

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**N° d'ordre :78/D3C/2019
Série :12/Ch/2019**

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE LMD

OPTION

Chimie Analytique et Environnement

**PHOTODEGRADATION DU NAPROXENE INDUITE
PAR UN OXYDE DE FER (III) (GOETHITE) SOUS
FORME PARTICULAIRE ET NANOPARTICULAIRE**

PAR

M^{elle} Nessrine SETIFI

Devant le Jury :

Président	Pr. T. SEHILI	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	Pr. N. DEBBACHE	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	Pr. A. SOUALAH	Université Abderrahmane Mira Béjaia
Examineur	Pr. C. BENHAMIDECHE	Université 20 Août Skikda
Examineur	Pr. O. SEBAIS	Université Frères Mentouri Constantine 1

Soutenue le: 08 juillet 2019

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, sous la direction du Professeur **N. DEBBACHE**. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide scientifique qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi pour la bienveillance et la confiance qu'elle a toujours bien voulu me témoigner.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance respectueuse à Monsieur **T. SEHILI**, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 et directeur du laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE), d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, de m'avoir permis d'acquérir des compétences scientifiques et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à :

Monsieur **A. SOUALEH**, professeur à l'université Abderrahmane Mira Bejaia, qui m'a fait l'honneur d'être examinateur de ce travail.

Madame **C. BENHAMIDECHE**, professeur à l'université de Skikda qui a accepté d'examiner et d'être examinateur de ce travail.

Madame **O. SEBAIS**, professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1 qui a accepté d'examiner et d'être examinateur ce travail.

Je ne saurais oublier toutes personnes qui ont contribué de loin ou de près pour la réalisation de ce travail.

Dédicace

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,
À cette source de tendresse, de patience et de générosité,

À ma mère,

À mon père,

À mes frères,

À ma belle-sœur,

À ma nièce « Maya »,

À tous mes amis et collègues spécialement : ***Chaima, Amira, Ghofrane, Soraya***
et ***Meriem.***

À tous ceux qui me sont chers en témoignage de ma profonde affection.

Liste des abréviations

2-CP 2-Chlorophénol

3,5-DMP 3,5-Diméthylphénol

A

AB Acide borique

AC Acide carboxylique

AINS Les anti-inflammatoires non stéroïdiens

AMSA Aminométhanesulfonique

AMX Amoxicilline

AOx Acide oxalique

ASP Aspirine

B

BET Brunauer-Emmet-Teller

BM Bleu de Méthylène

BPA Bisphenol A

C

CA Charbon actif

CL50 Concentration Létale

COT Carbone organique total

D

DCF Diclofénac sodique

DCO La demande chimique en oxygène

E

ED Ethylène diamine

EDDS Acide éthylènediamine-N, N'-disuccinique

EDX Energie Dispersive de rayons X

F

FT-IR Infrarouge à transformée de Fourier

G

GAP Bande interdite

GLU Glufosinate

GO Goethite

H

M

M Molaire

MARA Microbial Assay for Risk Assessment

MEB Microscopie Electronique à Balayage

MGO Nanocomposite de Goethite

MMT Montmorillonite

MNPs Magnétiques Nanoparticules

MO Méthyl Orange

MOFs Metal Organic Framework

MONC Nanocomposites d'oxydes métalliques

MSR La méthode des surfaces de réponses

N

N Normale

NCs Nanocomposites

nGO Nanoparticule de Goethite

NIR Infrarouge proche

NPs Nanoparticules

NPX Naproxène

O

OBS Octylbenzenesulfonate de sodium

P

PC Paracétamol

PCP Pentachlorophénol

pKa Constante de dissociation acide-base

POAs Procédés d'oxydation avancée

PP Produits Pharmaceutiques

PZC Point de charge zéro

R

RhB Rhodamine B

RP Rouge de phénol

S

SMT Sulfaméthazine

SRD Spectrométrie de réflexion et de diffusion

STEP station d'épuration des eaux usées

HPLC Chromatographie liquide à haute performance

HPLC – MS Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse

I

IBP Ibuprofène

K

K_{app} Constante de vitesse apparente

L

LMCT Ligand to Metal Charge Transfer

LSTE Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement

STP Station d'épuration biologique

T

t_{1/2} Temps de demi-vie

tn Tonne

Tyl Tylosin

U

US Ultrasons

UV-V Ultraviolet-Visible

X

XRF La spectrométrie à fluorescence X

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	I
DEDICACE.....	II
LISTE DES ABREVIATIONS	III
TABLE DES MATIERES	V
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1 INTRODUCTION	6
I.2 LES ANTI-INFLAMMATOIRES NON STEROÏDIENS :	9
I.3 TRAITEMENTS DES EAUX CONTAMINÉES PAR LE NAPROXÈNE :	11
I.3.1 Procédés d'élimination classiques	12
I.3.2 Procédés d'oxydation avancée :	14
I.4 FER DANS L'ENVIRONNEMENT	20
I.5 LE FER DANS LES EAUX NATURELLES	21
I.5.1 Différentes formes de fer dans l'eau :	21
I.5.1.1 Forme soluble.....	21
I.5.1.2 Forme du fer insoluble (solide).....	22
I.6 PHOTOCHEMIE DU FER.....	25
I.6.1 Sel de fer (III)	25
I.6.2 Complexes organiques de fer (III)	25
I.6.3 Oxyhydroxydes de fer.....	26
I.7 PRÉSENTATION DE LA GOETHITE α-FeOOH :	26
I.7.1 Réactivité de la Goethite en présence de polluants organiques :	28
I.7.1.1 Réaction en absence de lumière :	28
I.7.1.2 Réaction en présence de lumière.....	29
I.8 FER NANOPARTICULE	34
I.8.1 Les nanoparticules :	35
I.8.1.1 Techniques utilisées pour la synthèse de nanoparticules :	36
I.8.1.2 Application des nanoparticules dans les procédés d'oxydation avancée.....	38
I.8.2 Les nanocomposites	40
I.9.1 Structure et propriétés de la montmorillonite	42

I.9.2 Synthèse des nanocomposite d'oxydes métalliques (MONC)	43
I.9.3 Application des nanocomposite dans les procédés d'oxydation avancée.....	46
REFERENCES	48

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 66

II.1 SUBSTRATS ET REACTIFS	67
II.2 PREPARATION DES SOLUTIONS	68
II.3 DISPOSITIFS D'IRRADIATION	69
II.3.1 Irradiation monochromatique à 365 nm.....	69
II.3.2 Irradiations en lumière solaire.....	69
II.4 METHODES D'ANALYSES	71
II.4.1 Méthodes de dosage chimique.....	71
II.4.2 Méthodes d'analyse spectroscopiques	75
II.5.1 Synthèse de la Goethite α-FeOOH.....	76
II.5.2 Synthèse des nanoparticules de la Goethite α-FeOOH.....	77
II.5.3 Synthèse de nanocomposite Montmorillonite – Goethite (MGO).....	77
II.5.2. Caractérisation des photocatalyseurs.....	78
II.5.2.1 La goethite	78
II.5.2.2 Nanoparticule et nanocomposite de la goethite	80
II.6 DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	80
REFERENCE	82

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS 84

III. 1 CARACTERISATION.....	84
III.1.1 Caractérisation de la Goethite.....	84
III.1.1.1 Spectroscopie infrarouge :.....	84
III.1.1.2 Diffraction des rayons X : spectre de poudre	85
III.1.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX)	87
III.1.1.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)	88
III.1.1.5 Mesure de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)	88
III.1.1.6 Spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"	89
III.1.1.7 Détermination du Point de charge nulle	91
III.1.2 Caractérisation des nanoparticules et nanocomposite de la Goethite	91

III.1.3 Comportement des semi-conducteurs en suspensions en solution aqueuse	95
III.1.3.1 La Goethite	95
III.1.3.2 Nanocomposite (MGO).....	97
III.1.4 Présentation de Produit pharmaceutique.....	98
III.1.4.1 Propriétés spectrales	98
III.1.4.2 Chromatogramme HPLC.....	100
CONCLUSION.....	101
REFERENCES	102
III.2 PHOTOCATALYSE EN PRESENCE DE GOETHITE (GO)	104
III.2.1 Étude du mélange NPX-GO en absence de lumière	104
III.2.2 Etude du mélange NPX-GO en présence de lumière.....	109
III.2.2.1 Etude paramétrique.....	112
III.2.2.2 Etude mécanistique.....	115
III.2.3 Dégradation du NPX dans le système combiné.....	117
III.2.3.1 Etude du mélange NPX-GO-H ₂ O ₂	119
III.2.3.1.1 Etude thermique du système Substrat-GO-H ₂ O ₂	119
III.2.3.1.2 Le comportement du système NPX-GO-H ₂ O ₂ sous irradiation à 365 nm ...	120
III.2.3.1.3 Etude paramétrique.....	122
III.2.3.2 Photodégradation du NPX par le système GO-AOx	127
III.2.3.2.1 Comportement du système NPX-GO-AOx en absence de lumière	127
III.2.3.2.2 Comportement du système NPX-GO-AOx sous irradiation à 365 nm	129
III.2.3.2.3 Etude paramétrique.....	132
III.2.3.2.4 Etude mécanistique	138
CONCLUSION.....	142
REFERENCES	145
III.3 PHOTOCATALYSE EN PRESENCE DE NANOPARTICULES DE GOETHITE (NGO)	148
III.3.1 Etude du mélange NPX-nGO en solution aqueuse :.....	148
III.3.2 Etude paramétrique	150
III.3.3 Dégradation du NPX en présence de nGO à 365 nm	152
III.3.4 Etude paramétrique	154
III.3.5 Système combiné.....	155
CONCLUSION.....	160

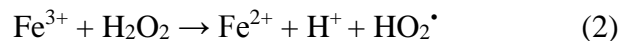
REFERENCES	161
III.4 DEGRADATION DU NPX EN PRESENCE DE NANOCOMPOSITE (MGO) ..	162
III.4.1 Etude du mélange NPX-MGO en solution aqueuse	162
III.4.2 Dégradation du NPX en présence de MGO à 365 nm.....	164
III.4.2.1 Etude paramétrique.....	166
III.4.3 Comportement du NPX dans le mélange NPX-MGO-H₂O₂.....	169
III.4.3.1 Etude paramétrique.....	171
III.4.3.2 Dégradation du NPX en présence d'irradiation à 365 nm.....	174
III.4.3.4 Réutilisation de MGO	177
CONCLUSION.....	178
REFERENCES	180
III.5 PROJECTION DANS L'ENVIRONNEMENT	181
III.5.1 Système simple	181
III.5.2 Système combiné.....	186
CONCLUSION.....	189
REFERENCES	190
CONCLUSION GENERALE	191
RESUME.....	194
ABSTRACT	195
ملخص.....	196

INTRODUCTION
GENERALE

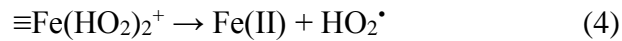
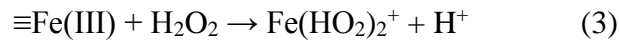
Au cours des dernières années, l'introduction de polluants pharmaceutiques dans les sources environnementales, y compris les eaux de surface, les eaux souterraines, les sédiments, le sol et même l'eau de boisson, constitue un danger grave pour l'homme ainsi que pour les écosystèmes d'eau douce et marins [1,2]. Les industries pharmaceutiques, l'élimination inappropriée des médicaments inutilisés ou périmés, les hôpitaux et les exploitations agricoles sont les principales sources de polluants pharmaceutiques. Parmi les polluants pharmaceutiques, le Naproxène (NPX) est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) doté de propriétés analgésiques et antipyrétiques qui a été appliqué dans le traitement de la polyarthrite rhumatoïde [3,4]. En outre, il est également utilisé en médecine vétérinaire. Il a été détecté dans différents environnements à la concentration (ng/mL à µg/mL) en raison d'une dégradation incomplète [2,5].

Plusieurs techniques ont été appliquées pour éliminer les polluants pharmaceutiques des eaux usées [6]. Parmi ceux-ci, les procédés d'oxydation avancée (POAs), est une technique efficace permettant au photocatalyseur à semi-conducteur de dégrader les polluants pharmaceutiques en utilisant l'énergie naturelle de la lumière solaire [7-8].

Leur principe est basé sur la génération de radicaux très réactifs avec les composés organiques [8]. Parmi les POAs, le procédé de Fenton par lequel les radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) sont générés selon la réaction catalytique Fe(II) / Fe(III) en présence du peroxyde d'hydrogène (Eqs 1-2) [9].



Cependant, le Fenton homogène présente un inconvénient car es réactions catalysées de manière homogène nécessitent jusqu'à 50 à 80 mg/L d'ions de fer, ce qui est bien au-dessus des directives de la loi de 1974 sur la protection de l'environnement qui autorisent uniquement le rejet immédiat de 5 mg/L d'ions de fer dans l'eau traitée dans l'environnement. Outre cela, l'élimination des boues contenant des ions de fer à la fin du traitement des eaux usées sont très onéreuses et nécessitent une grande quantité de composés chimiques et de main-d'œuvre [10-11]. Afin de surmonter ces inconvénients et d'améliorer l'efficacité du système, des catalyseurs solides hétérogènes peuvent assurer la médiation de réactions de type Fenton. La décomposition catalytique de H_2O_2 dans des conditions de pH presque neutre est un processus de surface. Le peroxyde d'hydrogène est décomposé par le cycle d'oxydoréduction entre le fer (II) et le fer de surface (III) (Eqs 3-5) avec des réactions analogues à celles de la phase homogène. Ce système hétérogène est décrit initialement par Haber et Weiss dans des conditions acides [12-14].



Actuellement les oxyhydroxydes de Fe (III) font aussi l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu de leurs caractéristiques présentant de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments. Les oxyhydroxydes de Fe(III) en solution aqueuse ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité non négligeable dans la dépollution des eaux. Parmi ces oxydes de Fer (III) : la Goethite, l'hématite, la magnétite.

La Goethite est un semi-conducteur largement présent dans la nature, qui possède une bande interdite suffisamment étroite (2,1 eV) pour absorber 45% de la radiation solaire incidente ce qui la rend un matériau avantageux pour la photocatalyse hétérogène.

Cependant, l'amélioration de l'efficacité du processus de photocatalyse est nécessaire afin, de diminuer les recombinaisons des paires électron-trous, d'augmenter la surface pollutant/semi-conducteurs et de développer des nouveaux matériaux capables d'être activé en lumière visible. Des recherches récentes viennent de faire une avancée dans ce domaine en mettant au point des nanomatériaux actifs dans l'élimination des polluants.

Le choix du support de catalyseur est également crucial à un moment de la pratique du catalyseur hétérogène. Récemment, l'utilisation de catalyseurs comprenant de l'oxyde de fer (III), immobilisé sur de la montmorillonite (MMT), peut constituer une alternative pour la fixation d'espèces de fer, pour l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur [11].

L'objectif des travaux de recherche de notre laboratoire est le développement des procédés durables, économiquement viables avec le moins de répercussions environnementales possibles. C'est dans cet objectif et perspective que s'inscrit notre travail de recherche et qui consiste à synthétiser et démontrer la capacité d'un oxyhydroxyde de Fe (III) (la Goethite) ainsi que sa forme nanoparticulaire et nanocomposite à induire la dégradation du Naproxène sous irradiation UV à 365 nm et solaire en présence du peroxyde d'hydrogène ou de l'acide oxalique.

Ce manuscrit débute par une étude bibliographique sur les problèmes de pollution aquatique par les produits pharmaceutiques et plus particulièrement le Naproxène, suivie d'une revue détaillée sur procédés d'oxydation avancée proposés pour réduire cette pollution. Ainsi les

propriétés des nanoparticules et nanocomposites et leurs applications dans les POAs sont longuement décrites.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des moyens expérimentaux, les procédés d'analyse des solutions, la méthode de synthèse de la Goethite, nanoparticules de Goethite et nanocomposite de Goethite ainsi que les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus, dont la première partie décrit tout d'abord les caractéristiques physicochimiques de produit pharmaceutique et la caractérisation de 3 semi-conducteurs. Une étude de stabilité de ces éléments en solution aqueuse a été également envisagée.

Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'évolution thermique et photochimique des différents mélanges (Substrat-Goethite, Substrat-Goethite-H₂O₂, et Substrat-Goethite-Acides carboxyliques).

La troisième partie est consacrée à l'étude de la photodégradation du Naproxène par les nanoparticules.

La quatrième partie est consacrée également à la mise en évidence de l'efficacité du nanocomposite dans les différents systèmes (photocatalyse, Substrat-nanocomposite avec l'H₂O₂ et en lumière solaire). L'effet des différents paramètres opératoires a été aussi pris en compte.

La cinquième partie consacrée à la projection dans l'environnement.

Et enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette thèse.

Références

- [1] Fick, J., Söderström, H., Lindberg, R. H., Phan, C., Tysklind, M., & Larsson, D. J. (2009). Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), 2522-2527.
- [2] Caliman, F. A., & Gavrilescu, M. (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment—a review. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 37(4-5), 277-303.
- [3] Selke, S., Scheurell, M., Shah, M. R., & Hühnerfuss, H. (2010). Identification and enantioselective gas chromatographic mass-spectrometric separation of O-desmethyl naproxen, the main metabolite of the drug naproxen, as a new environmental contaminant. *Journal of Chromatography A*, 1217(3), 419-423.
- [4] Kwak, K., Ji, K., Kho, Y., Kim, P., Lee, J., Ryu, J., & Choi, K. (2018). Chronic toxicity and endocrine disruption of naproxen in freshwater waterfleas and fish, and steroidogenic alteration using H295R cell assay. *Chemosphere*, 204, 156-162.
- [5] Boyd, G. R., Palmeri, J. M., Zhang, S., & Grimm, D. A. (2004). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Science of the Total Environment*, 333(1-3), 137-148.
- [6] Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2006). Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental science & technology*, 40(18), 5811-5816.
- [7] Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., & Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental science & technology*, 37(5), 1016-1024.
- [8] Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I., & Kümmerer, K. (2011). Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes—degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*, 85(5), 693-709.
- [9] Lin, S. H., & Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water research*, 31(8), 2050-2056.
- [10] Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M. L., ... & Martín-Aranda, R. M. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using

heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(1-2), 44-56.

