365 detector (UV-A) and a value of 4 mW cm⁻² was found at the walls of the reactor. Adequate persulfate doses were added into 25 mL of sulfaclozine solution (88 μmol L⁻¹) and the reaction solution was mixed by a magnetic stirrer to ensure homogeneity during the reaction. When needed, 2.5 g L⁻¹ of TiO₂ was added 20 minutes before irradiation to reach the adsorption-desorption equilibrium. Inorganic ions and humic substances were added at the beginning of the experiments. The first sample was taken out at the end of the dark adsorption period just before turning on the irradiation, in order to determine the bulk sulfaclozine concentration. This value was taken as the initial concentration for the photocatalytic experiment. During irradiation, the samples were with-drawn regularly from the reactor and filtered immediately through 0.45 μm PVDF membrane filters to remove TiO₂ particles.

2.3. Analytical methods

2.3.1. HPLC-DAD

The concentration of sulfaclozine during the degradation was determined using Shimadzu VP series HPLC system equipped with a photodiode array detector (PDA). A 20 μL of filtered irradiated samples (25 mg L⁻¹) was directly injected. Analytical separations were performed using an Interchim C18 column (125 mm × 4 mm, particle size 5 μm) with a mobile phase of 80% water at pH 3 (adjusted with formic acid) and 20% ACN at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹. The detection wavelength was 271 nm, corresponding to λ_{max} of sulfaclozine at pH 3.

2.3.2. Total Organic Carbon analysis

After filtration through 0.45 μm PVDF membrane filter, the organic carbon amount in the initial humic substances (HS) solution was determined by a TOC-L (Shimadzu) and calibration was achieved with potassium hydrogen phthalate standard.

3. Results and discussion

3.1. Effect of phosphate ions on the degradation of sulfaclozine

To study the effect of phosphate ions on sulfaclozine degradation, different concentrations of phosphate ions (0.05, 0.1, 0.2 and 1 mM) were added to the three systems *viz.* UV/K₂S₂O₈,

UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ (initial concentration of sulfaclozine = 25 mg L⁻¹, 88 μmol L⁻¹).

Figure 1 shows that the addition of phosphate ions on the UV/K₂S₂O₈ system has no significant effect. This result can be explained by the fact that the kinetic rate constants of •OH and SO₄^{•-} radicals with phosphate ions are relatively low (HPO₄²⁻ = 1.5 × 10⁵ M⁻¹ s⁻¹ and 1.2 × 10⁶ M⁻¹ s⁻¹ respectively and H₂PO₄⁻ = 2 × 10⁴ M⁻¹ s⁻¹ and < 7 × 10⁴ M⁻¹ s⁻¹ respectively [35]) and that the kinetic rate constants of sulfaclozine with these radicals is more than 1000 times higher (k(•OH,SCL) = 5.9 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹ and k(SO₄^{•-},SCL) = 7.5 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹) [34].

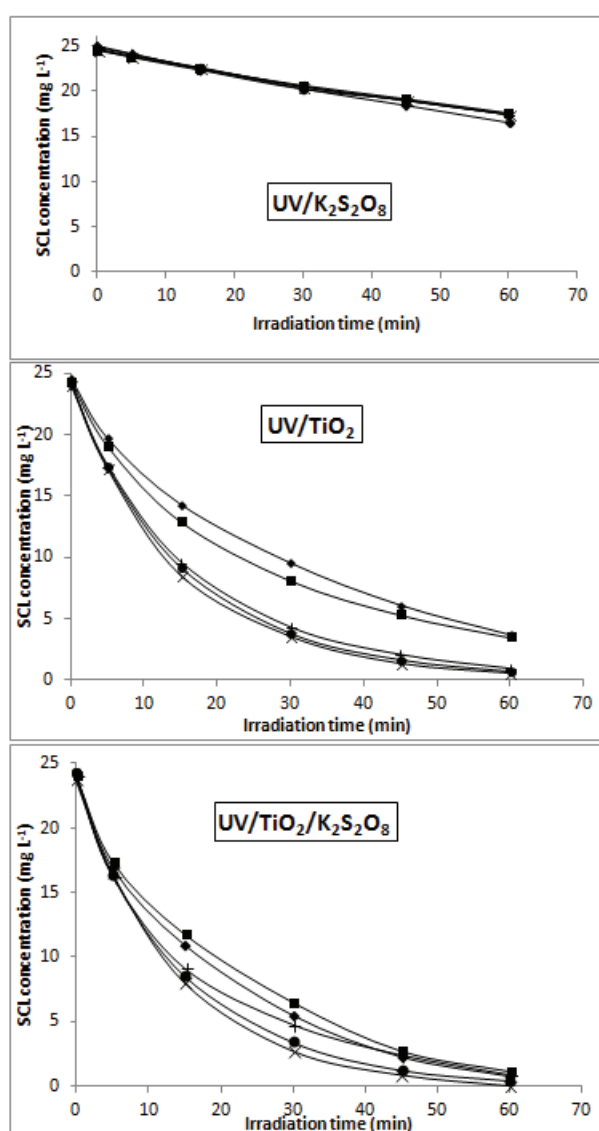


Fig.1. Effect of phosphates on the degradation of sulfaclozine in: UV, UV/K₂S₂O₈, UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈: (◆) 0 mM phosphate, (■) 0.05mM phosphate, (+) 0.1mM phosphate, (●) 0.2 mM phosphate, and (×) 1mM phosphate.

Concerning the UV/TiO₂ system, the increase of phosphate concentration from 0 to 0.1 mM accelerated the oxidation of sulfaclozine but for higher phosphate concentrations (0.2 and 1 mM) no further enhancement of sulfaclozine degradation was observed.

The enhancement of sulfaclozine degradation was less observed in the UV/TiO₂/K₂S₂O₈ system than that in the UV/TiO₂ system and a decrease is even observed from 0 to 0.05 mM.

The enhancement was not expected and could be explained by considering an increase of ROS (reactive oxygen species) in solution coming both from phosphate and hydroxyl anions. For example, Brusa et al. [36] suggested that the trapping of h⁺ by phosphate ions adsorbed on the semi-conductor surface may be envisaged as adequate route to generate (HO)₂PO₂•. In this case, even if the reactivity of (HO)₂PO₂• is low, their great amount in solution can cumulate with hydroxyl radicals provoking an enhancement of the degradation.

Moreover Zhao et al. [28] and Liao et al. [37] suggested that phosphate ions specifically adsorbed on TiO₂ surface make its surface negatively charged which enhances the separation of the photogenerated holes and electrons and thus allowing holes of the catalysis surface to react with the water adsorbed on its surface. Consequently more free •OH will be formed as it was observed by Sheng et al. [38] so that the degradation of substrates with a weak adsorption on TiO₂ and susceptible to hydroxyl radical attack will be accelerated by the addition of phosphate ions.

Concerning the lower enhancement obtained with TiO₂/K₂S₂O₈ system we could suggest that since the TiO₂ surface is strongly negatively charged, the formation of SO₄^{•-} from e_{CB}⁻ could not be achieved since S₂O₈²⁻ will no longer be adsorbed onto TiO₂. Of course such hypothesis should be confirmed.

3.2. Effect of carbonate ions on the degradation of sulfaclozine

To investigate the effect of carbonate ions on the degradation of 25 mg L⁻¹ (88 µg L⁻¹) of sulfaclozine in the UV, UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems, different sodium bicarbonate concentrations ranging from 0 to 10 mM were used. The pH of the solution after the addition of carbonate ions was 8.4; It is noteworthy that at this pH carbonate was mainly present as HCO₃⁻ (pKa(HCO₃⁻/CO₃²⁻) = 10.32) and that sulfaclozine is poorly adsorbed on the surface of TiO₂ (less than 4%) [33].

Figure 2 shows that in the UV system, no degradation was observed regardless of the concentration of carbonate ions added, meaning that no direct or photo-induced degradation took place under these experimental conditions.

In the UV/K₂S₂O₈ system, the variation of carbonate concentration did not affect significantly the degradation rate of sulfaclozine. Since in the UV/K₂S₂O₈ system, both SO₄^{•-} radicals and [•]OH radicals (which can be produced either from water molecules (eq.7) or from ⁻OH in alkaline conditions (eq.8)), were present in the solution, it seems that any of them interact significantly with carbonate ions.

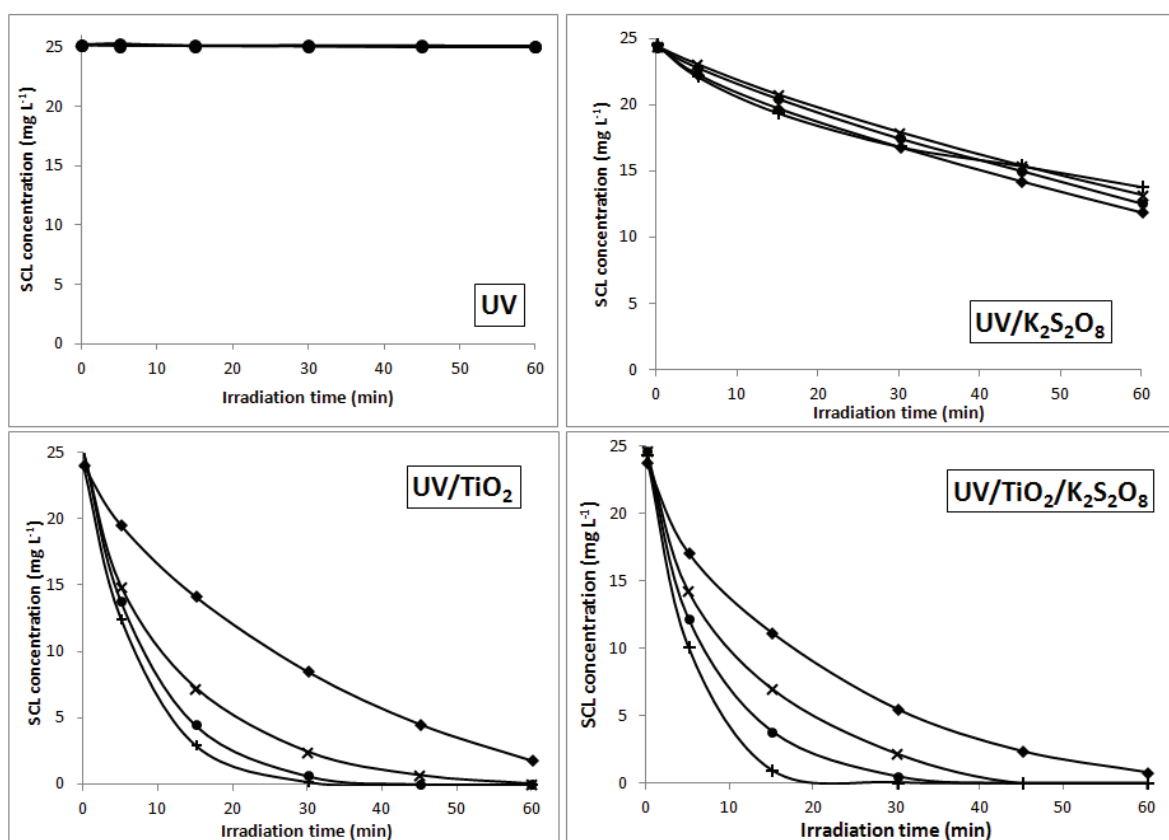


Fig.2. Effect of carbonates on the degradation of sulfaclozine in UV, UV/K₂S₂O₈, UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems: (♦) 0mM HCO₃⁻, (×) 2 mM HCO₃⁻, (●) 5mM HCO₃⁻ and (+) 10 mM HCO₃⁻.

For the two following photocatalytic systems, *viz.* UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈, preliminary experiments were conducted to determine whether the addition of carbonate ions affect the adsorption of sulfaclozine, but no significant modification was observed. However, sulfaclozine degradation was enhanced in the presence of carbonate ions, and the level of enhancement increased in line with the increasing concentration of HCO₃⁻.

Since sulfaclozine is weakly adsorbed on the TiO₂ surface and that the addition of carbonate ions did not modify its adsorption, we could also assume here, that the increase in the reactivity is due to an increase of reactive species such as carbonate radicals. Since carbonate ions scavenge hydroxyl radicals which are more reactive, it is unlikely that their formation comes from hydroxyl scavenging. Furthermore, this reaction should rather decrease the rate of the degradation. In this context we can assume their formation from holes scavenging since it is known that carbonates ions can be well adsorbed on TiO₂ surface.