[11] Daud, N. K., & Hameed, B. H. (2010). Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron–Montmorillonite K10 catalyst. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 1118-1121.

[12] Kwan, W. P., & Voelker, B. M. (2002). Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Environmental science & technology*, 36(7), 1467-1476.

[13] Petigara, B. R., Blough, N. V., & Mignerey, A. C. (2002). Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environmental science & technology*, 36(4), 639-645.

[14] Kwan, W. P., & Voelker, B. M. (2003). Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environmental science & technology*, 37(6), 1150-1158.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

La croissance démographique mondiale a contraint diverses industries à accroître la synthèse, la production de produits pharmaceutiques (PP) et de substances accompagnant la formulation du produit de consommation final. Divers domaines tels que la médecine humaine et vétérinaire et les industries cosmétiques ont influencé la production de ces substances, générant ainsi leur omniprésence dans l'environnement [1]. De nombreux PP imitent les hormones naturelles dans le corps, d'où leur classification en tant que produits chimiques perturbateurs du système endocrinien, qui causent de graves dommages aux glandes endocriniennes et à d'autres systèmes de l'organisme [2]. Les PP peuvent être classés selon plusieurs critères :

- 1- Leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques,
- 2- Classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme,
- 3- Classes thérapeutiques.

Nous avons choisi de les grouper par classe thérapeutique **Tableau I.1** :

Tableau I.1 : Quelques exemples de médicaments.

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Analgésiques & Antalgiques	Paracétamol Tramadol	β-bloquants	Atenolol Carazolol
Anti-inflammatoires non stéroïdiens	Ibuprofen Naproxène	Anti-asthmatiques	Salbutamol
Antibiotiques	Amoxicilline Sulfonamides	Anticancéreux	Cyclophosphamide Ifosfamide
Antiarythmiques	Amiodarone	Anticoagulants	Warfarine
Anticonvulsivants	Carbamazépine	Anti-diabétiques	Metformine
Antifongiques	Amphotéricine B	Antigoutteux	Allopurinol
Antihistaminiques	Cimetidine	Anti-hypertenseurs	Propranolol
Antiseptiques	Triclosan	Bronchodilatateurs	Fenoterol
Régulateurs lipidiques	Fénofibrate et acide fénofibrique	-Stéroïdes & hormones	Progestérone Testostérone
Stimulants cardiaques	Digoxine	Stimulants système nerveux centrale	Caféine

En termes de leur consommation, de grandes inégalités entre pays sont rapportées. En effet pour certains médicaments, les niveaux d'utilisation par pays ne dépassent pas quelques centaines de kilogrammes, pour d'autres en revanche, ils se chiffrent en centaines, voire en milliers de tonnes [3]. En Angleterre, en Allemagne et en Autriche, certains produits pharmaceutiques sont utilisés en quantités de plus de 100 tonnes par année [4-6]. Des anti-inflammatoires, y compris l'aspirine (836 t en Allemagne en 2001), le paracétamol (622 t en Allemagne en 2001), l'ibuprofène (345 t en Allemagne en 2001), le naproxène (35 t en Angleterre en 2000) et le diclofénac (86 t en Allemagne en 2001), ainsi que la metformine (517 t en Allemagne en 2001) et la carbamazépine (88 t en Allemagne en 2001) sont quelques exemples des produits pharmaceutiques les plus communément utilisés [7]. Le marché national algérien de l'industrie des médicaments représentait 170 milliards de dinars (1,450 milliard d'euros) en 2009. Il est largement dominé par des groupes étrangers où la consommation est estimée à près de 40 à 45 euros par habitant avec 326 laboratoires, 55 producteurs, 133 importateurs, 95 vendeurs en gros et 9000 pharmacies [8].

La majorité des PP pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire de rejets directs dans les eaux de surface par les industries, les hôpitaux, les ménages, les stations d'épuration des eaux usées et par le ruissellement des terres agricoles (**Figure I.1**). La plupart des PP ne sont généralement pas éliminés dans les stations d'épuration conventionnelles. Dans le cas de produits pharmaceutiques utilisés en médecine vétérinaire, ces substances sont rejetées dans l'environnement lorsque les déchets des animaux sont pulvérisés sur le champ agricole en tant qu'engrais. En conséquence, ils polluent les sols, pénètrent dans les systèmes aquatiques et finissent dans les eaux souterraines [10]. Une autre source majeure de PP dans l'environnement provient de leur fabrication, dans laquelle les eaux usées de l'installation de production sont directement acheminées vers les STP (station d'épuration biologique) [11].

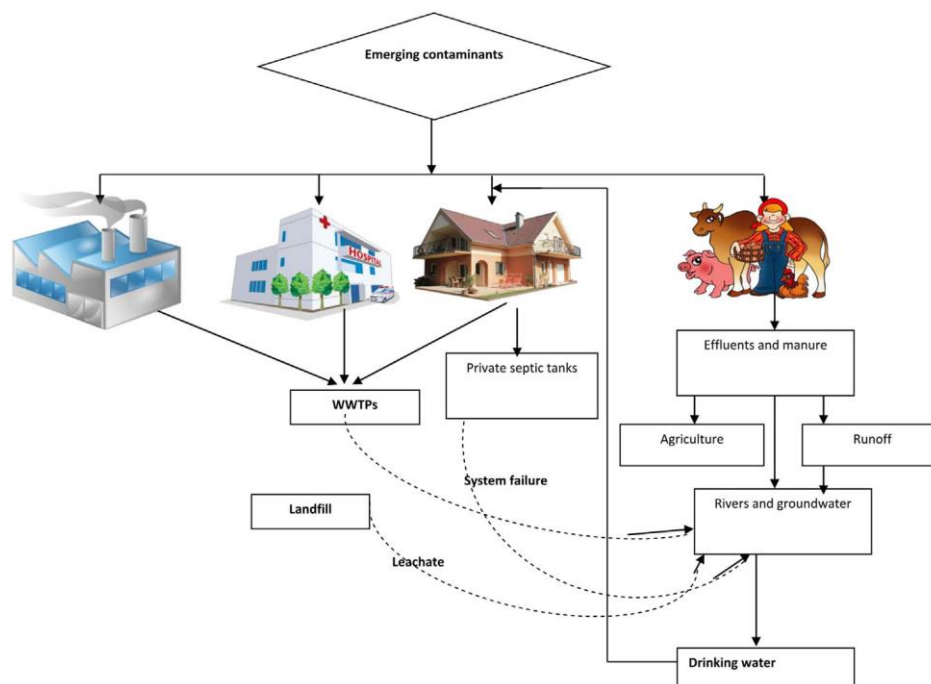


Figure I.1 : Sources et voies d'entrée des résidus pharmaceutiques dans l'environnement [9].

Le transport des PP dans les environnements peut varier en fonction de leurs propriétés physicochimiques (structure, toxicité...). La majorité d'entre eux ont une faible volatilité et sont de nature hydrophile, à l'exception des hormones stéroïdiennes. Leur distribution et leur transport dans l'environnement se feront principalement par transport aqueux ou par dispersion dans la chaîne alimentaire [12]. Le comportement de la sorption des produits chimiques et le système de sédiment sont considérés comme des facteurs qui dicteront le type de transport de PP dans différents milieux environnementaux. L'adsorption dans les sédiments ou les solides en suspension peut également avoir une influence sur les concentrations de PP [13]. Ces processus peuvent être l'une des raisons pour lesquelles ces composés toxiques sont continuellement rejetés dans les eaux réceptrices sans que leur biodisponibilité et leur toxicité ne soit modifiée [14].

✓ *Risque environnemental*

Les concentrations des PP détectés dans l'environnement sont faibles, cependant ils présentent des risques potentiels, notamment une perturbation de l'équilibre écologique, l'émergence de microbes résistants aux antibiotiques, une inversion du sexe des organismes aquatiques est une menace pour la qualité de l'eau [15]. En outre, l'effet de la biotransformation et de la persistance des PP sur le biote peut être renforcé lorsque les organismes absorbent ces substances chimiques [16]. La nature physicochimique (l'effet toxique sur les bactéries) de nombreux PP les rend difficiles à éliminer dans les stations d'épuration des eaux usées

classiques. Ils sont considérés comme « pseudo-persistants » car ces substances sont continuellement réapprovisionnées dans l'environnement même si les PP eux-mêmes ne sont pas des produits chimiques persistants [17]. L'industrie pharmaceutique a pour objectif de produire des médicaments puissants, cela expliquerait pourquoi la présence de PP, même à des concentrations infimes dans le système aquatique, peut avoir un impact considérable sur les organismes non ciblés.

✓ Toxicité

La majorité des informations actuellement présentes concerne la toxicité aiguë des substances pharmaceutiques. Le **tableau I.2** présente certaines valeurs de CL50 sur des organismes.

Tableau I.2 CL50 de PP sur des organismes

Composé	Espèce cible	Famille	CL50	Reference
Carbamazépine	<i>Chironomus</i> sp.	Insecte	> 4 mg/L	18
	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacé	77,7 mg/L	19
Ac. clofibrique	<i>Chironomes</i> sp.	Insecte	> 0,4 mg/L	20
Diazépam	<i>Artemias</i> sp.	Insecte	12,2 mg/L	21
Diclofénac	<i>Danio rerio</i>	Poisson	480 µg/L	22
Atorvastatine	<i>Lemnagibba</i>	Macrophyte	260 µg/L	23
Fluoxétine	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacé	234 µg/L	24
	<i>Pimephales Promelas</i>	Poisson	705 µg/L	24
	<i>P. subcapitata</i>	Algue	39 µg/L	24
Aspirine	<i>Daphnia magna</i>	Crustacé	118 mg/L	25
Paracétamol	<i>Daphnia magna</i>	Crustacé	50 mg/L	25
Naproxène	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacé	66 mg/L	26

I.2 Les anti-inflammatoires non stéroïdiens :

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) est une grande classe de PP couramment utilisés pour soulager la douleur et l'inflammation [27-28]. Les ingrédients actifs de ces

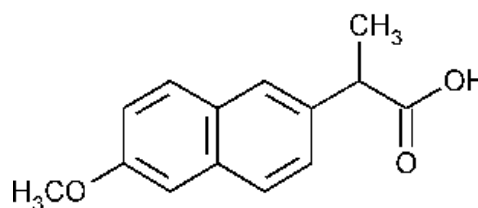
médicaments peuvent inhiber la réaction catalysée par les enzymes cyclo-oxygénases COX-1 et COX-2, empêchant ainsi la formation de prostaglandines et de thromboxane à partir d'acide arachidonique [29]. Ils peuvent être regroupés en salicylates (aspirine), acides arylalcanoïques (diclofénac, indométacine, nabumetone, sulindac), acides arylalgésiques (ibuprofène, flurbiprofène, kétoprofène, naproxène), dérivés de la pyrazolidine (phénylbutazone), oxicams (piroxicam, méloxicam), sulfonanilides (nimésulide).

Bien que tous ces AINS soient structurellement divers et présentent des propriétés pharmacocinétiques et pharmacodynamiques différentes, ils partagent les mêmes effets biochimiques [30]. Parmi les composés les plus étudiés en milieu aquatique figurent le diclofénac, l'ibuprofène, le kétoprofène, l'acide méfénamique, le naproxène, le nimésulide et l'acétaminophène. Ce dernier étant généralement considéré dans la classe thérapeutique des AINS en raison de ses propriétés analgésiques. La détection des AINS dans l'eau a été rapportée dans plusieurs études sur les effluents, les rivières et les zones côtières des stations d'épuration [31-42].

Dans le cadre de ce travail, le naproxène, l'acide 6-méthoxy- α -méthyl-2-naphtalène acétique, a été choisi pour sa grande utilisation en médecine humaine et vétérinaire [43-44], ces propriétés physico-chimiques sont illustrées dans le **tableau I.3**.

Tableau I.3 Propriétés physico-chimiques du naproxène

Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
Masse molaire(g/mol)	230,25
Solubilité (mg/mL)	0,015
pH	4,5
pKa	4,15



Ce composé est fréquemment présent dans les effluents des usines de traitement des eaux usées (STEP) (96% d'occurrence) et les eaux de surface [45-47].

Les préoccupations concernant les conséquences écotoxicologiques du naproxène augmentent, les informations sur l'écotoxicité concernant cet AINS sont regroupées dans le **tableau I.4**.

Tableau I.4 toxicité aiguë et chronique du naproxène pour les organismes aquatiques [48]

Test type	Taxonomic	Species	Duration/Endpoint	Toxicity value (mg L ⁻¹)		
Acute	Algae	<i>Cymbella</i> sp.	72 h, growth inhibition EC ₅₀	102.76		
		<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72 h, growth inhibition EC ₅₀	101.45		
		<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 h, growth inhibition EC ₅₀	625.5		
	Crustacean	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	48 h, immobilization EC ₅₀	66.4		
		<i>Daphnia magna</i>	48 h, immobilization EC ₅₀	46.72		
		<i>D. magna</i>	48 h, immobilization EC ₅₀	166.3		
		<i>D. magna</i>	48 h, immobilization EC ₅₀	85.34		
		<i>Moina macrocopa</i>	48 h, immobilization EC ₅₀	74.13		
		<i>Cyprinus carpio</i>	96 h, LC ₅₀	269.15		
	Fish	<i>Danio rerio</i> (embryo)	96 h, LC ₅₀	115.2		
		<i>D. rerio</i> (larvae)	96 h, LC ₅₀	147.6		
		<i>D. rerio</i> (embryo)	96 h, malformation EC ₅₀	98.3		
		<i>D. rerio</i> (larvae)	96 h, malformation EC ₅₀	149.0		
		Chronic	Algae	<i>S. subspicatus</i>	72 h, growth inhibition EC ₁₀	321.5
				Crustacean	<i>D. magna</i>	21 d, survival NOEC
<i>D. magna</i>			21 d, reproduction NOEC		10	
<i>D. magna</i>	21 d, growth NOEC		10			
Fish	<i>M. macrocopa</i>		7 d, survival NOEC	30		
	<i>M. macrocopa</i>	7 d, reproduction NOEC	0.3			
	<i>C. carpio</i>	32 d, juvenile survival NOEC	≥0.2			
	<i>O. latipes</i>	40 d, juvenile survival NOEC	0.5			
		<i>O. latipes</i>	40 d, juvenile growth NOEC	50		

Le naproxène est fréquemment détecté dans le milieu aquatique à différentes concentrations. Sa teneur maximale dans l'effluent de certains STP était comprise entre 0,25 µg/dm³ et 5,22 µg/dm³ [49-51]. Dans les rivières et les cours d'eau, sa concentration était de 0,39 µg/dm³ environ [52]. **Boyd et al** ont détecté une concentration du Naproxène de 1,6 - 145 ng/dm³ dans le système collecteur d'eau de pluie de la Nouvelle-Orléans [53]. Plusieurs études ont étudié les moyens possibles d'éliminer le Naproxène dans les stations d'épuration. Les taux d'élimination étaient compris entre 15 et 93% [54-56].

I.3 Traitements des eaux contaminées par le Naproxène :

Quand un produit pharmaceutique est rejeté dans l'environnement, il peut soit persister soit se dégrader et dans les deux cas une nuisance est observée. Dans le dernier cas, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites et éventuellement du dioxyde de carbone et de l'eau. Chacun de ses métabolites possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas, les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le polluant lui-même. Dans la plupart des recherches, la nature de ces métabolites est largement inconnue.

L'élimination du naproxène et ses métabolites peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physicochimiques, biologiques et procédés d'oxydation avancée.

I.3.1 Procédés d'élimination classiques

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation).

- **Adsorption**

Les produits pharmaceutiques peuvent être immobilisés par adsorption sur les particules du sol. Plusieurs recherches se sont intéressées à l'étude de l'adsorption du naproxène sur différents supports (argiles, particules du sol, matériaux de synthèse...).

Li et al (2018) [57], ont étudié l'adsorption du NPX sur la γ -FeOOH, où l'effet de la concentration initiale et de la température ont été examinées. Il a été reporté que le temps d'équilibre était de 240 min. Le pH d'adsorption optimal était de 7,0 et la capacité d'adsorption atteignait 28,05 mg/g. Il a été démontré, par ajustement de modèle, que la réaction d'adsorption était conforme au modèle cinétique de quasi-second ordre de Lagergren.