To confirm these hypotheses, two additional experiments were proposed. In the first one, a batch of experiments was conducted in an homogeneous system generating only hydroxyl radicals (e.g. the UV/Nitrate system) to see the effect of carbonates on the scavenging of •OH radicals, while in the second one, experiments were conducted in the presence of phosphate ions in the UV/TiO₂ system since the latter are well adsorbed on the TiO₂ surface and thus can limit the availability of the conduction-band holes for the oxidation of carbonates as was shown in part 3.1.

3.2.1 Effect of the addition of carbonates on the degradation of sulfaclozine in the UV/Nitrate system

Nitrate ions irradiated with UV light are assumed to generate •OH radicals according to the following reaction:



In this study, different concentrations of nitrate (1, 2, 5 and 10 mM) were used for the oxidation of sulfaclozine as shown in figure 3, thus, as expected, an increase of the degradation rate of sulfaclozine in line with nitrate concentrations was found, resulting from a higher generation of •OH radicals. Then, by choosing an initial nitrate concentration of 10 mM, different carbonate concentrations were added in the UV/Nitrate system, and figure 4 shows that in presence of low carbonate concentrations (e.g. 2 and 5 mM) a negligible effect on SCL oxidation was found. On the other hand, a higher concentration of carbonates (10 mM) inhibited sulfaclozine degradation which was likely due to a scavenging of •OH radicals by carbonates and not due to a pH change since the pH was almost the same with 2 and 10 mM of carbonate ions (pH = 8.9 and pH = 9.3 respectively).

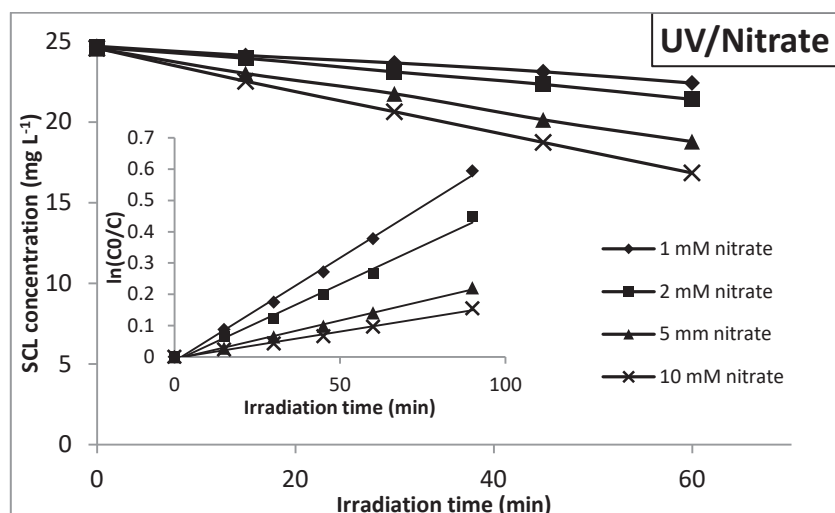
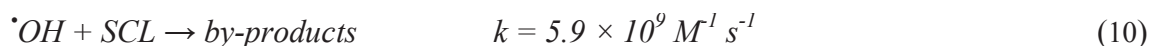


Fig.3. Degradation of sulfaclozine in the UV/Nitrate system with different nitrate concentration.

At low carbonate concentrations no scavenging effect was found which can be explained by the fact that the rate constant between $\bullet\text{OH}$ radicals and sulfaclozine (eq. 10) is much higher than that between hydroxyl radicals and carbonate ions, (eq.4).



However, when the concentration of the latter increases, eq. 4 can no longer be neglected and $\bullet\text{OH}$ radicals can then be more scavenged.

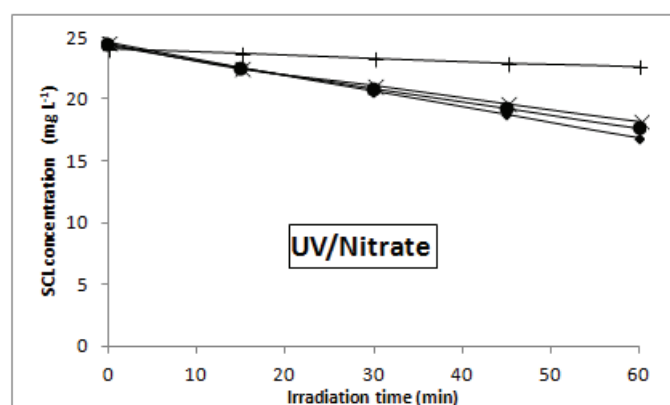


Fig.4. Effect of the addition of different concentrations of carbonates on the UV/Nitrate system: (♦) 0mM HCO_3^- , (×) 2 mM HCO_3^- , (●) 5mM HCO_3^- and (+) 10 mM HCO_3^- .

To evaluate the rate of hydroxyl radical scavenging by carbonate ions in the presence of sulfaclozine, the following equation was used:

$$\eta = \frac{k_{(\bullet\text{OH},\text{HCO}_3^-)}[\text{HCO}_3^-]}{k_{(\bullet\text{OH},\text{HCO}_3^-)}[\text{HCO}_3^-] + k_{(\bullet\text{OH},\text{SCL})}[\text{SCL}]} \quad (11)$$

Scavenging values of 3%, 8% and 14% were found for carbonate concentrations of 2 mM, 5mM and 10 mM respectively, which remains relatively low and hence allow us to conclude that this mechanism does not represent an important source of carbonate radicals which is in agreement with the finding obtained with the UV/K₂S₂O₈ system. In the same way we assume that this reaction will not be able to reduce significantly the sulfaclozine degradation in the UV/TiO₂, and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems since we are in the same range of carbonate concentration.

3.2.2 Effect of the addition of phosphates on the degradation of sulfaclozine in the UV/TiO₂ system in the presence of carbonates

To evaluate the ability of TiO₂ valence-band holes to generate carbonate radicals from carbonate ions, different concentrations of phosphate ions (0.05, 0.1, 0.2, and 1 mM) in the presence of 5mM carbonate were used during the sulfaclozine photocatalytic degradation. From figure 5 we can see that the addition of phosphate ions reduced the promoting effect of carbonate ions on the degradation of sulfaclozine. Furthermore, the higher the phosphate concentration added, the lower the promoting effect. This result can be explained by the fact that phosphate ions are more easily adsorbed on the surface of TiO₂ than carbonate ions and so hinder the direct hole oxidation of carbonate ions.