Des études ont été effectuées sur des résines polymères et sur des MOFs (Metal Organic Framework) pour l'élimination du NPX. Les résines Amberlite XAD-2 (résine de polystyrène), XAD-4 (copolymère d'éthylvinylbenzène-divinylbenzène) et XAD-16 (billes de styrène divinylbenzène polymères) ont été utilisés par **Kurtulbaş et al (2017) [58]**. Au cours de l'adsorption du naproxène (10 mg/L), l'optimisation de quantités d'adsorbant a révélé que l'utilisation d'une quantité 0,5 g de XAD-4 a abouti à une adsorption de 99,8% de naproxène. Le temps d'équilibre a été estimé à 40 min pour XAD-4 et 60 min pour les deux autres résines (XAD-2 et XAD-16). L'adsorption du NPX a été favorisée pour un pH = 3. Outre cela, le modèle de l'isotherme de Langmuir décrivait correctement l'adsorption du NPX sur les 3 résines à 308 K. Les capacités théoriques maximales d'adsorption ont été évaluées à 6,52 mg/g pour XAD-4, 4,75 mg/g pour XAD-16 et 1,65 mg/g pour XAD-2.

Les procédés d'adsorption sont adaptés à des modèles cinétiques de pseudo-deuxième ordre. Les constantes de vitesse pour XAD-2, XAD-4 et XAD-16 déduites des ces modèles ont été estimées de 0,41, 1,63 et 0,43 (g/mg min) respectivement.

Hasan et al (2013) [59], ont étudié l'adsorption du naproxène et l'acide clofibrique en solution aqueuse par les MOFs et spécialement les MIL-101 ($\text{Cr}_3\text{O}(\text{F}/\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$) naturelles et modifiées avec des groupes acides ($-\text{SO}_3\text{H}$) et basiques ($-\text{NH}_2$) en utilisant l'aminométhanesulfonique (AMSA) et l'éthylène diamine (ED). L'efficacité d'élimination la plus élevée a été observée avec ED-MIL-101 à la fois pour le taux d'adsorption et la capacité d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption peut être expliqué par une

interaction acide-base entre les PP et les adsorbants. L'effet du pH sur l'adsorption du naproxène soutient également l'hypothèse de cette interaction acide-base.

- **Biodégradation**

Gorny et al (2019) [60] ont évalué l'écotoxicité du NPX à l'aide d'un dosage microbien pour l'évaluation des risques environnementaux. De plus, *Bacillus thuringiensis* B1 (2015b) a été testée pour son écotoxicité et la capacité de cette souche à dégrader le naproxène dans des conditions co-métaboliques. Les résultats indiquent que la concentration toxique moyenne estimée par le test MARA (Microbial Assay for Risk Assessment) est de 1,66 g/L, tandis que la CE50 du NPX pour la souche B1 (2015b) était de 4,69 g/L. Les résultats du test de mutation inverse bactérien (test d'Ames) ont révélé que le NPX à des concentrations supérieures à 1 g/L présentait un effet génotoxique. La vitesse maximale d'élimination du NPX a été observée dans les conditions suivantes (pH 6,5, $T^{\circ} = 30^{\circ}\text{C}$, en présence de 0,5 g/L de glucose). Ces résultats indiquent que *Bacillus thuringiensis* B1 (2015b) a une grande capacité à dégrader le NPX et constitue un outil potentiel pour la bioremédiation.

Différents microcosmes d'eau de rivière ont été mis en place (en présence / absence de communauté microbienne naturelle) et traités avec 100 $\mu\text{g/L}$ du Naproxène pour évaluer le temps de disparition de 50% des concentrations initiales (TD50) par **P. Grenni et al (2013) [61]**. Les résultats globaux montrent que le naproxène a une TD50 = 27 jours et que la communauté microbienne autochtone avait un rôle clé dans sa dégradation. Le fait que le NPX ait été retrouvé dans des échantillons de rivière analysés à une concentration plus élevée était donc dû non pas à sa persistance, mais à sa pseudo-persistance liée à sa diffusion dans l'organisme.

- **Ozonation**

Benitez et al (2009) [62], ont étudié la dégradation de quatre produits pharmaceutiques dont le NPX par ozonation dans l'eau ultra-pure dans une gamme de pH entre 2,5 et 9, une concentration initiale des substrats de 10^{-5} M et avec un débit massique de 16 mg/h d'ozone. Les expériences ont permis de déterminer les constantes de vitesse apparente pour les réactions entre l'ozone et les composés sélectionnés. Les valeurs obtenues variaient selon le pH et se situaient entre $2,62 \times 10^{-4}$ et $2,97 \times 10^{-5}\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le NPX.

- **Chloration**

Boyd et al (2005) [53], ont étudié les transformations chimiques du NPX suite à l'oxydation au chlore. Des eaux synthétiques contenant des concentrations élevées du NPX ont été traitées par du chlore libre dont le rapport NPX/chlore avoisinait 0,02 à 3/1 et la valeur du pH comprise entre 5 et 9. Cette étude démontre que le naproxène réagit facilement avec le chlore libre et

forme des produits de désinfection. La nature de ces produits peut varier en fonction des caractéristiques de l'eau et des conditions de traitement. La formation des sous-produits du NPX dépend du pH, de la dose de chlore et du temps de contact. Un objectif secondaire de cette recherche s'est axé sur les effets du naproxène et de ses sous-produits de chloration sur le traitement biologique par biofilm en utilisant un bioréacteur pour simuler les processus de biofilm. Ce bioréacteur a été alimenté par une solution de naproxène puis alimenté par une solution à la même concentration du naproxène après contact avec du chlore libre. Les résultats indiquent que le naproxène n'a pas été dégradé biologiquement dans les conditions de la seconde expérience. En effet la solution contenant des produits issus de chloration du NPX a provoqué une réaction indésirable en diminuant la biomasse du bioréacteur. Les résultats démontrent donc que les produits de chloration du naproxène peuvent potentiellement affecter la performance des processus de biofilm dans les environnements aquatiques naturels et artificiels.

Tous les procédés étudiés sont soit inefficaces, soit d'un coût rédhibitoire et ne font que transférer la pollution d'une phase à une autre et par conséquent, des traitements alternatifs doivent être utilisés. Ces dernières années, des procédés innovants dans le traitement de polluants organiques ont émergés ; ce sont les procédés d'oxydation avancée (POAs). Ces derniers ont été décrits comme des méthodes efficaces et opérationnelles pour la décontamination des eaux.

I.3.2 Procédés d'oxydation avancée :

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et un grand pouvoir oxydant, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques [63]. Les radicaux hydroxyles peuvent réagir sur les composés organiques avec des constantes cinétiques variant entre 10^7 et 10^{10} M⁻¹ s⁻¹ [64-65]. Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxy peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique.

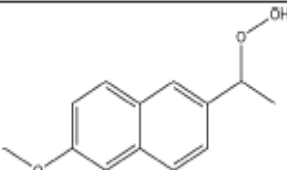
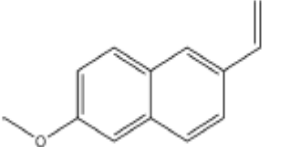
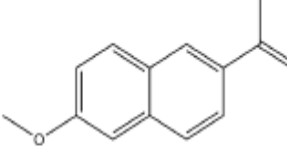
Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

Les premières études réalisées sur la photodécomposition du Naproxène ont mis en évidence sa dégradation lors de son exposition aux rayonnements ultraviolets. Par la suite, différentes techniques ont été employées afin d'évaluer son taux de dégradation en milieu aqueux et d'identifier les sous-produits générés.

Différentes irradiations en termes de photolyse simple et combinée ont été utilisées pour l'élimination du NPX à savoir : UV (254 nm), VUV (172 nm) et UV / VUV (254/185 nm). D'après **Arany et al (2013) [66]**, la photodécomposition complète de NPX a été accomplie en 20 min par irradiation UV alors que 10 min étaient suffisantes par VUV. Outre cela, la combinaison UV / VUV n'a nécessité que 8 min pour la concentration la plus élevée ($C_0 = 10^{-4}$ M). L'oxygène dissous n'affectait la photolyse UV qu'à la concentration maximale appliquée du NPX ($C_0 = 10^{-4}$ M). Cependant il a significativement restreint le taux de transformation au cours de la photolyse VUV. En absence d'O₂, la voie radicalaire semble prédominer lors de la photolyse UV / VUV de NPX, tandis que dans les solutions saturées en O₂, la contribution de la photolyse directe à la transformation totale de NPX semble être plus remarquable. Sur la base de ces résultats, la combinaison de lampes VUV (185 nm) et UV (254 nm) représente une méthode efficace pour la décomposition rapide de NPX.

Au cours de ces processus, le suivi des intermédiaires a révélé la présence de quatre sous-produits aromatiques et certains acides carboxyliques aliphatiques où leur quantification a été également prise en compte. Les structures chimiques de trois sous-produits aromatiques étaient résumées dans le **tableau I.5**.

Tableau I.5 Les structures proposées des photoproduits de NPX présumées après les résultats de HPLC – MS.

Name	m/z	Structure
1-(6-methoxynaphthalene-2-yl)ethylhydroperoxide	218	
2-methoxy-6-vinylnaphthalene	184	
1-(2-Methoxynaphthalene-6-yl)ethanone	200	

Par photocatalyse, la dégradation du naproxène utilisant le TiO_2 a été décrite par **Jallouli et al (2016) [67]** qui ont suivi, dans des solutions aqueuses, la disparition de ce médicament irradié par une lampe UV ainsi qu'une irradiation solaire. Les auteurs affirment que le processus photocatalytique est plus efficace que la photolyse. En effet, l'élimination du NPX par photolyse (pH initial 6,5) était de 83% après 3h, avec une réduction de 11% de la demande chimique en oxygène (DCO), tandis que le procédé TiO_2 -UV entraînait des absorptions plus élevées du NPX (98%) et un abattement de DCO (25%). Outre cela, la cinétique de dégradation de NPX s'est avérée conforme à un pseudo-premier ordre. La constante de vitesse apparente (k_{app}) pour la dégradation du NPX par photolyse variait de $0,0050 \text{ min}^{-1}$ à $9,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ quand la valeur du pH passe de 3 à 6,5. La photocatalyse solaire de NPX a montré des taux d'abattement de DCO de 33% et 65% après 3 et 4 h de traitement, respectivement. Les principaux intermédiaires détectés lors du processus photocatalytique ont permis d'établir une voie de dégradation illustrée dans la **figure I.2**.

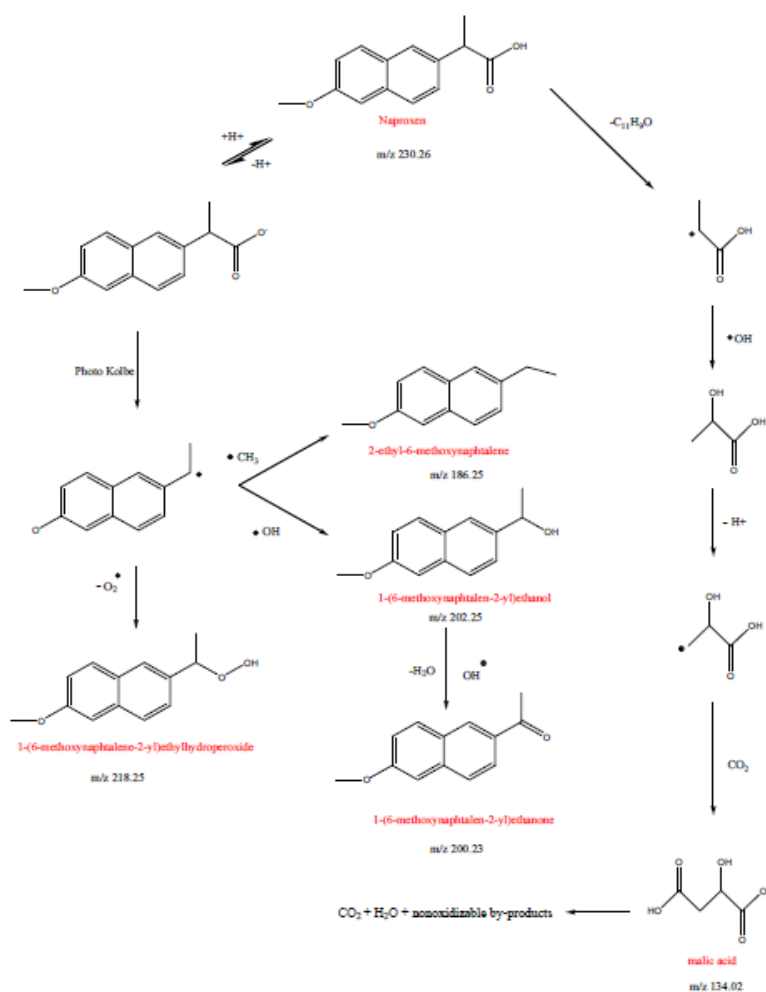


Figure I.2 Voies proposées pour la dégradation de NPX par photolyse et photocatalyse sous irradiation UV.

La méthode des surfaces de réponses (MSR) a été utilisée pour optimiser la dégradation du NPX par la combinaison du réactif de Fenton et de l'irradiation par ultrasons (US) lors des travaux réalisés par **Lan et al (2012) [68]**. Dans cette étude, les variables considérées pour l'optimisation du processus étaient les concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène, ainsi que celles des ions ferreux et du NPX, tandis que l'amplitude de puissance ultrasonore et le pH étaient ajustés (90%, pH = 3). La dose optimale de réactif de Fenton pour l'élimination du NPX à 20 mg/L a été estimée à $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ 9,98/4,83 (mM/mg L⁻¹). L'efficacité de dégradation de 100% a été atteinte en moins de 10 minutes sous (US).

Un nouveau système électro-Fenton tridimensionnel (3D EF) avec des particules de mousse de nickel revêtues de fer (NFP-Fe) et une mousse de nickel en tant qu'électrodes catalytiques à particules (CPE) a été utilisé dans une étude réalisée par **Mohammadi et al (2018) [69]**. Son application, dans la dégradation du naproxène, a montré une efficacité catalytique élevée à un pH presque neutre. La méthodologie de surface de réponse (MSR) a été appliquée pour évaluer les effets individuels et les effets d'interaction de plusieurs variables de fonctionnement (pH, temps de réaction, concentrations des composés cibles et densité du courant) sur les rendements d'élimination de NPX et la consommation d'énergie (CE). Sur la base de l'analyse de variance (ANOVA), le coefficient de détermination (R^2) a été calculé et s'est révélé supérieur à 99,4% pour toutes les réponses. L'efficacité maximale d'élimination de NPX est avérée être de 93,5% dans les conditions optimales. Après 60 minutes de traitement à une densité de courant de 15 mA/cm² et pH de 3 à 6, l'analyse cinétique a montré que la réduction de la DCO était de 83.2%.

Les voies de réaction possibles de la dégradation électrochimiques du NPX sont proposées illustrées à la **figure I. 3**

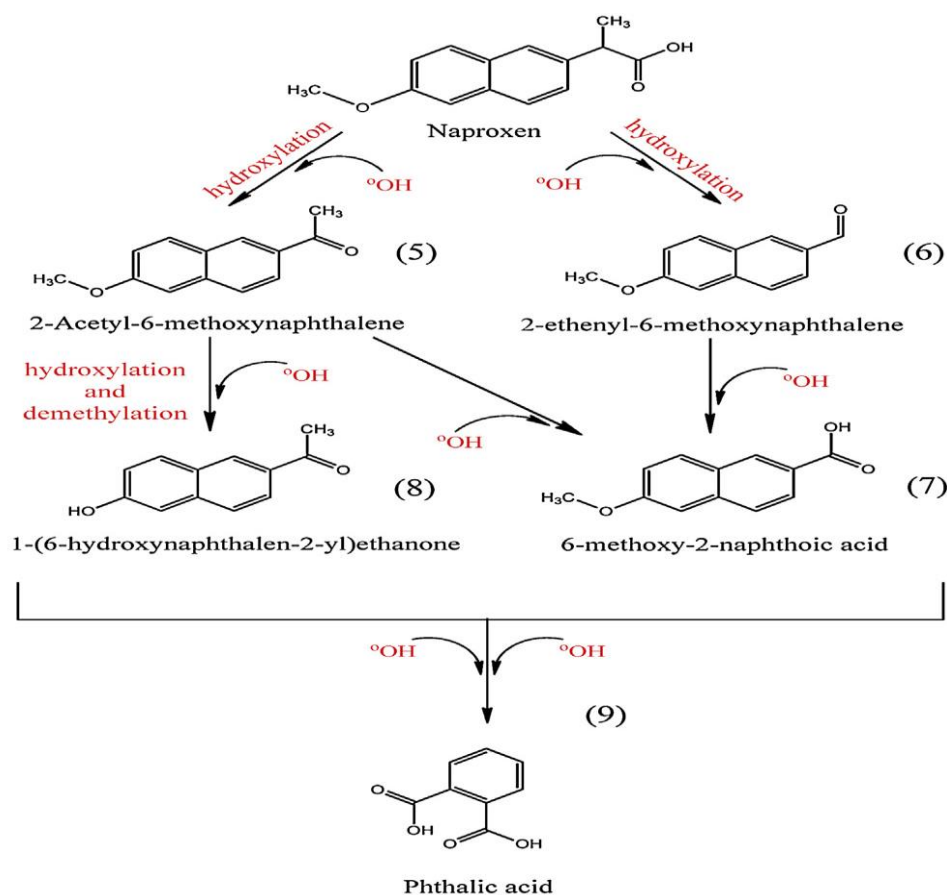


Figure I.3 Voies proposées pour la dégradation de NPX

Nadais et al (2018) [70] ont étudié le procédé bio-électro-Fenton à base de cellules d'électrolyse microbienne à l'échelle du laboratoire, développé pour le traitement de NPX. Le système éliminait de faibles concentrations du NPX des eaux usées. Les paramètres testés (pH de la cathode, débit d'air de la cathode, concentration de Fe^{2+} , tension appliquée, concentration en NPX et temps de réaction) se sont avérés avoir une incidence sur la constante de vitesse apparente qui a été trouvée du premier ordre. L'optimisation des paramètres a donné : pH = 2, $[\text{Fe}^{2+}] = 7,5 \text{ mM}$, débit d'air = 8 mL/min, tension appliquée = 0,3 V. Outre cela l'augmentation de la concentration initiale augmente la constante de vitesse apparente. L'élimination du NPX était de 81% au bout de 5h.