To conclude this part, we can propose that a part of carbonate ions are adsorbed on TiO₂ surface and carbonate radicals, as a new reactive species, are generated. These species cumulate to hydroxyl radicals explaining the observed enhancement. A scavenging effect with hydroxyl radicals could never explain an enhancement since hydroxyl radicals remain more reactive than carbonate radicals. So now why this finding is not always observed? Indeed, as proposed by Hu et al. [12], CO₃^{•-} has high reactivity with certain functional groups such as the aniline one which is present in the structure of sulfonamides ($k(\text{CO}_3^{\bullet-} + \text{aniline}) = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [27]. In addition, here as sulfaclozine is poorly adsorbed, the role usually

played by inorganic ions which desorb organic molecules from TiO₂ surface and then decrease the rate of reaction cannot occur in our case.

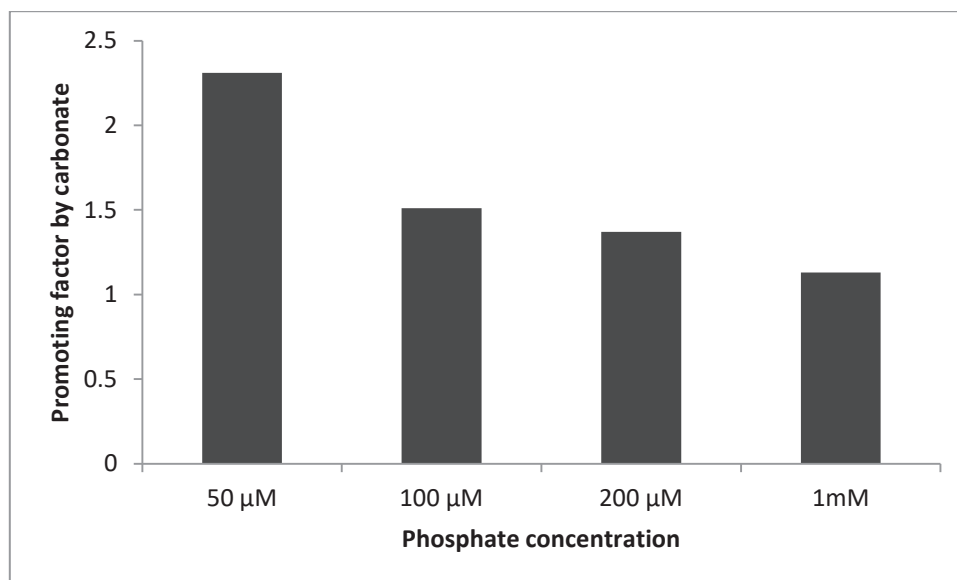
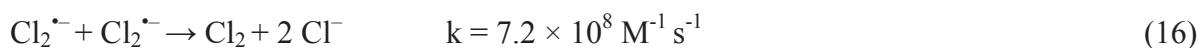
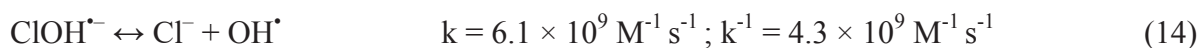
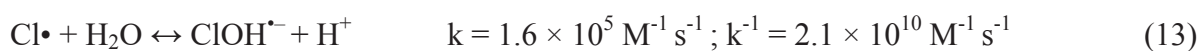
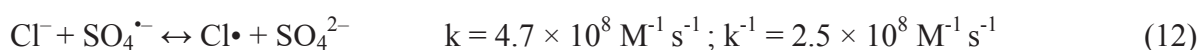


Fig.5. Effect of the addition of phosphates on the promoting effect of carbonates in the UV/TiO₂ system; [HCO₃⁻] = 5mM.

3.3 Effect of chloride ions on the degradation of sulfaclozine

Chloride ions are among the most abundant constituents of real waters and can greatly affect the degradation of sulfaclozine in water by reacting with the reactive species such as •OH and SO₄^{•-} radicals to generate less reactive radicals according to the following reactions [39, 40]:



Thus, the effect of the addition of chloride ions on UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems was investigated.

First of all, the adsorption of sulfaclozine on the surface of TiO_2 in the presence of three different concentrations of Cl^- (0.2, 0.5 and 1 mM) was conducted. The results show a similar enhancement of the adsorption for the three concentrations (adsorption of 48% of sulfaclozine after 90 min in the dark for all chloride concentrations).

This enhancement of sulfaclozine adsorption on TiO_2 surface in the presence of chloride ions might be due to an increase of the ionic strength which would reduce the electrostatic repulsion and push sulfaclozine molecules towards the surface of TiO_2 . It is noteworthy that this effect was not observed neither with phosphate nor with carbonate ions probably because they exhibit a greater adsorption on the TiO_2 surface. To confirm this hypothesis, additional experiments with nitrate ions for which the adsorption on TiO_2 surface is low [23, 41] were carried out. Here also, an enhancement of the adsorption of sulfaclozine similar to the one obtained in the presence of chloride ions was observed, which agrees with the assumption in which molecules are pushed toward the TiO_2 surface which is free (more or less) of inorganic ions.

Indeed, Sheng et al. [38] have shown that anions strongly adsorbed on TiO_2 surface make its surface strongly negatively charged due to the replacement of surface adsorbed H_2O by the anionic species. To verify this hypothesis they measured the point of zero charge (PZC) and observed that the PZC changed from 6.5 for naked TiO_2 to 2.3 in the presence of phosphate ions. So since the pK_a of SCL was found equal to 5.5 [33], it means that at pH 8.3 it will be negatively charged which explains why its adsorption onto TiO_2 in presence of phosphate ions is unlikely.

The degradation of sulfaclozine in the presence of chloride ions in the three systems was then conducted and the results were shown in figure 6. Results showed that chloride ions had no significant effect on the degradation of sulfaclozine in UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Similar results were observed by Liang et al. who found that chloride ions levels below 0.2 M did not affect the degradation of trichloroethylene with persulfate (PS) [42]. Furthermore, Monteagudo et al. found that in the presence of low concentrations of NaCl (up to $50 \text{ mg L}^{-1} = 0.86 \text{ M}$), the mineralization rate of carbamazepine achieved in the PS/US/UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 system was not affected [43]. These findings can be explained by the fact that even though chloride ion is an effective $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ scavenger since its reaction rate constant is high

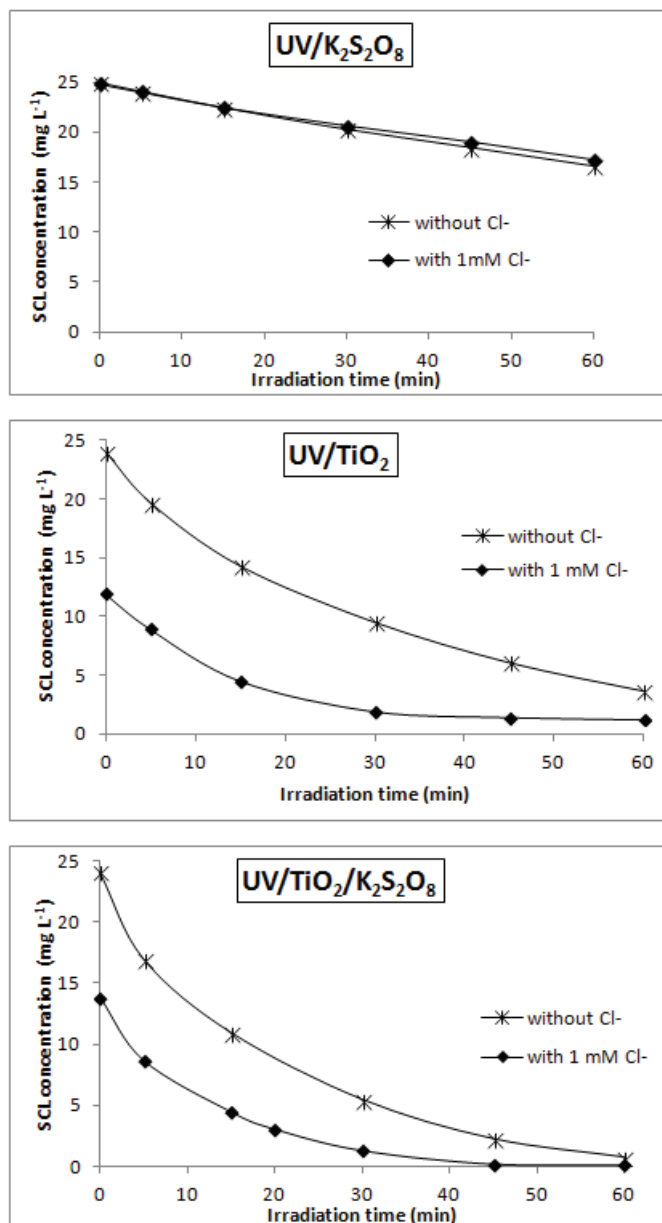


Fig. 6. Effect of Cl⁻ on the degradation of sulfaclozine in three different systems UV/K₂S₂O₈, UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈.

($4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively), its effectiveness is offset by the reverse reaction with the rate being ($6.1 \pm 0.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) eq.(14) at neutral and basic pH [44].



For the UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems, and after the adsorption-desorption equilibrium, the degradation of sulfaclozine was carried out and a slight decrease in the initial rate was observed mainly due to the decrease of the initial concentration of sulfaclozine after the adsorption according to the Langmuir-Hinshelwood model.

3.4. Effect of humic substances on the degradation of sulfaclozine

Humic substances are ubiquitously present in aquatic systems and may affect the photocatalytic process by competing with the target compound to adsorb on the surface of TiO_2 .

In addition, humic substances (HS) can scavenge $\bullet\text{OH}$ radicals, absorb UV light but can also generate reactive species when exposed to the UV visible light, such as superoxide anions, singlet oxygen, etc [29-31].

The effect of the addition of HS on the degradation of sulfaclozine (25 mg L^{-1}) in the UV, UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, UV/ TiO_2 and UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ systems was shown in figure 7. In the UV system no degradation of sulfaclozine was observed and the addition of HS did not enhance the degradation, meaning that in our case, the degradation of sulfaclozine could not be carried out by reactive species generated from the excitation of the HS.

For UV/ TiO_2 and UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ systems, figure 7 shows that the addition of HS had no significant effect on the degradation of sulfaclozine whereas a decrease of the rate of the degradation was observed in the UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system.