Une nouvelle technique de fabrication d'un photocatalyseur composite AgBr- α -NiMoO₄ contrôlé par la lumière visible a été mise au point par Ray et al (2018) [71]. Son application dans la photodégradation du NPX a donné une élimination qui a atteint 84% au bout de 20 min sous irradiation UV. L'expérience de piégeage d'espèces actives a confirmé que $^{\circ}\text{OH}$, O_2^- et h^+ jouent un rôle crucial dans la dégradation du naproxène. Ce composite a montré des performances photocatalytiques élevées avec une excellente stabilité jusqu'au cinquième cycle.

En outre, cinq voies de dégradation ont été proposées lors de l'identification de 19 fragments organiques observés sur la base du temps de rétention et des masses moléculaires théoriques. Les différentes réactions (méthylation, déméthylation, décarboxylation, hydroxylation, oxydation et couplage) ont été observées lors de la dégradation de NPX par photocatalyseur (**figure I.4**).

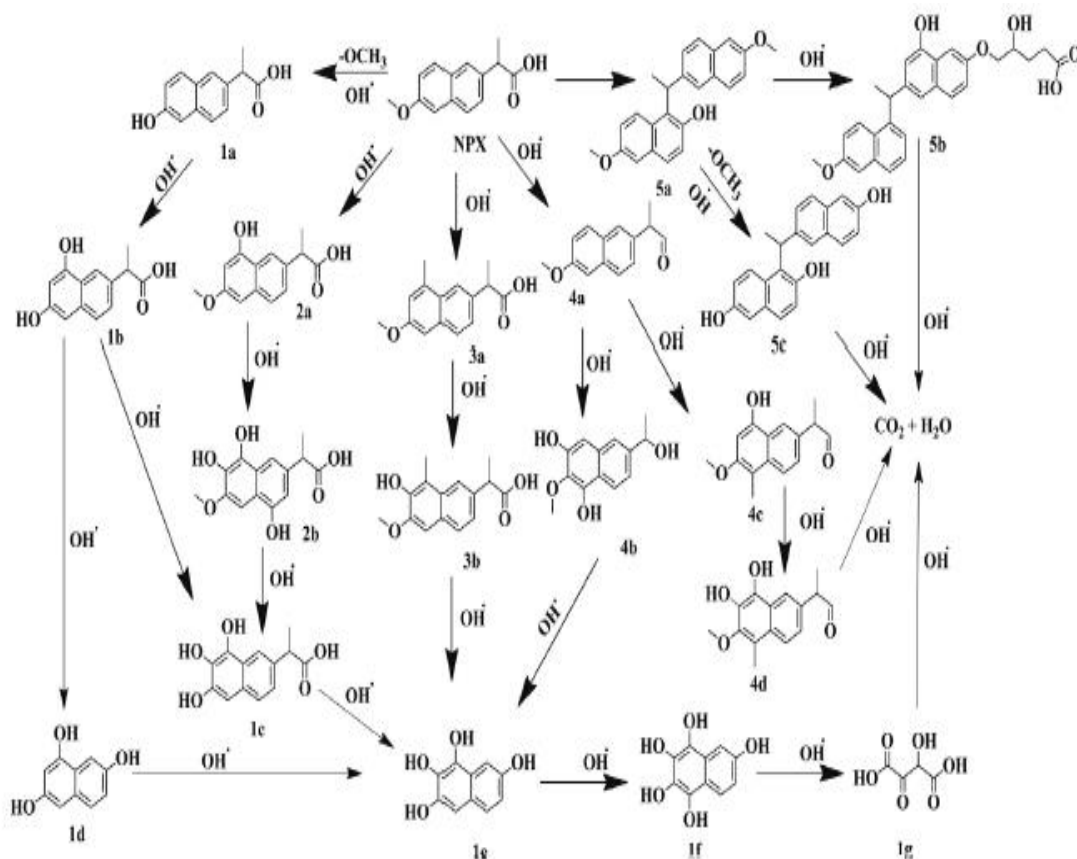


Figure I.4. Voies de dégradation proposées pour la dégradation de NPX en lumière visible par le composite.

L'analyse du carbone organique total (COT) a révélé que le NPX était complètement minéralisé, en moins de 100 minutes, en introduisant un photocatalyseur composite.

Dans une autre étude entreprise par **Begum et col (2018)** [72], des nanocomposite SnO_2 / charbon actif (SnO_2 / CA) ont été synthétisés par une méthode hydrothermale. Le nanocomposite SnO_2/CA ainsi synthétisé présente une taille des particules de 3 nm, la valeur de l'énergie de la bande interdite quant à elle est égale 3,6 eV. Son utilisation comme photocatalyseur dans la dégradation du NPX a donné 94% d'élimination en moins de 2 heures. Outre cela l'optimisation des conditions opératoires dans ce processus a montré qu'en solution de NPX à 5 mg/L à un pH de 3 est dégradée à 94% en 120 minutes quand le

nanocomposite SnO₂/CA est utilisé à 30 mg/L en choisissant le soleil comme source d'irradiation.

L'étude cinétique montre une constante de vitesse élevée de $2,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ qui résulte de l'effet synergique de SnO₂ et de CA. Par ailleurs, l'étude de réutilisation du nanocomposite SnO₂/CA montre qu'il peut être utilisé jusqu'à 5 cycles sans diminution significative de l'activité photocatalytique.

Romeiro et al (2018) [73] ont étudié la comparaison de la dégradation photocatalytique de deux anti-inflammatoires non stéroïdiens, l'ibuprofène (IBP) et le naproxène, par des nanoparticules de TiO₂ dans l'eau. L'efficacité des photocatalyseurs synthétisés à l'aide de différentes méthodes ont été évalués et comparés à Evonik-P25, TiO₂ disponibles dans le commerce ainsi qu'à la photodégradation directe. Les nanoparticules synthétisées présentent une activité photocatalytique élevée vis-à-vis de l'IBP (dégradation supérieure à 97%) et du NPX (dégradation supérieure à 90%). La minéralisation a atteint 79% avec le NPX et environ 50% avec l'IBP.

I.4 Fer dans l'environnement

Le fer (Fe) est le 26^{ème} élément selon sa classification périodique de la table de Mendeleïev avec une masse atomique de 55,8 g/mol. Il représente un matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne sur la terre avec une part de 6% de la croûte terrestre ou équivalent à un milliard de tonnes, à quoi il faut ajouter deux à trois milliards de tonnes dans les océans et deux cents à trois cents millions de tonnes dans les végétaux [74]. Il est présent principalement dans les roches, les sols ainsi que dans l'atmosphère sous forme d'aérosols. Il existe sous plusieurs formes : solide, colloïdale et dissoute.

Dans la phase solide, le fer se trouve généralement sous forme d'oxydes ou d'oxyhydroxydes. Les plus fréquents d'entre elles sont l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), la limonite ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et le lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Les autres minéraux de fer courants sont l'ilménite (FeTiO_3), la sidérite (FeCO_3) et la pyrite (FeS_2). Ces formes d'oxydes de fer et d'oxyhydroxydes sont difficilement solubles dans l'eau en présence de sidérophores, mais, en absorbant la lumière visible, elles pourraient subir un processus de photodissolution. Ces minéraux pourraient également être oxydés et solubilisés par des bactéries (*Ferrobacillus*, *Siderocapsa*) [75].

En phase dissoute, le fer peut exister en solution très majoritairement sous forme de fer ferreux et fer ferrique. Cependant, il y a également des évidences pour l'existence d'autres états de valence comme le Fe(IV) (ferryl) et le Fe(VI) (ferrate). Le reste des espèces solubles n'a pas

été identifié mais peut être des colloïdes de Fer(III) soluble. La grande différence entre les espèces vraiment solubles et la concentration en fer total mesurée peut être aussi attribuée à des oxydes, des colloïdes de plus grandes tailles et des complexes avec la matière organique [76].

I.5 Le fer dans les eaux naturelles

La forme et la concentration du fer dans les eaux naturelles dépend du pH, du potentiel d'oxydoréduction et de la présence des agents complexant. On le trouve surtout sous deux formes : le fer ferreux (Fe^{2+}) et le fer ferrique (Fe^{3+}). Dans les eaux bien aérées le Fe(III) est la forme la plus stable. La faculté du Fe(III) et du Fe(II) de s'oxyder et de se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la biologie et la chimie de l'eau. Dans le milieu aquatique le fer est présent à différentes concentrations : dans les eaux de surface des océans, sa concentration est de l'ordre de 0,2 à 4 nM [77] à l'opposé, la concentration dans l'eau atmosphérique (brouillard et nuage) peut varier de 1 à 115 μM et peut atteindre une concentration de 400 μM dans les zones industrialisées [78].

I.5.1 Différentes formes de fer dans l'eau :

Selon sa nature, le fer peut inter-réagir dans la forme en formant des complexes avec les ligands disponibles tels OH, H_2O et ligand organique.

I.5.1.1 Forme soluble

➤ Complexes aqueux de Fe (III)

Parmi les espèces de fer solubles dans l'eau, on retrouve les complexes aqueux suivants : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, éventuellement $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ selon le pH et la concentration. **Eberle et Palmer (1986)** [79-80] ont mesuré les concentrations en fer et identifié les différentes espèces solubles dans le Rhin : sur 407 $\mu\text{g/L}$ de Fe (III) total, seulement 1,6 $\mu\text{g/L}$ de Fe(III) est sous forme vraiment dissoute (après filtration à 0,4 μm), dont 39 % de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, 28 % de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ et 13% de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, le reste des espèces solubles n'a pas été identifié mais peut être des colloïdes de Fe(III) soluble.

Les complexes aqueux de Fe(III) peuvent oxyder des composés organiques en présence de la lumière UV, ce processus permet l'utilisation potentielle de l'énergie solaire.

➤ Complexes organiques de Fe (III)

La plupart du fer dissous est associée à des ligands organiques due à la présence de nombreux acides organiques dans le milieu naturel. Les acides organiques sont impliqués dans de

nombreux processus du sol incluant la mobilisation et l'absorption de nutriments par les plantes et les microorganismes, la détoxification des métaux par les plantes ou la dissolution des minéraux du sol. Ils ont été trouvés dans l'eau de pluie [81-83] dans la neige [84], sur les particules aérosols [85-87] et dans la phase gazeuse [88-89]. Leurs concentrations peuvent atteindre plusieurs milligrammes par litre de solution.

I.5.1.2 Forme du fer insoluble (solide)

Les oxydes de fer sont une classe de minéraux produits par l'interaction chimique entre Fe et O et / ou OH. Les minéraux oxydés de fer sont très répandus dans la nature et apparaissent dans les sols, les roches, les sédiments, l'atmosphère, les systèmes d'eau douce et salée [90-91]. Il existe environ 16 oxydes de fer reconnus dans la nature. Dans le **tableau I.6** ils sont classés en trois catégories à savoir : les oxydes de Fe(II), les oxydes ferriques et les oxydes mixtes.

Tableau I.6 : classement des oxydes de fer

Les oxydes de Fe(II)	La Wüstite (FeO)
Les oxydes mixtes constitués d'un mélange de Fe(II) et Fe(III)	la magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), et les hydroxydes à valence mixte de Fe(II) et Fe(III) comme les rouilles vertes, dont la teneur en Fe(II) est variable et dépend de l'anion interfoliaire $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x (\text{OH})_2 (\text{Cl}, 1/2\text{CO}_3, 1/2\text{SO}_4)_x$
Les oxydes ferriques	la Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), l'Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et les oxyhydroxydes ferriques tels que la Ferrihydrite ($5\text{FeOOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la Lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), et la Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)

Les oxyhydroxydes de fer pourraient être transformés à partir d'autres oxydes de fer par chauffage. En effet, une transformation de la Goethite en hématite s'opère entre 150 et 325°C [92]. La plupart des oxydes de fer se situent souvent dans la taille des particules d'argile (moins de 2 μm). Ils se présentent donc sous forme de poussières dans l'atmosphère et de colloïdes dans des solutions aqueuses. Les oxydes de fer ont une forte affinité pour les anions tels que O_3^{4-} , CO_2^{4-} , Cl^- , PO_3^{4-} et le fer dans les oxydes de fer pourrait être partiellement remplacé par d'autres cations tels que Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} . Les oxydes de fer peuvent être dissous par réaction avec diverses combinaisons de protons, de ligands organiques et inorganiques et de réducteurs en absence et en présence de lumière [93].

Les oxy(hydroxy)des de Fe(III) peuvent présenter différentes réactivités thermiques ou photochimiques en fonction de la disponibilité et la nature du polluant.

Les propriétés physiques et chimiques des oxyhydroxydes de Fe ont été étudiées pour leurs utilisations quotidiennes ainsi qu'en industrie à savoir l'adsorption (composés organiques), la formation des complexes et les propriétés photochimiques.

- **L'adsorption** :

Dans la littérature de nombreuses études de l'adsorption des composés organiques par les oxydes de Fe ont été réalisés :

Guo et al (2013) ont étudié les propriétés cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption de la Tylosin (Tyl) et la Sulfamethazine (SMT) sur la Goethite [94]. Les résultats montrent que le processus d'adsorption pourrait avoir lieu par la diffusion vers la surface extérieure, puis la diffusion vers les pores et finalement l'équilibre ou l'adsorption sur la surface interne de la Goethite. Les cinétiques d'adsorption sont non-linéaires et les capacités d'adsorption dépendent de la valeur du pH.

Qin et al (2014) ont étudié la compétition de l'adsorption de Levofloxacin (antibiotique) et les phosphates sur la surface de la Goethite. Ils ont pu montrer une diminution importante de l'adsorption de l'antibiotique en présence des phosphates quel que soit le pH [95].

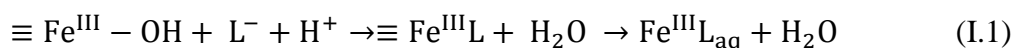
Lan et al (2016) ont montré que la quantité d'acide oxalique adsorbé sur la maghémite augmente avec le pH (de 208 mmol/kg à pH = 3,5 à 293 mmol/kg à pH = 9,0). Cependant, la présence du pentachlorophénol (PCP) (0,0375 mM) inhibe l'adsorption de l'acide oxalique en milieu acide (à pH = 3,5 et pH = 5,0), mais elle est favorisée à pH = 7,0 et pH = 9,0 [96].

Benacherine et al (2017), ont montré que l'amoxicilline à 10^{-4} M en présence d'une suspension de Goethite (1g/L) disparaît avec un taux de (60% en 90 heures) et ce phénomène est lié au pH [97].

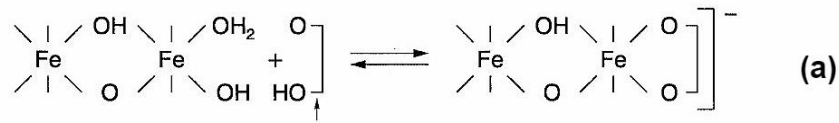
- **Complexation** :

Les complexes formés avec les groupes fonctionnels de surface dont les ligands sont organiques ou inorganiques comme : les phosphates, chromate, oxalate et citrate.

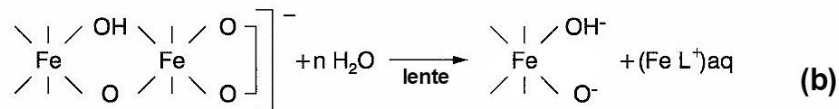
Le premier mécanisme consiste en une adsorption du ligand à la surface de l'oxyde de Fe. Cela affaiblit les liaisons Fe-O des atomes voisins et conduit au détachement du complexe Fe(III). La réaction générale de dissolution du ligand peut être consignée comme suit [98] :



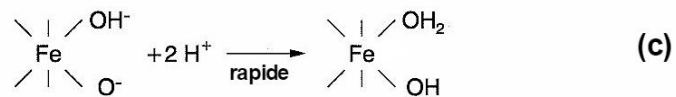
Cette réaction se fait selon 3 étapes successives qui sont l'adsorption du ligand suivie d'une étape conduisant à un détachement du fer et enfin une reconstitution du site déficient **figure I.5**.



L'adsorption du ligand



Détachement du fer

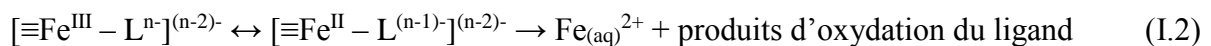


L'adsorption du proton et restauration du site

Figure I.5 Différentes étapes de dissolution d'un oxyde de Fe (III) par un ligand organique (a) adsorption du ligand, (b) détachement du fer, (c) adsorption du proton [99] Cette complexation peut augmenter substantiellement le taux de dissolution des oxydes de fer.

- **Réduction**

Dans ce processus la présence de réducteur, forme un complexe avec un atome de Fe(III) à la surface de l'oxyde et réduit le Fe(III) en Fe(II) en lui transférant un électron. Le détachement des ions Fe(II), qui contrôle souvent la vitesse de réaction est plus facile que celui des ions Fe(III) parce que la taille du Fe(II) est plus grande que celle du Fe(III) (0,078 contre 0,064 nm) [100].