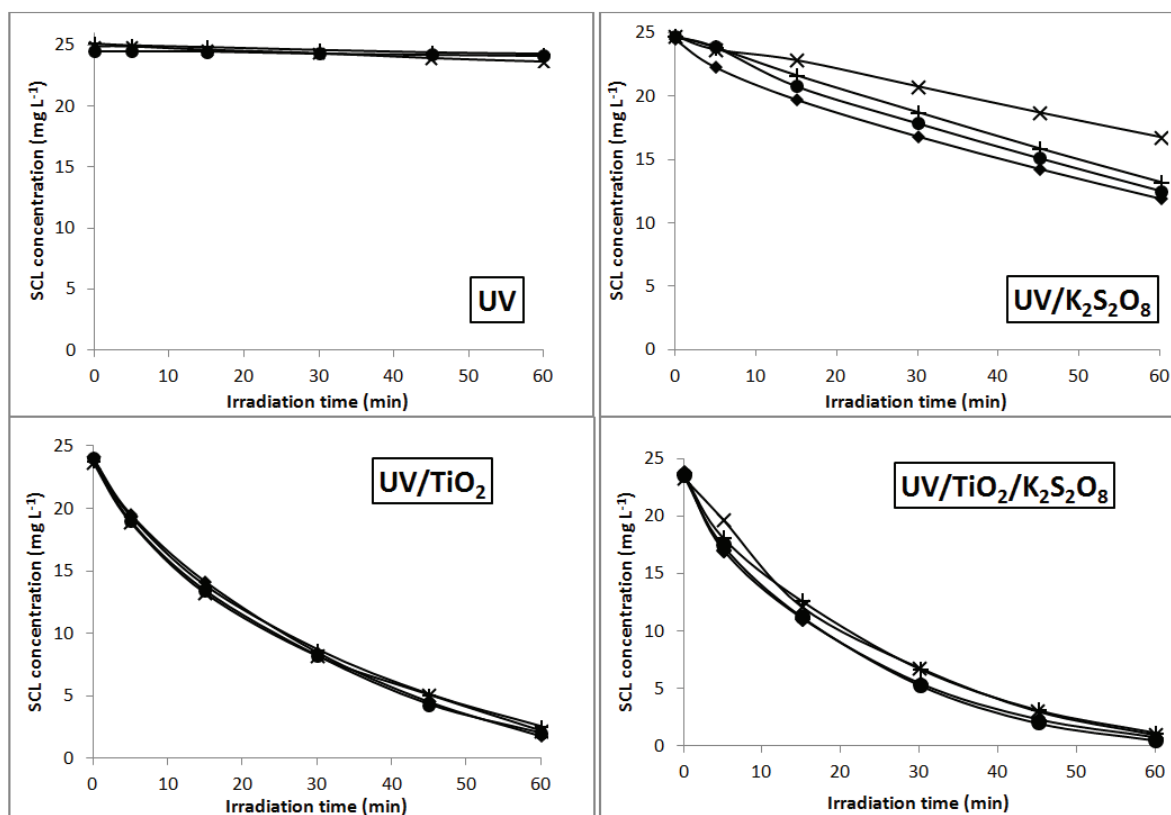


Fig. 7. Effect of HS on the degradation of sulfaclozine in UV, UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, UV/ TiO_2 and UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ systems: (◆) 0 mgC L^{-1} , (●) 1.3 mgC L^{-1} , (+) 3.5 mgC L^{-1} and (×) 7 mgC L^{-1} .

Indeed it is known that the kinetic rate constant between HS and $\text{OH}\cdot$ is around ten times higher than that with $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Here if HS do not generate reactive species during irradiation it is difficult to understand why the reaction with UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ is more inhibited than the ones with TiO_2 generating more hydroxyl radicals. Indeed, we have shown in a previous work about the photocatalytic degradation of sulfaclozine using TiO_2 as photocatyst [33] that in addition to hydroxyl radicals, superoxide radicals and electrons were involved in the degradation of sulfaclozine. Here since at pH 7, HS are weakly adsorbed on the TiO_2 surface [45] the surface can continue to generate these reactive species towards sulfaclozine. This hypothesis should be confirmed in a future work.

3.5. Effect of river water constituents on the degradation of sulfaclozine

To obtain a further insight of water constituents on the degradation of sulfaclozine, the degradation of sulfaclozine in river water taken from the Rhône river (25 mg L⁻¹ spiked solution, cf table 1 for the water composition) was compared to that in Milli-Q water matrix in the different systems.

Table 1. Composition of Rhône river matrix.

Species	Concentration (mM)
HCO_3^-	2.23
Cl^-	0.29
SO_4^{2-}	0.36
NO_3^-	0.08
Na^+	0.28
K^+	0.053
Ca^{2+}	1.6
Mg^{2+}	0.24

Figure 8 shows an enhancement of the degradation rate of sulfaclozine for UV/ TiO_2 and UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ while an inhibition is observed in the UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system. These findings confirm the assumptions made on the effect of the different inorganic ions on the degradation of sulfaclozine and especially the effect of carbonate ions which are present in the Rhône river water with a concentration of 2.23 mM.

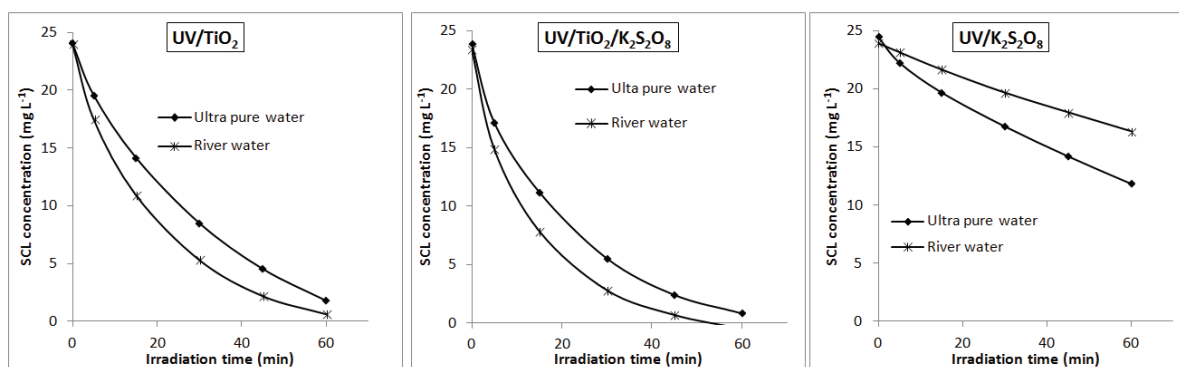


Fig.8. Effect of the Rhône river water matrix on the degradation of sulfaclozine in UV/TiO₂, UV/TiO₂/K₂S₂O₈ and UV/K₂S₂O₈ systems; pH=8, [TiO₂] = 2.5 g L⁻¹, [SCL] = 88 μM, [K₂S₂O₈]/[SCL] = 100.

4. Conclusions

In the literature the role played by inorganic ions are sometimes contradictory, some findings proposing an enhancement whereas other propose a decrease. Indeed, we think that it is not possible to generalize the role played by inorganic ions as the findings will depend on several parameters such as the adsorption of molecules to be degraded, their structure, the inorganic ion concentrations, the pH etc.

In this work, the study of the effect of carbonate, phosphate, chloride ions and humic substances on the degradation of sulfaclozine which is weakly adsorbed on the TiO₂ surface, in the following systems *viz.* UV/K₂S₂O₈, UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ revealed that carbonate and phosphate ions, at environmental concentrations, promoted the degradation rate of sulfaclozine in the UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems and had no effect on that in the UV/K₂S₂O₈ system. Indeed, it was found in presence of carbonate and phosphate ions new ROS activated by the holes of TiO₂ were formed. Moreover, it was observed that chloride and nitrate ions highly enhanced the adsorption of sulfaclozine on the surface of TiO₂. Concerning humic substances, an inhibitory effect on the degradation rate of sulfaclozine in the UV/K₂S₂O₈ system was observed whereas no significant effect on its degradation were found for the two other systems.

Eventually, the application of UV/TiO₂ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈ systems is still efficient for the application in real water while the UV/K₂S₂O₈ system is found to be more sensitive to the water matrix.