Chiarizia et al (1991) [101] ont discuté plusieurs nouvelles formulations de la dissolution des oxydes de fer et ils ont conclu que l'introduction des agents réducteurs, qui abaissent le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, vont accélérer leur dissolution. En plus des conditions réductrices de la solution, l'acidité et le potentiel de la solution, la présence d'agents complexants ont été soutenus pour être des facteurs importants lors de la dissolution des oxydes de fer. Les auteurs ont suggéré qu'un agent de dissolution idéal pour les oxydes de Fe(III) devrait être un acide fort, dont l'anion agirait comme un ligand pour le Fe(III) et même de réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} . La dissolution de la goethite a été réalisée, dans ce cas, avec du HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , avec plusieurs acides organiques, y compris l'acide oxalique, l'acide citrique, et l'acide ascorbique ainsi que de plusieurs acides phosphoniques (HEDPA, VDPA, DHEDPA).

Houben (2003) [102] a montré que la goethite et les dépôts dans les puits peuvent être dissous de manière efficace avec le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) et l'acide oxalique, alors que l'acide citrique et NaOH ont été moins efficaces. Plusieurs modèles ont été bien adaptés dans le cas pour décrire le processus de dissolution.

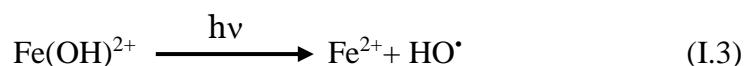
I.6 Photochimie du fer

I.6.1 Sel de fer (III)

Les complexes aqueux de Fe(III) peuvent oxyder des composés organiques en présence de la lumière UV, ce processus permet l'utilisation potentielle de l'énergie solaire.

En 1949, Evans et Uri furent les premiers à étudier les processus chimiques mis en jeu lors de l'irradiation de solutions acides de FeCl_3 [103].

En 1953, Bates et Uri [104] ont montré que les ions ferriques, soumis à une lumière UV, étaient capables d'oxyder des composés organiques comme l'acide benzoïque en solution aqueuse. L'agent responsable de cette réaction est le radical hydroxyle, ce dernier est généré par irradiation des complexes aqueux de Fe(III). Parmi toutes ces espèces, l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, abrégée $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, apparaît comme étant la plus photo active en terme de formation de radicaux hydroxyle selon la réaction :

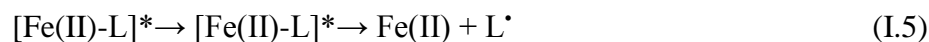


Cette réaction met en jeu des transitions de transfert d'électron du ligand vers le métal (LMCT : Ligand to Metal Charge Transfer). Ces transitions sont spécifiques des complexes de coordination. Cette espèce est prédominante pour des pH compris entre 2,5 et 4,5, sa bande de transfert de charge recouvre le spectre solaire (290-400 nm).

I.6.2 Complexe organiques de fer (III)

La présence d'acides carboxyliques, tels que le citrate, l'acétate ou le malonate, a un effet significatif sur la spéciation du Fe(III) et par conséquent sur sa photoactivité. En effet, les complexes formés entre les ligands organiques et le fer ont une absorption qui s'étend jusqu'au visible, ce qui peut rendre leurs photolyses possibles en présence la lumière solaire [105]. En effet, sous irradiation, ils pourront donc subir une photoxydoréduction par un mécanisme de transfert de charge entre le ligand et le métal. L'absorption de la lumière par ces complexes (Fe(III)-L) va donc conduire à la formation d'espèces radicalaires qui vont être capables

d'attaquer d'autres composés chimiques présents dans le milieu. Cette réaction se déroule selon les séquences représentées par les réactions suivantes [106] :



Le processus s'identifie à la fin à la réaction classique de Fenton.

I.6.3 Oxyhydroxydes de fer

La majorité des oxyhydroxydes de fer ont des propriétés de semi-conducteurs avec une bande de gap de 2 -2,3 eV. Ils absorbent la lumière jusqu'à 600 nm et pourraient être utilisés comme photocatalyseurs [107]. La dégradation photocatalytique de polluants organiques à la surface des oxydes de fer est efficace et peut être utilisée pour éliminer les polluants organiques persistants se trouvant dans l'environnement [108].

Lors de l'irradiation de suspensions d'oxyhydroxydes de Fe(III) en présence de molécules organiques, la dégradation de ces dernières a été observée [109-110].

La photochimie des oxydes de fer, spécialement la goethite, a été largement reportée ; nous avons reporté les plus intéressants qui sont en rapport étroit avec cette thèse :

La dissolution photochimique de la goethite dans des solutions acide/oxalate a été étudiée par **Cornell et Schindler (1987)** [100]. Les auteurs ont conclu que les protons et les ions oxalate participent dans le processus de dissolution. Le taux maximum a été observée à pH = 2,6, ce qui est approximativement le même que celui rapporté pour d'autres oxydes de fer.

Le mécanisme de dissolution se fait en deux étapes consécutives :

1- adsorption d'oxalate sur la surface solide pour former un complexe avec le Fe(III) et la libération subséquente de Fe³⁺ en solution,

2- la dissolution réductrice par l'oxalate ferreux.

Il est intéressant de noter que plusieurs auteurs ont affirmé que le pH reste invariant lors de la dissolution des oxydes de fer, même si une consommation significative des protons lors de la dissolution a été remarquée.

I.7 Présentation de la Goethite α -FeOOH :

C'est l'une des formes d'oxy(hydr)oxydes de fer la plus abondante dans la croûte terrestre et la plus stable sur le plan thermodynamique.

La structure tridimensionnelle est formée à partir d'octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction $[010]$ où sont placés les atomes d'hydrogène (**figure I.6**). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvant dans un environnement tétraédrique OFe_3H ou $\text{OFe}_3\text{-H}$ (liaison H forte). Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact HC (ABA).

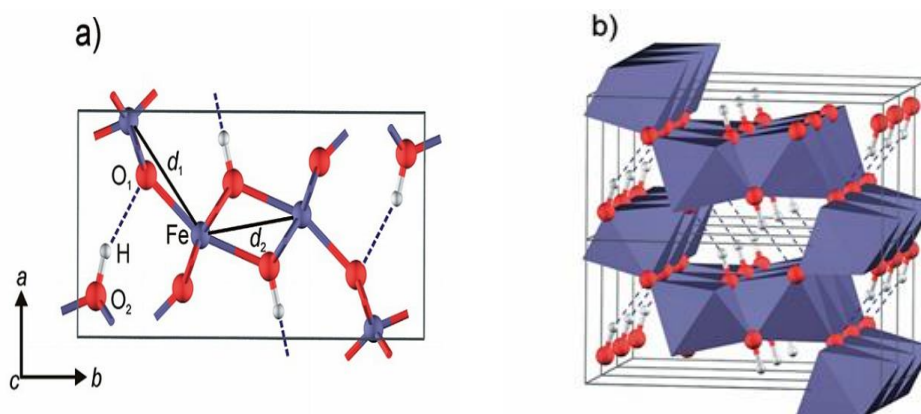


Figure I.6 : Structure cristalline de la Goethite. (a) Unité de cellule. (b) Disposition des unités octaédriques et des liaisons hydrogènes intra-structurelles (lignes pointillées)

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité [111]. Par définition, le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique s'annule [112-113].

$$\text{pH} = \text{PZC} \gg \gg \gg \text{QH} = 0$$

En d'autres termes, il s'agit du pH pour lequel les espèces H^+ et OH^- sont adsorbées en quantités égales (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface).

La charge QH peut être positive ($\text{pH} < \text{PZC}$), négative ($\text{pH} > \text{PZC}$) ou nulle lorsque $\text{pH} = \text{PZC}$. Toutefois, si le PZC est très élevé ou très faible (le matériau très basique ou très acide), la charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

D'après le **tableau I.7**, une grande diversité des valeurs de point de charge zéro de la Goethite selon son origine est observée.

Tableau I.7 PZC des échantillons Goethite de différente origine [114].

Origine	PZC
Goethite commerciale	$8,4 \pm 0,6$
Goethite synthétique (méthode d'Atkinson) [115]	$8,6 \pm 0,8$

Goethite synthétique (autres méthodes)	8,1 ± 1
Goethite naturelle	6,6 ± 2,6

Des travaux antérieurs ont exploré la réduction abiotique et biotique de la goethite [116-117], les composés organiques et l'adsorption de métaux sur la Goethite [118], la dissolution de la Goethite [119].

I.7.1 Réactivité de la Goethite en présence de polluants organiques :

I.7.1.1 Réaction en absence de lumière :

Dans la littérature de nombreuses études sur le comportement de la Goethite en absence de la lumière ont été rapportées. Ces études sont entreprises soit en système avec la Goethite seule soit en système combiné.

Systeme simple

Belattar et al (2018) [120] ont testé l'efficacité de la Goethite dans l'adsorption du rouge de phénol. Dans les conditions expérimentales, $[RP] = 10^{-5}$ M, $[Goethite] = 1$ g/L et $pH = [6,9-3]$, à $pH = 3$, le taux d'adsorption était de 20% au bout de 4 heures ; par rapport à $pH = 6,9$, aucune interaction n'a été observée.

Xu et al (2016) [121] ont étudié l'adsorption du glufosinate (GLU), un herbicide largement utilisé, sur la Goethite en fonction du pH, de la force ionique en présence des ions de métaux lourds et des acides fulviques. Les analyses macroscopiques indiquent que l'augmentation du pH exerce un effet défavorable sur l'adsorption en raison de la répulsion électrostatique et que l'adsorption n'est pas affectée par la force ionique ni par type de cations, ce qui indique qu'un complexe de surface est formé. Les cations métalliques divalents examinés (Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+}) n'ont pratiquement aucun effet sur l'adsorption des GLU, indiquant une faible interaction.

Belattar et al (2012) [122] ont étudié le comportement du système 3,5-DMP - Goethite en solution aqueuse. Dans les conditions expérimentales, $[3,5-DMP] = 10^{-4}$ M, $[Goethite] = 1$ g/L, aucune interaction n'a été détectée ce qui est en accord avec l'étude précédente de **Patrick Mazellier [123]**.

Mameri et al (2012) [124] ont montré une adsorption modérée de l'Octylbenzenesulfonate de sodium (OBS : tensio actif anionique) à l'obscurité et à température ambiante en présence de la Goethite dans les conditions OBS-Goethite (10^{-4} M, 1g/L). L'analyse par HPLC indique une disparition purement physique du substrat.

Huang et al (2001) ont examiné la décomposition catalysée du peroxyde d'hydrogène et du 2-chlorophénol (2-CP) en présence d'oxydes de fer. L'activité catalytique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et de 2-CP suit la séquence : ferrihydrite granulaire > Goethite > hématite [125].

Système combiné Goethite-H₂O₂

La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec la goethite génère des radicaux hydroxyle par la réaction de Fenton hétérogène comme il est illustré par l'équation :



Cette réaction représente une alternative de la réaction de Fenton à pH neutre qui est moins efficace en raison de la faible stabilité et de la solubilité du Fe (II) et du Fe (III).

De nombreuses recherches ont démontré l'efficacité de ce procédé pour le traitement de l'eau. En effet, la goethite, l'hématite, la magnétite et le ferrihydrite, peuvent catalyser l'oxydation des polluants organiques par H₂O₂ dans une plage de pH de 3 à 7 en proposant le mécanisme de fenton sur la surface des oxydes de fer selon le mécanisme proposé par plusieurs auteurs [126-127].



Une étude a été menée sur la décomposition du 2-Chlorophénol (2-CP) en appliquant en utilisant de la Goethite comme catalyseur à pH = 3 par **De la Plata et al (2010)** [128]. Une concentration de catalyseur de 0,5 g/L, un rapport molaire de H₂O₂ à 2-CP compris entre 30 et 50 et une température de 50 ° C se sont révélés être les meilleures conditions de fonctionnement dans la gamme des variables explorées.

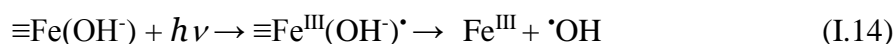
Lu et al (2000) [129] se sont intéressés à étude de l'effet de la taille des particules de Goethite, de la concentration en Goethite, de la concentration [Fe²⁺] et de [Fe³⁺] sur l'oxydation du 2-Chlorophénol. Les résultats ont montré que le 2-Chlorophénol peut être décomposé par la Goethite activée par le peroxyde d'hydrogène. Outre cela, le taux d'oxydation augmente avec la diminution de la taille des particules de Goethite. L'addition de Fe²⁺ et Fe³⁺ peut augmenter très efficacement le taux d'oxydation catalytique du 2-Chlorophénol. En conclusion, le mécanisme principal du catalyseur à base de goethite entraînant le peroxyde d'hydrogène pour oxyder le 2-Chlorophénol peut être dû à la catalyse des ions ferreux et de la surface de la Goethite.

I.7.1.2 Réaction en présence de lumière

La photocatalyse hétérogène utilisant la Goethite seule, ou combinée avec d'autres réactifs a reçu beaucoup d'attention comme l'un des processus d'oxydation avancée.

✚ Systeme simple :

La majorité des oxydes de fer, comme l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la **Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)** et la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) présentent des propriétés semi-conductrices avec une bande de gap de 2,0-2,3 eV et pourraient être photoactifs sous irradiation (Eq I.14) [130-131].



Plusieurs études récentes ont utilisé la Goethite comme photocatalyseur pour la dégradation d'hydrocarbure aromatique polycyclique [108] (2015), bêta-estradiol [132] (2010), l'acide 2,4-Dichlorophenoxyacétique et l'atrazine [133] (2009) en solution aqueuse.

✚ Systeme combiné Goethite-H₂O₂

L'oxydation par réaction Goethite-H₂O₂ en présence de lumière est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques en présence d'irradiation UV ou solaire. Les réactions sont initiées par la formation d'un complexe de surface entre l'H₂O₂ et les sites actifs de la surface d'oxyde de Fer comme dans la première étape de réaction à l'obscurité [134], le fer lié à la surface de l'oxyde est immobilisé et coordonné en octaèdre par O²⁻ et ⁻OH [135]. Dans la réaction photo-Fenton hétérogène, la liaison O-O du complexe de surface subit un clivage sous irradiation UV conduisant à la génération d'un complexe fer-oxo à haute valence (+IV ou +V) et d'un radical hydroxyle. Ce complexe est instable et réagit immédiatement avec H₂O formant un autre radical hydroxyle [136]. Un mécanisme des réactions possibles de surface et de solution dans le système photo-Fenton hétérogène en utilisant la goethite a été proposé par He et al. (Eqs I.15-17) (2002) [137].



Le schéma général de la réaction photo Fenton en phase hétérogène est résumé dans la Figure I.7 [137].

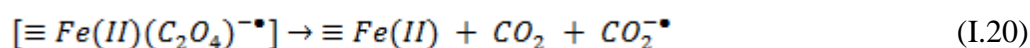
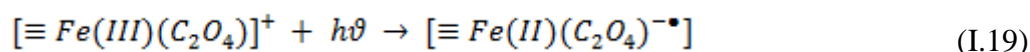
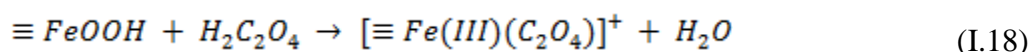
	<p>• $[H_2O_2]_0$ (0,39 - 7,77 mmol/L) [Goethite]₀ = 0.3 g/L pH = 3</p>	<p>• L'efficacité d'élimination du MO augmente avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 0,39 à 3,88 mmol/L.</p>
	<p>• $[MO]_0$ (37,5 ; 75 ; 150 mg/L) [Goethite]₀ = 0.3 g/L [H₂O₂]₀ = 3.88 mmol/L pH = 3</p>	<p>• L'efficacité d'élimination du MO diminue significativement en augmentant la concentration initiale du colorant.</p>
BPA	<p>- L'effet de l'EDDS dans le système photo-Fenton hétérogène pour la dégradation du BPA utilisant la Goethite comme source de fer.</p>	<p>L'addition de l'EDDS à un pH=6 peut améliorer la dégradation hétérogène du BPA à une faible concentration de H₂O₂. Le complexe Fe-EDDS formé est à l'origine de cette amélioration</p>

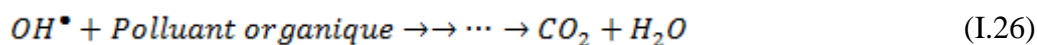
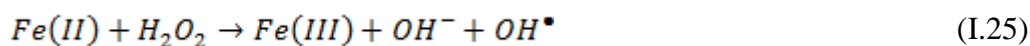
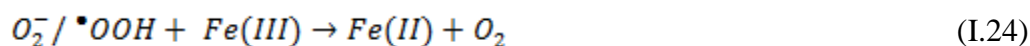
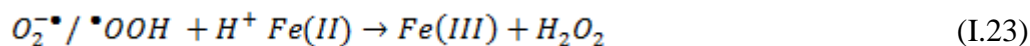
[140]
2012

BM : Bleu de Méthylène, MO : Méthyl Orange, BPA : Bisphenol A, EDDS : acide éthylènediamine-N, N'-disuccinique, AB : Acide borique

✚ *Système combiné Goethite-AOx*

Dans les eaux de surface, le fer dissous existe à des concentrations très faibles. Il se trouve associée à des ligands organiques généralement des polycarboxylates tels que l'oxalate, le citrate et le malonate [141]. Ces derniers peuvent former des complexes organométalliques avec le fer dissous et à la surface des oxydes de fer en améliorant leur dissolution dans les eaux naturelles par des processus photochimiques [142]. Sous irradiation solaire ou ultra-violet, les complexes Fer-polycarboxylates subissent des réactions photochimiques conduisant à la formation d'espèces radicalaires oxydantes capables de dégrader les composés organiques présents dans le milieu selon les réactions suivantes (Eqs I.18-26).





L'efficacité des oxydes de fer en présence d'acide oxalique dans la catalyse de la décomposition des polluants organiques par la réaction de photo-like-Fenton est influencée par plusieurs paramètres, tels que la concentration d'oxalate, le type et la surface spécifique de l'oxyde de fer, le pH de la solution, les différentes sources de lumière et les caractéristiques du polluant. Par exemple, **Benacherine et al** (2017) [97] ont étudié la photodégradation de l'Amoxicilline (AMX) en présence de la Goethite par UV. Les résultats montrent que le taux d'élimination de AMX est de 57,5% par la réaction photo-Fenton utilisant le système Goethite / oxalate (1 g.L⁻¹ / 5.10⁻⁴ M) sous UV durant 1 h de réaction. Cependant en l'absence d'acide oxalique elle était beaucoup plus faible (4%). L'efficacité de la dégradation de AMX par le système Goethite-oxalate pourrait être principalement attribuée à la forte génération de radicaux $\bullet OH$ formés. **Zhang et al** (2016) ont trouvé que l'addition de différents acides organiques affectent la formation des complexes Fe(III)-carboxylates et des radicaux libres, ce qui influence l'efficacité de la photodégradation. Comparé aux autres acides, l'acide oxalique (AOx) se révèle le plus efficace pour améliorer la photodégradation du Bis Phénol A (BPA) [143]. Par ailleurs, l'addition d'AOx pourrait étendre de manière significative la gamme du pH dans le procédé photocatalytique ou une photodégradation importante du BPA s'est produite à pH 6, en raison de la formation du complexes Fe(III)-oxalate qui génère des radicaux $\bullet OH$ sous irradiation UV. Ce résultat pourrait être appliqué dans le traitement des eaux usées sans ajustement du pH. **Lan et al** (2011) ont comparé la photodégradation du Pentachlorophénol (PCP) avec deux types d'oxydes de fer l'hématite (α -Fe₂O₃) et la Goethite (α -FeOOH) en présence d'oxalate en fonction du pH. Les expériences réalisées à différents pH (3,5, 5 et 7) ont montré que la photodégradation du PCP est importante à pH = 3.5 et elle diminue en augmentant le pH [96]. Par rapport à la Goethite, l'hématite a une capacité beaucoup plus forte à adsorber l'acide oxalique et présente une meilleure activité photocatalytique. En outre, les résultats de dosages de H₂O₂ formé au cours du processus de photodégradation ont montré que la production de H₂O₂ est favorisée à faible pH. La photodégradation du PCP à pH 3,5 montre que le processus se produit principalement par l'attaque des $\bullet OH$ et pour les valeurs de pH initiaux 5 et 7 un mécanisme de photolyse directe prédomine.

En effet, très peu de travaux sur la dégradation des PP sur les oxydes de fer sont rapportés, ceci est dû au fait que les recherches dans le domaine de la photocatalyse se sont développées et orientées vers la nanoscience et la nanotechnologie en raison de la taille et des propriétés d'unique. On retrouve dans la littérature différentes morphologies de particules d'oxyde de fer obtenues par synthèse, on peut citer : nanosphères, nanorods, nanofils, nanotubes, nanonecklaces, nanorices, tétrapodes, arachides, nanoflower et nanospindles... [144-147].

I.8 Fer nanoparticule

La Nanotechnologie recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire au niveau des atomes et des molécules. L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres. Ces nanomatériaux sont composés de nanoparticules qui, contrairement aux particules très fines d'origine naturelle ou provenant d'une combustion, sont produites intentionnellement. Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbones, polymères ou encore des silicates qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique.

➤ Quelques applications du nano-objet dans l'industrie

La faible taille des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes : elle offre en effet une importante surface spécifique et une grande stabilité. Ces particules ont effectivement l'avantage dans différents domaines industriels par exemple :

- **L'automobile** : peintures extérieures anti-rayures et anti-salissures, additifs pour diesel Permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables...
- **L'aéronautique et l'espace** : matériaux renforcés et plus légers...
- **L'électronique et les communications** : processeurs miniaturisés, écrans plats...
- **Les cosmétiques** : L'industrie des cosmétiques est la deuxième industrie utilisant le plus de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 après l'industrie de la peinture. Les nanoparticules sont utilisées dans pratiquement tous les types de produits de soins corporels que l'on trouve sur le marché (crèmes solaires, anti âges, dentifrices...).
- **Les matériaux et la chimie** : verres et ciments autonettoyants, textiles antibactériens.
- **La pharmacie, le biomédical et les biotechnologies** : médicaments délivrés uniquement à des organes précis, surfaces biocompatibles pour implants...
- **L'énergie** : entreposage sécuritaire de l'hydrogène pour utilisation comme combustible propre...
- **L'environnement** : traitement des effluents par photocatalyse...

- **La défense** : détectrice d'agents chimiques et biologiques...
- **L'alimentaire** : emballages, compléments alimentaires, durcisseur, nano capsules contenant des vitamines, antibactérien, anti-fluidisant ...

Les nanomatériaux sont des matériaux constitués complètement ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique :

- Une dimension nanométrique : nano feuillet.
- Deux dimensions nanométriques : nanotube.
- Trois dimensions nanométriques : nanoparticule.

I.8.1 Les nanoparticules :

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (**Figure I.8**). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

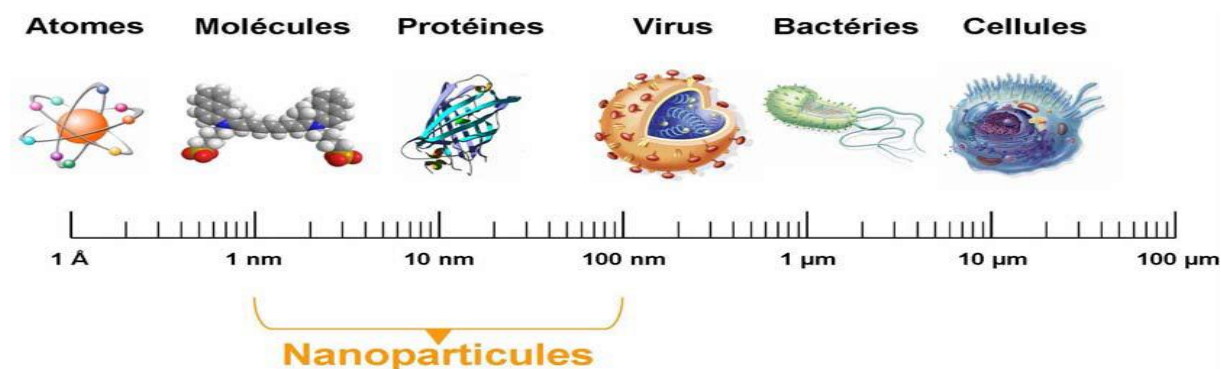


Figure I.8 Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

➤ Effet de la taille nanométrique sur les propriétés des matériaux

Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface/volume augmente. Ceci implique que la fraction d'atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, la **figure I.9** reproduit le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue.

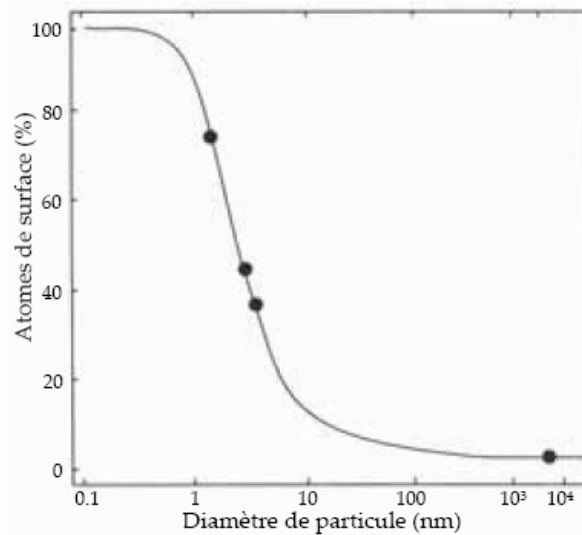


Figure I. 9 Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium [148].

Cette énergie de surface élevée mène à une relaxation de surface : les atomes en surface se replacent afin de réduire l'énergie globale du système [148].

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm^3), la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (Figure I. 10).

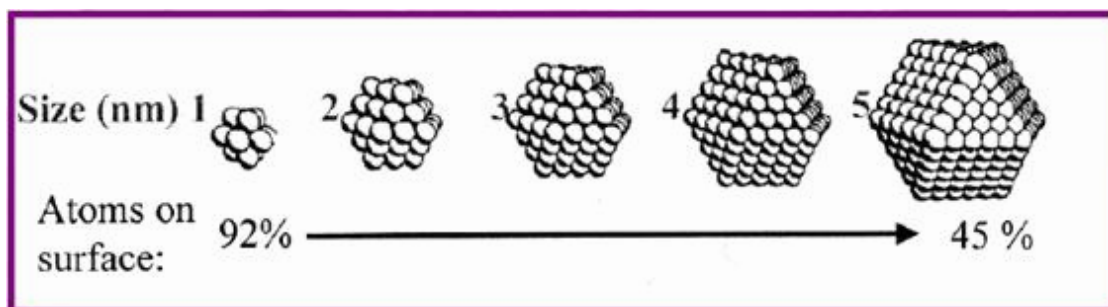


Figure I. 10 Spécificités des nanomatériaux (Fort rapport entre les dimensions de surface et de volume augmente les phénomènes de surface et d'interface) [149].

I.8.1.1 Techniques utilisées pour la synthèse de nanoparticules :

De nos jours, de nombreux scientifiques s'intéressent au développement de nouvelles méthodes de synthèse et de stabilisation des nanoparticules. De plus, une attention particulière

est accordée à la formation de particules monodispersées et stables. Différents métaux, oxydes de métaux, sulfures, polymères, nanoparticules composites peuvent être préparés en utilisant un certain nombre de techniques de synthèse, qui sont généralement classées en deux catégories, à savoir les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux méthodes chimiques.

❖ Méthodes pyrolytiques

La préparation pyrolytique consiste en un traitement thermique où un précurseur chimique se décompose entraînant l'évaporation des substances non désirables et la formation d'un composé solide. Le produit obtenu au terme de ce traitement a généralement une large distribution granulométrique d'où l'importance du contrôle des conditions de la réaction (vitesse de la réaction, nature du solvant, pression ...). Glycolates, citrates et alcoxydes sont les précurseurs fréquemment utilisés. Le polyéthylène glycol ainsi que l'alcool polyvinylique jouent le rôle d'agents protecteurs. Cette méthode a permis d'obtenir, des nanotubes de différents types [150], des nanoparticules métalliques d'or [151], d'argent [152], d'oxydes métalliques tels que ZrO_2 [153], TiO_2 [154] ainsi que d'oxydes mixtes $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [155].

❖ Méthode sol-gel

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques *via* l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxyde correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité.

Bien que cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de synthèse de nanopoudres d'oxyde métalliques, elle nécessite plusieurs étapes dans son procédé de fabrication pour obtenir les poudres finales (solution → condensation → gélification → séchage → recuit) [156-157].

❖ Coprécipitation

La coprécipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M' un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques. La mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis

diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active la coprécipitation et le pH du milieu réactionnel à une grande importance pour la majorité des réactions de coprécipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse [158].

❖ Synthèse par microémulsion

Une microémulsion est un système monophasique thermodynamiquement stable dans lequel un tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle moléculaire, de deux phases initialement immiscibles. Les microémulsions présentent des microdomaines pas nécessairement sphériques, de petite dimension, typiquement de l'ordre de 10 à 50 nm, fluctuant rapidement dans le temps et dans l'espace. Ces petits domaines jouent le rôle de nano réacteur où se déroule la formation des nanoparticules, ce qui limite leur croissance et permet de contrôler la diffusion des espèces chimiques mises en jeu à travers l'interface des deux solvants immiscibles [159].

❖ Méthode solvothermique

Il s'agit de synthèse à haute température et sous pression qui est réalisée généralement dans des autoclaves bien étanches, ce qui permet de générer une élévation de pression. Dans les méthodes solvothermiques la distinction est faite entre les méthodes hydrolytiques où l'eau est employée comme solvant et les méthodes non-hydrolytiques utilisant généralement des solvants apolaires. Cette technique profite de l'augmentation de la solubilité et de la réactivité des sels de métaux et des complexes présents dans le milieu à haute température et haute pression. Elle permet également d'atteindre des conditions critiques où la tension superficielle de l'interface solide-solvant se trouve largement diminuée alors que la viscosité du solvant et sa capacité de solvation demeurent assez élevées. Les produits obtenus sont cristallins et ne nécessitent pas de traitement thermique ultérieur. Le choix du solvant et du tensioactif employé ainsi que la température et la concentration en précurseur permettent d'obtenir des monodispersions de nanoparticules.

I.8.1.2 Application des nanoparticules dans les procédés d'oxydation avancée

Gupta et al (2017) [160] ont démontré une méthodologie efficace et rentable pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer. Deux formes différentes de nanoparticules d'oxyde de fer, à savoir la Goethite (α -FeOOH) et la magnétite (Fe_3O_4). Les tailles de cristallites pour la Goethite et la magnétite se sont avérées être de 9,85 et 14,13 nm, respectivement. L'anthracène, a été étudié avec différentes formes de nanoparticules (NPs) d'oxydes de fer sous

irradiation UV à température ambiante. Les deux formes d'oxydes de fer ont été efficaces pour la photodégradation du substrat. Les profils de décomposition dans les deux cas ont suivi la cinétique de premier ordre. Les demi-vies de dégradation par l'anthracène ont été évaluées à 3,21 et 4,39 h avec la α -FeOOH et le Fe_3O_4 , respectivement. Les résultats révèlent que l'activité photocatalytique de la magnétite est faible par rapport à celle de la goethite.

Afin de préparer les nanoparticules d'oxyhydroxyde de fer servant à élimination des fluorures du milieu aqueux, **Chaudhary et al (2016)** [161] ont utilisé de l'argile traitée par lixiviation dans une solution acide. Dans ces conditions, des précurseurs favorisant la formation nanoparticulaire ont été utilisés à savoir les ions ferriques et ferreux. Les différents paramètres du procédé, tels que le pH, la concentration en fer dans le précurseur, le rapport de surfactant ont été optimisés pour obtenir des nanoparticules de plus petites tailles.

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'adsorption de ces fluorures sur les nanoparticules ont été adaptés de manière plus satisfaisante à l'isotherme de Freundlich par rapport à l'isotherme de Langmuir. On a montré que le modèle cinétique de pseudo-second ordre était le plus adéquat. Ainsi, les facteurs de contrôle de la vitesse impliqués dans le processus d'adsorption peuvent être à la fois la concentration en fluorure et la concentration en sites actifs de l'adsorbant. En effet, l'une étude d'isotherme d'adsorption révèle qu'avec une concentration initiale en fluorure de 100 mg/L et un adsorbant dosé à 0,2 g / L, le taux d'absorption du fluorure était à 111,1 ~ 4,32 mg/g à pH 7,5 sous agitation pendant 45 minutes.

Une méthode d'oxydation du sulfamonométhoxine (SMM) en présence de persulfate a été étudiée par **Yan et al (2011)** [162] dans le système d'activation hétérogène de MNPs (magnétiques nanoparticules) Fe_3O_4 dans le système aqueux, les effets de concentrations en oxydants et en Fe_3O_4 ont été étudiés pour le système $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et leur rapport molaire $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MNPs}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a été optimisé à 2/1. La dégradation du SMM dépendait légèrement des valeurs de pH de la solution. En effet, lorsque le pH initial de la solution est voisin de 7,0, les radicaux libres responsables de la dégradation se révélaient être les radicaux SO_4^\bullet , créant une dégradation très efficace de la SMM. Lorsque le pH initial de la solution est compris entre 8,5 et 10, les radicaux libres dominants sont SO_4^\bullet et $^\bullet\text{OH}$, entraînant ainsi une dégradation de la SMM, dont l'efficacité est modérée. Une élimination complète de SMM ($C_0 = 0,06$ mM) au bout de 15 minutes a été observée dans les conditions : $[\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ MNPs}] = 2,40$ mM et de $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,20$ mM.

Xu et al (2016) [163] ont préparé des nanoflowers FeOOH (α - (Fe,Cu) OOH) dopées au Cu, composées de nanorodes d'une longueur de 200 à 400 nm à grande échelle. Les échantillons de (Fe, Cu)OOH obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie

électronique à balayage, spectroscopie photoélectronique de rayons X et spectres d'absorption UV-visible. De plus leurs performances catalytiques ont été évaluées lors de l'étude de la photodégradation du diclofénac sodique (DCF) dans une solution aqueuse sous irradiation par la lumière visible ($\lambda > 420$ nm) en présence de H_2O_2 . La quantité de Cu dopé, le temps de réaction, le pH initial, les concentrations de catalyseur et les dosages de H_2O_2 ont été étudiés pour déterminer leurs effets sur l'efficacité de la dégradation du DCF, respectivement. Les résultats ont démontré que les nanoflowers (Fe, Cu)OOH présentaient une meilleure performance catalytique par rapport à l' α -FeOOH pur et que l'échantillon dopé avec du Cu (3%) est le plus efficace. Outre cela, l'activité photocatalytique était optimale à la lumière visible. Dans la suite de l'étude la combinaison nanoflowers/ H_2O_2 a augmenté l'efficacité de la dégradation du DCF pour des doses croissantes de H_2O_2 dans le mélange. Cependant la hausse de pH initial dans la plage de 5 à 8 a diminué cette efficacité. Les nanoflowers α -(Fe, Cu) OOH présentent une excellente stabilité avec une efficacité de dégradation élevée même après cinq cycles.