Acknowledgments

The authors are thankful to the Région Rhône-Alpes for financing a part of this work in the frame of C-Mira project, as well as to the Lebanese Association for Scientific Research (LAsER) for the financial support.

References

- [1] S.A.E. Kools, J.F. Moltmann, T. Knacker, Estimating the use of veterinary medicines in the European union, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50 (2008) 59-65.
- [2] J.F. Huertas-Pérez, N. Arroyo-Manzanares, L. Havlíková, L. Gámiz-Gracia, P. Solich, A.M. García-Campaña, Method optimization and validation for the determination of eight sulfonamides in chicken muscle and eggs by modified QuEChERS and liquid chromatography with fluorescence detection, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 124 (2016) 261-266.
- [3] H. Abdallah, C. Arnaudguilhem, F. Jaber, R. Lobinski, Multiresidue analysis of 22 sulfonamides and their metabolites in animal tissues using quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction and high resolution mass spectrometry (hybrid linear ion trap-Orbitrap), *Journal of Chromatography A*, 1355 (2014) 61-72.
- [4] A. Fabiańska, A. Białk-Bielińska, P. Stepnowski, S. Stolte, E.M. Siedlecka, Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: Kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, 280 (2014) 579-587.
- [5] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35 (2009) 402-417.
- [6] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, 75 (2009) 417-434.
- [7] W. Baran, E. Adamek, J. Ziemiańska, A. Sobczak, Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health, *Journal of Hazardous Materials*, 196 (2011) 1-15.
- [8] W.-Q. Guo, R.-L. Yin, X.-J. Zhou, J.-S. Du, H.-O. Cao, S.-S. Yang, N.-Q. Ren, Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2015) 182-187.
- [9] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, A. Özcan, M.A. Oturan, Electrochemical Treatment of the Antibiotic Sulfachloropyridazine: Kinetics, Reaction Pathways, and Toxicity Evolution, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 4074-4082.
- [10] J. Xu, Z. Hao, C. Guo, Y. Zhang, Y. He, W. Meng, Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolution, *Chemosphere*, 99 (2014) 186-191.
- [11] N.P. Xekoukoulotakis, C. Drosou, C. Brebou, E. Chatzisyneon, E. Hapeshi, D. Fatta-Kassinos, D. Mantzavinos, Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices, *Catalysis Today*, 161 (2011) 163-168.

- [12] L. Hu, P.M. Flanders, P.L. Miller, T.J. Strathmann, Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis, *Water Research*, 41 (2007) 2612-2626.
- [13] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [14] R. Andreato, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [15] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [16] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado, Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998) 347-356.
- [17] Y. Wang, C.-s. Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Research*, 33 (1999) 2031-2036.
- [18] M. Mehrvar, W.A. Anderson, M. Moo-Young, Photocatalytic degradation of aqueous organic solvents in the presence of hydroxyl radical scavengers, *International Journal of Photoenergy*, 3 (2001).
- [19] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77 (2002) 102-116.
- [20] A. Haarstrick, O.M. Kut, E. Heinzle, TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 817-824.
- [21] Y. Ji, L. Zhou, C. Ferronato, X. Yang, A. Salvador, C. Zeng, J.-M. Chovelon, Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 254 (2013) 35-44.
- [22] D.E. Santiago, J. Araña, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, A.C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Peña, J.M. Doña-Rodríguez, Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156–157 (2014) 284-292.
- [23] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J.-M. Herrmann, Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency, *International Journal of Photoenergy*, 7 (2005) 1-9.
- [24] W. Zhang, Y. Li, Y. Su, K. Mao, Q. Wang, Effect of water composition on TiO₂ photocatalytic removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) and estrogenic activity from secondary effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216 (2012) 252-258.
- [25] O. Autin, J. Hart, P. Jarvis, J. MacAdam, S.A. Parsons, B. Jefferson, The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/TiO₂, *Water Research*, 47 (2013) 2041-2049.
- [26] A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, J.-M. Herrmann, Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008) 193-203.

- [27] R.A. Larson, R.G. Zepp, Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7 (1988) 265-274.
- [28] D. Zhao, C. Chen, Y. Wang, H. Ji, W. Ma, L. Zang, J. Zhao, Surface Modification of TiO₂ by Phosphate: Effect on Photocatalytic Activity and Mechanism Implication, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 5993-6001.
- [29] G.A. Epling, C. Lin, Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system, *Chemosphere*, 46 (2002) 937-944.
- [30] C. Lin, K.-S. Lin, Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/UV: The effects of humic substances and organic mixtures, *Chemosphere*, 66 (2007) 1872-1877.
- [31] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents, *Water Research*, 39 (2005) 403-411.
- [32] İ. Şentepe, G. Eraslan, Pharmacokinetic of sulfaclozine in broiler chickens, *Food and Chemical Toxicology*, 48 (2010) 448-451.
- [33] L. Ismail, A. Rifai, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine, *Applied Catalysis B: Environmental*, 185 (2016) 88-99.
- [34] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Elimination of sulfaclozine from water with SO₄⁻ radicals: Evaluation of different persulfate activation methods, *Applied Catalysis B: Environmental*, 201 (2017) 573-581.
- [35] P. Maruthamuthu, P. Neta, Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibriums, and reactions with inorganic compounds, *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 710-713.
- [36] M.A. Brusa, M.A. Grela, Experimental upper bound on phosphate radical production in TiO₂ photocatalytic transformations in the presence of phosphate ions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 3294-3298.
- [37] H. Liao, T.r. Reitberger, Generation of Free OHaq Radicals by Black Light Illumination of Degussa (Evonik) P25 TiO₂ Aqueous Suspensions, *Catalysts*, (2013).
- [38] H. Sheng, Q. Li, W. Ma, H. Ji, C. Chen, J. Zhao, Photocatalytic degradation of organic pollutants on surface anionized TiO₂: Common effect of anions for high hole-availability by water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138 (2013) 212-218.
- [39] R.C. Zhang, P.Z. Sun, T.H. Boyer, L. Zhao, C.H. Huang, Degradation of Pharmaceuticals and Metabolite in Synthetic Human Urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 3056-3066.
- [40] M. Mahdi Ahmed, Elimination de substances pharmaceutiques d'effluents urbains par un procédé d'oxydation avancée basé sur le radical sulfate, Aix-Marseille, 2013.
- [41] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 37-44.
- [42] C. Liang, Z.-S. Wang, N. Mohanty, Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C, *Science of The Total Environment*, 370 (2006) 271-277.
- [43] J.M. Monteagudo, A. Durán, R. González, A.J. Expósito, In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe²⁺ ions, and H₂O₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177 (2015) 120-129.
- [44] C.-H. Liao, S.-F. Kang, F.-A. Wu, Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process, *Chemosphere*, 44 (2001) 1193-1200.