Les Nanoparticules ont été concurrencées au cours des dernières années par les matériaux nanocomposites (NCs) qui ont attiré l'attention et l'intérêt des scientifiques en raison de leurs propriétés améliorées détaillées dans ce qui suit.

I.8.2 Les nanocomposites

Les nanocomposites sont une catégorie de nouveaux matériaux, des composites pour lesquels au moins l'un des constituants affiche des dimensions de l'ordre du nanomètre.

C'est est une combinaison ou une matrice, dans laquelle différents matériaux se combinent pour développer de nouvelles propriétés des matériaux, qui garantit que l'un des matériaux a une taille comprise entre 1 et 100 nm [164, 165].

Les nanocomposites peuvent être préparés à partir de combinaison de matériaux pouvant être classés en trois éléments de base, à savoir les métaux, les céramiques et les polymères (Figure I.11.a) [164,166]. Ces nouveaux matériaux peuvent donc avoir des propriétés mécaniques, électrochimiques, électriques, catalytiques, thermiques et optiques nettement différentes des matériaux composants [164, 167-170]. Ils peuvent avoir différentes phases : dimensionnelle zéro (noyau), unidimensionnelle (nanofils et nanotubes), bidimensionnelle (lamellaire) et tridimensionnelle (composites à matrice métallique) [171]. Sur la base de leurs caractéristiques structurales, ces nanocomposites sont classés en composites nanocouche, composites nanofilamentaires et composites nanoparticulaires (Figure I.11.b).

En offrant de nombreuses avancées technologiques et commerciales dans tous les secteurs de la vie, ces matériaux représentent une révolution du 21^{ème} siècle. Nous nous focalisons à travers de cette étude sur les nanocomposites d'oxydes métalliques (MONC) qui ont des propriétés prometteuses, leur permettant des applications structurelles et fonctionnelles dans plusieurs domaines. La catalyse compte parmi ces domaines, par l'intérêt particulier qu'elle porte aux propriétés des nanoparticules métalliques les plus utilisées en catalyse hétérogène. Ils sont généralement dispersés sur un support ayant une surface spécifique élevée. Les métaux concernés jusqu'à présent se limitent à 12 éléments appartenant aux groupes VIII b et I b. les métaux 3d à savoir le Fe, Co, Ni et Cu sont les plus courants.

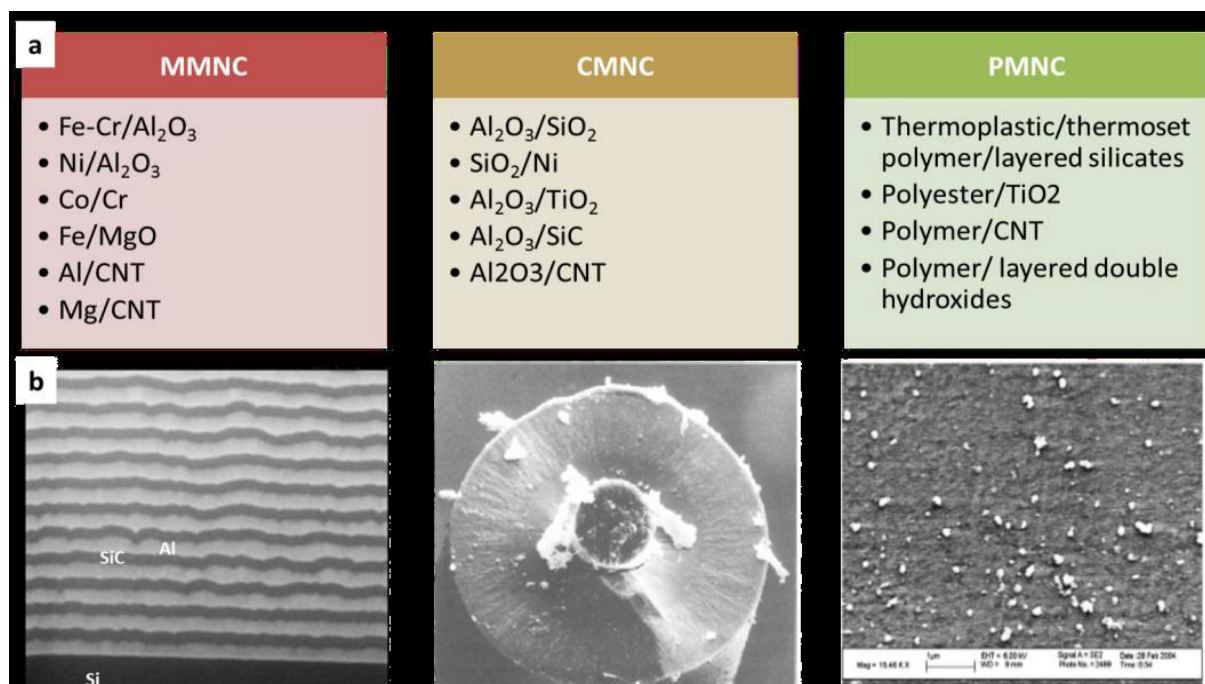


Figure I.11 Exemples de (a) trois types de Nanocomposites et (b) ces trois classes [166, 172, 173]

L'association des deux composantes, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées. L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

- L'activité,
- La stabilité,
- La sélectivité.

Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- La morphologie (forme et dimension des grains),
- La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté),
- La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores)
- Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

Le choix du support est donc un élément clé comme l'a détaillé Satterfield (1980) [174]. Les supports de catalyseurs les plus usités sont la silice [175], l'alumine [176], les zéolithes [177], les argiles [178] et les charbons actifs [179]. D'autres critères essentiels doivent aussi être pris en compte tels que :

- Le prix de revient,
- La reproductibilité.

Le support choisi est une argile « la Montmorillonite ». À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [180, 181]. Le choix de cette argile est dû à sa grande surface spécifique, à son faible coût, à sa capacité à fixer et à supporter les nanoparticules de catalyseurs métalliques de manière active et stable. En outre, éviter l'agglomération et l'agrégation des nanoparticules et augmenter leurs surfaces spécifiques [182]. La montmorillonite est une argile naturelle, de type phyllosilicate 2:1, appartenant à la famille des smectites. Sa composition chimique $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}(2-x)\text{Mg}^{2+x}(\text{OH})_2$, dépend du gisement dont elle est extraite.

I.9.1 Structure et propriétés de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure I.12 [183].

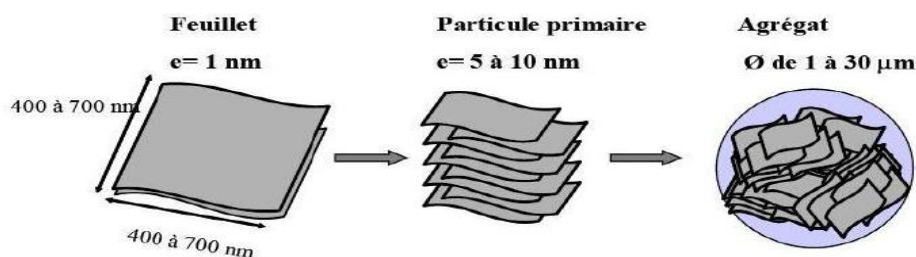


Figure I.12 Organisation multi-échelle de la montmorillonite

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2 :1 est représentée dans la Figure I.13. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm. L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [184]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic, d_{001} , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.

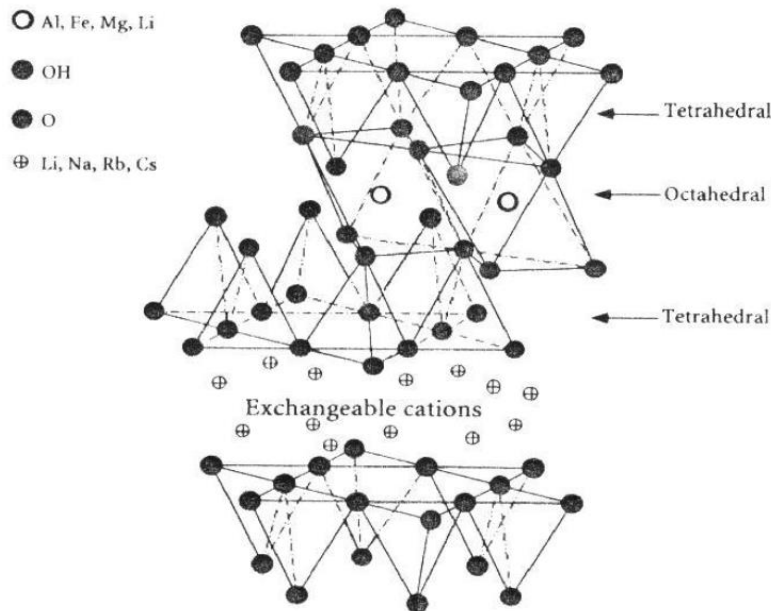


Figure I.13 Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite [185].

I.9.2 Synthèse des nanocomposite d'oxydes métalliques (MONC)

La synthèse de nanocomposite de taille uniforme est très importante car leurs propriétés incluent les propriétés optiques, magnétiques, électriques et biologiques en fonction de leur taille et de leurs dimensions [186]. Les méthodes de synthèse sont fréquemment classées dans trois classes, à savoir la synthèse en solution, la synthèse en phase vapeur et la synthèse en phase gazeuse [187]. Une autre approche consiste à diviser ces approches synthétiques en deux grandes catégories (**Figure I.14**), à savoir :

- a) une approche descendante qui inclut les méthodes physiques

b) une approche ascendante qui comprend les méthodes humides [171, 188].

Le choix de l'approche de synthèse dépend des caractéristiques souhaitées requises dans les composites à base de nanoparticules, par exemple : taille, morphologie, structure cristalline, etc. [187] mais l'avantage des méthodes physiques est la production de grandes quantités de nanocomposites, mais la synthèse de particules nanocomposites de tailles égales n'est pas facilement réalisable. En comparaison, les méthodes chimiques par voie humide donnent des nanocomposites uniformes dans la taille car il est facile d'obtenir une taille de particule contrôlée. Bien que les conditions de réaction varient, il est également possible de synthétiser différentes formes (nanotiges, nanofils, nanotubes, etc.) [189].

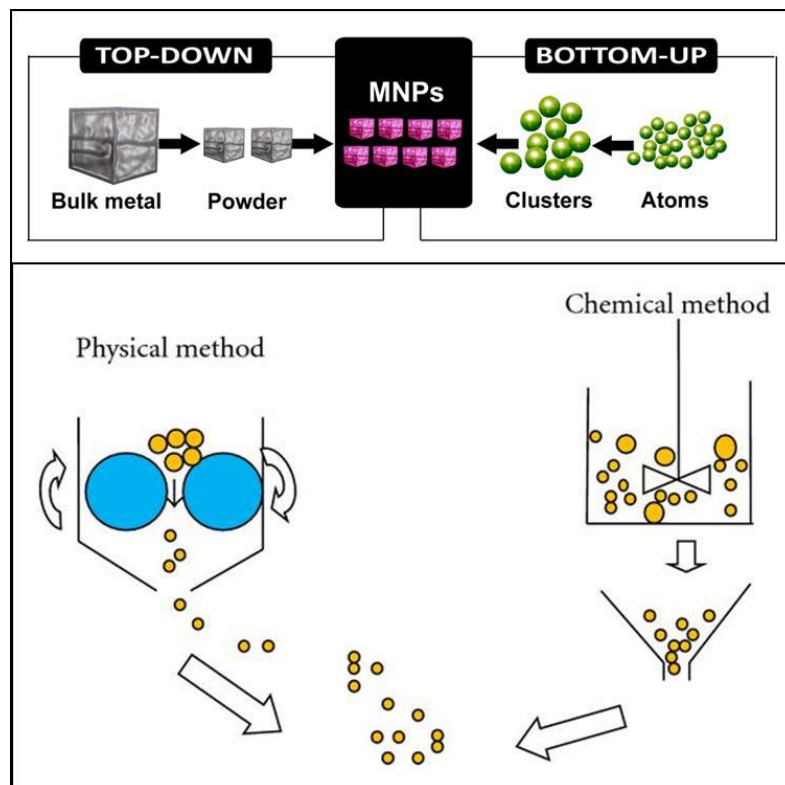


Figure I.14 Représentations schématiques des approches descendante et ascendante [190]

Les méthodes de préparation des métaux supportés les plus répandues sont :

🚦 Imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur par remplissage des pores du support avec la solution. Le support est mis en contact avec les espèces ioniques du précurseur métallique présentes dans la solution. Après évaporation, le solide subit soit une calcination, soit une réduction en phase gazeuse par l'hydrogène ou en solution par l'acide oxalique. L'interaction entre le support et le précurseur de la phase active est faible et le support réagit seulement comme la surface mère [191].

✚ Méthode de coprécipitation

La méthode de coprécipitation est utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques, composites de nanocomposites de métaux ou de céramiques, produisant des précipités séparés de la solution. Des sels inorganiques sont utilisés comme précurseurs, dissous dans de l'eau et d'autres solvants pour obtenir une solution homogène d'ions, puis ces sels commencent à précipiter sous forme d'hydroxydes ou d'oxalates lorsque la concentration critique en espèces est atteinte, suivie de phases de nucléation et de croissance [187]. La taille et la forme des particules sont fortement influencées par le pH, la température et la concentration de sel de la solution [192]. Après précipitation, la filtration et le lavage sont effectués, suivis d'une calcination pour convertir l'hydroxyde en oxydes de structure cristalline définie [193].

Le milieu de précipitation utilisé habituellement comprend NaOH, NH₃ ou NH₄OH, Na₂CO₃. [194-195]. L'utilisation de tensioactifs est également une pratique courante pour éviter l'agglomération, qui altère également la taille des particules des composites obtenus par cette technique [194]. La méthode offre l'avantage d'être économique, simple, réaction à base d'eau, flexible, conditions de réaction douces et contrôle de la taille [187].

✚ Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel implique des précurseurs inorganiques qui subissent diverses réactions chimiques, entraînant la formation d'un réseau moléculaire tridimensionnel. L'une des voies les plus courantes est l'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques pour former des molécules d'oxyde métallique plus grosses qui se polymérisent pour former le revêtement. La procédure sol-gel permet de recouvrir des substrats de formes complexes à l'échelle du nanomètre au micromètre, ce que ne permettent pas certaines procédures de revêtement couramment utilisées. Les substrats comprennent des particules colloïdales, des cristaux organiques / inorganiques, voire des fibres et des nanotubes [196-198] **figure I.15**.

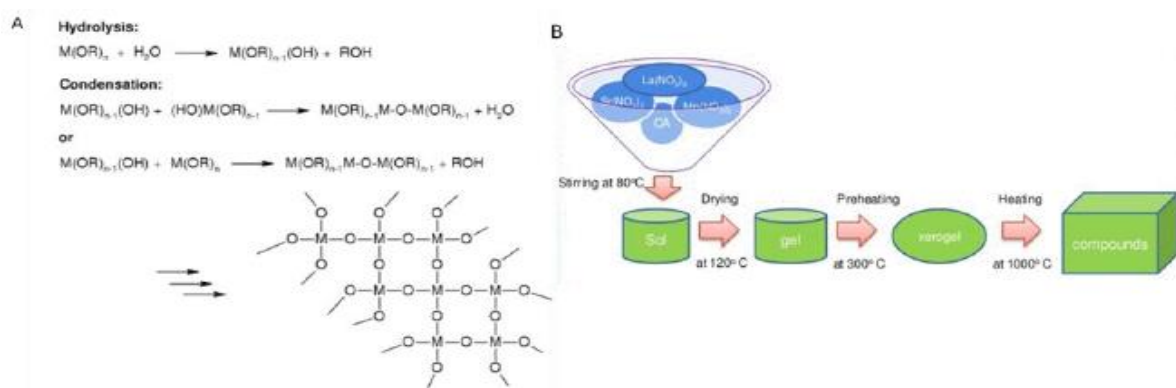


Figure I.15 A) Étapes chimiques et B) Représentation schématique de la méthode sol-gel [199]

✚ Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale implique la réaction chimique hétérogène dans un solvant (aqueux ou non aqueux) se produisant à une température supérieure à la température ambiante et à une pression supérieure à 1 atm dans un système fermé [200]. Pour modifier la taille et les propriétés, l'utilisation d'agents tensioactifs, d'agents de coiffage, de minéralisant est une pratique courante [201-204]. La nouvelle tendance consiste à utiliser cette technique en combinaison avec des micro-ondes [205], sol-gel [206], qui permettent non seulement de faire varier les propriétés physicochimiques et structurales des matériaux, mais peuvent également conduire à la formation de matériaux à une seule phase avec des propriétés de stabilité améliorées [206]. De plus, en modifiant simplement la température, le temps et la pression de la taille des particules de la réaction, la morphologie et les propriétés des changements de phase sont présentés à la figure I.16 [203, 207].