[45] X.Z. Li, C.M. Fan, Y.P. Sun, Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength, *Chemosphere*, 48 (2002) 453-460.

Conclusions et perspectives

Les antibiotiques sont parmi les composés les plus résistants aux traitements biologiques dans les stations d'épuration conventionnelles, et nécessitent donc des traitements supplémentaires pour leur élimination dont on cite l'oxydation par les procédés d'oxydation avancée (POAs) qui génèrent des espèces hautement réactives comme les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur l'élimination de la sulfaclozine, un antibiotique appartenant à la famille des sulfonamides, par la photocatalyse hétérogène ainsi que par oxydation par le persulfate.

Cette thèse avait comme objectifs:

- D'étudier la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$
- De mieux comprendre les mécanismes de dégradation par l'utilisation de différents inhibiteurs d'espèces actives
- D'évaluer les différentes méthodes d'activation du persulfate
- De déterminer les constantes de vitesses entre la sulfaclozine et les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$
- D'évaluer l'influence des principaux constituants de l'eau sur la dégradation de la sulfaclozine

Dans un premier temps, une étude de la dégradation de la sulfaclozine par photocatalyse hétérogène dans le système UV/TiO₂ à pH 7 a été réalisée et il a été montré dans ces conditions, une faible adsorption de la sulfaclozine sur la surface de TiO₂ et une élimination presque totale de la molécule après 60 minutes d'irradiation.

Au cours d'un procédé de dégradation photocatalytique, plusieurs espèces réactives peuvent intervenir comme les trous positifs de la bande de valence du semi-conducteur ou encore certains radicaux photogénérés en particulier les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$. Pour mieux comprendre le rôle de chacune de ces espèces, des inhibiteurs spécifiques (KI et alcools) ont été utilisés et la constante de la réaction entre la sulfaclozine et les radicaux $\bullet\text{OH}$ a été déterminée et une valeur relativement élevée a été trouvée (supérieure à $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

En outre, l'identification de douze principaux produits de dégradation par LC-MS/MS et le suivi de leurs cinétiques d'apparition et de disparition avec et sans méthanol nous a permis de proposer un mécanisme de dégradation photocatalytique de la sulfaclozine faisant intervenir les trous, les radicaux $\bullet\text{OH}$, les électrons, et les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Récemment, les procédés d'oxydation avancée basée sur le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se révèlent être également des techniques efficaces pour la décontamination de l'eau. Les radicaux sulfates, comme les radicaux $\bullet\text{OH}$, ont des potentiels d'oxydoréduction élevés mais cependant, il présente une plus grande sélectivité vis-à-vis des composés organiques.

Dans cette optique, nous avons évalué plusieurs méthodes de génération des radicaux sulfates à partir des ions persulfates (UV, irradiation solaire, UV/ TiO_2 et Fe(II)) pour la dégradation de la sulfaclozine. Nous avons montré qu'à pH 7, le système présentant la plus grande efficacité quelque soit la concentration de persulfate était le système UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

L'utilisation du méthanol comme inhibiteur des radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et du *tert*-butanol comme inhibiteur spécifique de $\bullet\text{OH}$, nous a permis de constater que le pH a un effet important sur le rôle de chacun de ces radicaux dans la dégradation de la sulfaclozine. Les résultats ont montré qu'à pH 7 les deux radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ interviennent dans la dégradation de la sulfaclozine alors qu'à pH 11, il n'y avait plus de contribution des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$. La constante de vitesse de la réaction de la sulfaclozine avec les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a été déterminée et une valeur proche de celle déterminée avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ a été trouvée.

En outre, la comparaison des produits de dégradation dans les systèmes UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ par rapport au système UV/ TiO_2 , a renforcé l'hypothèse précédente quant à l'intervention des radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ dans le mécanisme de dégradation photocatalytique de la sulfaclozine.

Toutefois, les espèces présentes dans les eaux naturelles tels que les ions inorganiques et les substances humiques peuvent affecter l'efficacité de ces systèmes en piégeant les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$, en s'adsorbant sur la surface de TiO_2 , en absorbant les radiations UV et/ou en générant des intermédiaires réactifs qui peuvent intervenir dans la dégradation de la sulfaclozine.

Pour mieux comprendre l'influence des principaux constituants de l'eau sur la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$, nous avons étudié l'effet des ions bicarbonates, phosphates et chlorures ainsi que l'effet des acides humiques sur la dégradation de la sulfaclozine dans les trois systèmes suivants: UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Cette étude a montré que les bicarbonates et les phosphates accélèrent la dégradation photocatalytique (UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) alors qu'aucun effet n'a été observé dans le

système UV/K₂S₂O₈. Par ailleurs, l'addition de substances humiques dans les différents systèmes a montré un effet peu significatif sur les systèmes UV/TiO₂ et UV/TiO₂/K₂S₂O₈ alors qu'une inhibition de la dégradation de la sulfaclozine a été observée dans le système UV/K₂S₂O₈.

En ce qui concerne les ions chlorures nous avons montré qu'ils augmentaient l'adsorption de la sulfaclozine à la surface de TiO₂ mais n'accéléraient pas significativement la réaction de dégradation.

Finalement, la dégradation de la sulfaclozine dans le système UV/K₂S₂O₈ a été négativement affecté par les espèces présentes dans l'eau du Rhône alors que les systèmes UV/TiO₂ et UV/TiO₂/K₂S₂O₈ ont montré une meilleure efficacité que celle dans l'eau ultra pure.

Cette étude ouvre également le champ d'investigation vers d'autres traitements combinés peut-être plus adaptés par exemple en couplant le système K₂S₂O₈ /Fe(II) à l'irradiation par UV. En plus, il nous semble intéressant d'évaluer l'effet des carbonates sur la dégradation photocatalytique d'un autre sulfonamide fortement adsorbé à la surface de TiO₂ ainsi d'étudier la dégradation de la sulfaclozine dans des autres matrices de l'eau comme par exemple les eaux usées.