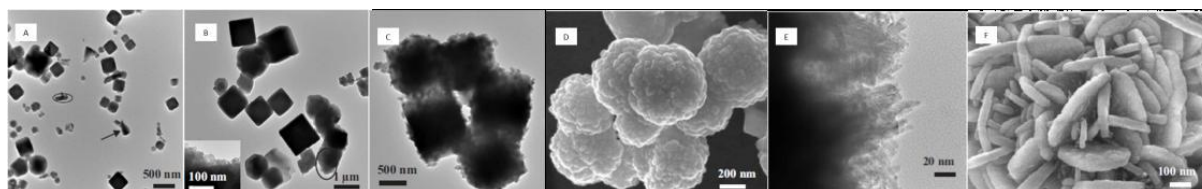


Figure I.16 Effet du temps et de la température sur la taille et la morphologie du nanocomposite ZnO-SnO₂ A) 160 ° C pendant 30 min B) 160 ° C pendant 60 min C) 160°C pendant 4 h D) 160 ° C pendant 12 h E) 180 ° C pendant 30 min F) 200 ° C pendant 12h [203]

I.9.3 Application des nanocomposite dans les procédés d'oxydation avancée

De nombreux chercheurs ont utilisé différents catalyseurs tels que le fer imprégné de charbon actif [208], les bentonites contenant du fer [209] et le fer imprégné de montmorillonite [210]. Tous ces travaux montrent que les catalyseurs hétérogènes présentent une excellente activité catalytique et photocatalytique.

Plusieurs recherches ont été effectuées sur la dégradation des polluants en utilisant les nanocomposites. Nous citons quelques travaux

Réaction en absence de lumière

- **Système combiné :**

Le nanocomposite La-Fe montmorillonite (La-FeMMT) a été synthétisé par une méthode de précipitation simple et a été utilisé pour la dégradation de colorants par **Fida et al (2017)** [211]. Plus de 97% et 96% de l'élimination du MB et du RhB (100 mg / L) par le système Fenton-(La-Fe MMT) pourrait être obtenue en moins d'une heure. Le catalyseur présentait également une excellente efficacité dans un réacteur à lit fixe avec une dégradation de 91% de MB et correspondant à une élimination de 65% de DCO, après 200 h d'utilisation.

Réaction en présence de lumière

- **Système simple**

La montmorillonite (MMT) a été utilisée comme support pour la synthèse du nanomatériau α -FeOOH et le nanocomposite α -FeOOH/ZnO au cours des travaux réalisés par **Zhou et al (2015)** [212]. Le pentachlorophénol (PCP) a été utilisé comme polluant organique représentatif pour évaluer l'efficacité photocatalytique des catalyseurs en lumière visible ($\lambda > 400$ nm). L'efficacité photocatalytique α -FeOOH/ZnO/MMT est meilleure que α -FeOOH/MMT. Un taux de dégradation de 98% au bout de 120 minutes a été obtenu sous les conditions optimales : [PCP] = 10 mg/L, [catalyseurs] = 2 g/L et un pH de 5,5.

- **Système combiné**

Ayodele et al (2012) [213] ont étudié la dégradation de l'amoxicilline (AMX) à l'aide d'un catalyseur à base d'oxalate ferrique et montmorillonite à piliers (PMFeOx) dans le procédé photo-Fenton. Les conditions optimales qui permettaient d'obtenir une réduction de la concentration initiale et une élimination de la DCO de 99,65% et 84,26%, respectivement, pour une solution à 40 ppm d'AMX était de 15% de H₂O₂ en excès et 2,0 g de catalyseur PMFeOx à 40 ° C en 10 minutes. Le catalyseur a montré une bonne efficacité dans la dégradation de l'amoxicilline.

Un nouveau catalyseur photo-Fenton hétérogène a été préparé avec de la vermiculite à pilier de fer (Fe-VT) par **Chen et al (2010)** [214]. Dans les conditions expérimentales suivantes : solution de réactif X-GN orange réactif à 100 mg/L (nommée X-GN), pH 3, 30 ° C, 3,92 mM de H₂O₂ et dosage de 0,5 g/L de catalyseur, 98,7% de décoloration et 54,4% de COT l'élimination peut être obtenue avec une irradiation UV à 75 minutes. Les résultats cinétiques ont montré que la cinétique de décoloration de X-GN était bien ajustée par un pseudo-premier ordre. De plus, le maximum de fer dissous, déterminé par spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA), était inférieur à 1 ppm, tandis que l'efficacité de la décoloration était supérieure à 90% après l'utilisation du catalyseur Fe-VT pendant 3 cycles.

Jusqu'à ce jour aucune étude n'a porté la dégradation par les nanocomposites d'oxydes de fer.

Références

- [1] Nikolaou, A., Meric, S., & Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1225-1234.
- [2] Gou, Y. Y., Lin, S., Que, D. E., Tayo, L. L., Lin, D. Y., Chen, K. C., ... & Chuang, K. P. (2016). Estrogenic effects in the influents and effluents of the drinking water treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(9), 8518-8528.
- [3] Joyeux, M. (2006). Résidus médicamenteux et risques sanitaires d'origine hydrique. *Environ. Risques & Santé*, 5(4), 301-306.
- [4] Huschek, G., Hansen, P. D., Maurer, H. H., Kregel, D., & Kayser, A. (2004). Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 19(3), 226-240.
- [5] Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., & Lester, J. N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water research*, 36(20), 5013-5022.
- [6] Moldovan, Z. (2006). Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64(11), 1808-1817.
- [7] Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- [8] Rapport sectoriel N°1 de l'industrie pharmaceutique, Ministère de l'Industrie, de la Petite et Moyenne Entreprise et de la Promotion de l'investissement. Document de travail N°21/DGIEEP/11, 2011.
- [9] Tiwari, B., et al., Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 2016.
- [10] Ebele, A. J., Abdallah, M. A. E., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1-16.
- [11] La Farre, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007.
- [12] Fick, J., Söderström, H., Lindberg, R. H., Phan, C., Tysklind, M., & Larsson, D. J. (2009). Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), 2522-2527.

- [13] Caliman, F. A., & Gavrilescu, M. (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment—a review. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 37(4-5), 277-303.
- [14] Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), 5-17.
- [15] Pedersen, J. A., Soliman, M., & Suffet, I. H. (2005). Human pharmaceuticals, hormones, and personal care product ingredients in runoff from agricultural fields irrigated with treated wastewater. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(5), 1625-1632.
- [16] Bu, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S., & Yu, G. (2013). Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review. *Journal of hazardous materials*, 262, 189-211.
- [17] Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental health perspectives*, 107(suppl 6), 907-938.
- [18] Houtman, C. J., van Oostveen, A. M., Brouwer, A., Lamoree, M. H., & Legler, J. (2004). Identification of estrogenic compounds in fish bile using bioassay-directed fractionation. *Environmental science & technology*, 38(23), 6415-6423.
- [19] Nentwig, G., Oetken, M., & Oehlmann, J. (2004). Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates—the example of carbamazepine and clofibrac acid. In *Pharmaceuticals in the Environment* (pp. 195-208). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [20] Ferrari, B., Paxeus, N., Giudice, R. L., Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and environmental safety*, 55(3), 359-370.
- [21] Nunes, B., Carvalho, F., & Guilhermino, L. (2006). Effects of widely used pharmaceuticals and a detergent on oxidative stress biomarkers of the crustacean *Artemia parthenogenetica*. *Chemosphere*, 62(4), 581-594.
- [22] Dietrich, D. R., Webb, S. F., & Petry, T. (2002). Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. *Toxicology letters*, 131(1-2), 1-3.
- [23] Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Hanson, M. L., Sanderson, H., Lam, M. W., & Solomon, K. R. (2004). Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum*. *Aquatic toxicology*, 70(1), 23-40.

- [24] Brooks, B. W., Turner, P. K., Stanley, J. K., Weston, J. J., Glidewell, E. A., Foran, C. M., ... & Huggett, D. B. (2003). Waterborne and sediment toxicity of fluoxetine to select organisms. *Chemosphere*, 52(1), 135-142.
- [25] Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtera, L., & Rubino, M. (2005). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment*, 348(1-3), 93-101.
- [26] Kosjek, T., Heath, E., & Krbavčič, A. (2005). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment international*, 31(5), 679-685.
- [27] Zhang, Y., Price, G. W., Jamieson, R., Burton, D., & Khosravi, K. (2017). Sorption and desorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs in an agricultural loam-textured soil. *Chemosphere*, 174, 628-637.
- [28] Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68(2), 141-150.
- [29] Crofford L. In: Kelley's Textbook of Rheumatology. 9. Firestein GS, Budd RC, Gabriel SE, McInnes IB, O'Dell JR, editor. Philadelphia: Saunders; 2013. Prostanoid biology and its therapeutic targeting; pp. 871–893.
- [30] Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.
- [31] Dorne, J. L. C. M., Ragas, A. M. J., Frampton, G. K., Spurgeon, D. S., & Lewis, D. F. (2007). Trends in human risk assessment of pharmaceuticals. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1167-1172.
- [32] Vieno, N. M., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, 1134(1-2), 101-111.
- [33] Verenitch, S. S., Lowe, C. J., & Mazumder, A. (2006). Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1116(1-2), 193-203.
- [34] Lee, H. B., Peart, T. E., & Svoboda, M. L. (2005). Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase

extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1094(1-2), 122-129.

[35] Koutsouba, V., Heberer, T., Fuhrmann, B., Schmidt-Baumler, K., Tsipi, D., & Hiskia, A. (2003). Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography–mass spectrometry. *Chemosphere*, 51(2), 69-75.

[36] Moldovan, Z. (2006). Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64(11), 1808-1817.

[37] Bendz, D., Paxeus, N. A., Ginn, T. R., & Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of hazardous materials*, 122(3), 195-204.

[38] Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V., & Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the total environment*, 225(1-2), 135-141.

[39] Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., & Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology*, 36(6), 1202-1211.

[40] Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., & Fanelli, R. (2003). Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental Science & Technology*, 37(7), 1241-1248.

[41] Weigel, S., Kuhlmann, J., & Hühnerfuss, H. (2002). Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibrac acid, caffeine and DEET in the North Sea. *Science of the Total Environment*, 295(1-3), 131-141.

[42] Sacher, F., Lange, F. T., Brauch, H. J., & Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 938(1-2), 199-210.

[43] R. Rossi, ed. (2013), *Australian Medicines Handbook* (2013ed.) Adelaide: The Australian Medicines Handbook Unit Trust.

[44] Joint Formulary Committee (2013). *British National Formulary*, London, UK, Pharmaceutical Press 665-673.

[45] Lindqvist, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*, 39(11), 2219-2228.

- [46] Komori, K., Suzuki, Y., Minamiyama, M., & Harada, A. (2013). Occurrence of selected pharmaceuticals in river water in Japan and assessment of their environmental risk. *Environmental monitoring and assessment*, 185(6), 4529-4536.
- [47] Selke, S., Scheurell, M., Shah, M. R., & Hühnerfuss, H. (2010). Identification and enantioselective gas chromatographic mass-spectrometric separation of O-desmethylnaproxen, the main metabolite of the drug naproxen, as a new environmental contaminant. *Journal of Chromatography A*, 1217(3), 419-423.
- [48] Kwak, K., Ji, K., Kho, Y., Kim, P., Lee, J., Ryu, J., & Choi, K. (2018). Chronic toxicity and endocrine disruption of naproxen in freshwater waterfleas and fish, and steroidogenic alteration using H295R cell assay. *Chemosphere*, 204, 156-162.
- [49] Buser, H. R., Poiger, T., & Müller, M. D. (1999). Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environmental science & technology*, 33(15), 2529-2535.
- [50] Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Rexing, D. J., & Snyder, S. A. (2006). Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 65(11), 1990-1998.
- [51] Fernández, C., González-Doncel, M., Pro, J., Carbonell, G., & Tarazona, J. V. (2010). Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the Henares-Jarama-Tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization. *Science of the Total Environment*, 408(3), 543-551.
- [52] Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., & Lester, J. N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water research*, 36(20), 5013-5022.
- [53] Boyd, G. R., Palmeri, J. M., Zhang, S., & Grimm, D. A. (2004). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Science of the Total Environment*, 333(1-3), 137-148.
- [54] Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., & Lester, J. N. (2007). The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. *Environmental Pollution*, 145(3), 738-744.
- [55] Koutsouba, V., Heberer, T., Fuhrmann, B., Schmidt-Baumler, K., Tsiipi, D., & Hiskia, A. (2003). Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography–mass spectrometry. *Chemosphere*, 51(2), 69-75.
- [56] Parsons, S. (Ed.). (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA publishing.

- [57] Li, Z., Liu, G., Su, Q., Jin, X., Wen, X., Zhang, G., & Huang, R. (2018). Kinetics and thermodynamics of NPX adsorption by γ -FeOOH in aqueous media. *Arabian journal of chemistry*, 11(6), 910-917.
- [58] Kurtulbaş, E., Bilgin, M., Şahin, S., & Bayazit, Ş. S. (2017). Comparison of different polymeric resins for naproxen removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 633-637.
- [59] Hasan, Z., Choi, E. J., & Jhung, S. H. (2013). Adsorption of naproxen and clofibric acid over a metal-organic framework MIL-101 functionalized with acidic and basic groups. *Chemical engineering journal*, 219, 537-544.
- [60] Górny, D., Guzik, U., Hupert-Kocurek, K., & Wojcieszynska, D. (2019). Naproxen ecotoxicity and biodegradation by *Bacillus thuringiensis* B1 (2015b) strain. *Ecotoxicology and environmental safety*, 167, 505-512.
- [61] Grenni, P., Patrolecco, L., Ademollo, N., Tolomei, A., & Caracciolo, A. B. (2013). Degradation of gemfibrozil and naproxen in a river water ecosystem. *Microchemical Journal*, 107, 158-164.
- [62] Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., & Roldán, G. (2009). Ozonation of pharmaceutical compounds: rate constants and elimination in various water matrices. *Chemosphere*, 77(1), 53-59.
- [63] Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
- [64] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (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.
- [65] Karam, L. R., Bergtold, D. S., & Simic, M. G. (1991). Biomarkers of OH radical damage in vivo. *Free radical research communications*, 12(1), 11-16.
- [66] Arany, E., Szabó, R. K., Apáti, L., Alapi, T., Ilisz, I., Mazellier, P., ... & Gajda-Schranz, K. (2013). Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. *Journal of hazardous materials*, 262, 151-157.
- [67] Jallouli, N., Elghniji, K., Hentati, O., Ribeiro, A. R., Silva, A. M., & Ksibi, M. (2016). UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. *Journal of hazardous materials*, 304, 329-336.
- [68] Lan, R. J., Li, J. T., Sun, H. W., & Su, W. B. (2012). Degradation of naproxen by combination of Fenton reagent and ultrasound irradiation: optimization using response surface methodology. *Water Science and Technology*, 66(12), 2695-2701.

- [69] Mohammadi, H., Bina, B., & Ebrahimi, A. (2018). A novel three-dimensional electro-Fenton system and its application for degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals: modeling and degradation pathways. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 200-213.
- [70] Nadais, H., Li, X., Alves, N., Couras, C., Andersen, H. R., Angelidaki, I., & Zhang, Y. (2018). Bio-electro-Fenton process for the degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 338, 401-410.
- [71] Ray, S. K., Dhakal, D., & Lee, S. W. (2018). Rapid degradation of naproxen by AgBr- α -NiMoO₄ composite photocatalyst in visible light: mechanism and pathways. *Chemical Engineering Journal*, 347, 836-848.
- [72] Begum, S., & Ahmaruzzaman, M. (2018). Biogenic synthesis of SnO₂/activated carbon nanocomposite and its application as photocatalyst in the degradation of naproxen. *Applied Surface Science*, 449, 780-789.
- [73] Romeiro, A., Azenha, M. E., Canle, M., Rodrigues, V. H., Da Silva, J. P., & Burrows, H. D. (2018). Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxidative Decarboxylation by Semiconductor Holes. *ChemistrySelect*, 3(39), 10915-10924.
- [74] Hoffmann, M. R., Pehkonen, S. O., & Erel, Y. (1992). Simultaneous spectrophotometric measurement of Fe (II) and Fe (III) in atmospheric water. *Environmental Science & Technology*, 26(9), 1731.
- [75] Sulzberger B., Laubscher H., Karametaxas G., In: *Aquatic and surface Photochemistry ed.:* Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publisher, **1994**, 53.
- [76] Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26(5), 944-951.
- [77] Martin, J. H., Gordon, R. M., & Fitzwater, S. E. (1990). Iron in Antarctic waters. *Nature*, 345(6271), 156.
- [78] Johnson, K. S., Gordon, R. M., & Coale, K. H. (1997). What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?. *Marine chemistry*, 57(3-4), 137-161.
- [79] Conklin, M. H., & Hoffmann, M. R. (1988). Metal ion-sulfur (IV) chemistry. 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron (III)-sulfur (IV) complexes. *Environmental science & technology*, 22(8), 899-907.
- [80] Kolář, M. (2008). Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

- [81] Kumar, N., Kulshrestha, U. C., Khare, P., Saxena, A., Kumari, K. M., & Srivastava, S. S. (1996). Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India. *Atmospheric Environment*, 30(20), 3545-3550.
- [82] Guiang, S. F., Krupa, S. V., & Pratt, G. C. (1984). Measurements of S (IV) and organic anions in Minnesota rain. *Atmospheric Environment* (1967), 18(8), 1677-1682.
- [83] Sempere, R., & Kawamura, K. (1996). Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific. *Atmospheric Environment*, 30(10-11), 1609-1619.
- [84] Grosjean, D. (1990). Formic acid and acetic acid measurements during the Southern California Air Quality Study. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(10), 2699-2702.
- [85] Limbeck, A., & Puxbaum, H. (1999). Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment*, 33(12), 1847-1852.
- [86] Kawamura, K., & Ikushima, K. (1993). Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 27(10), 2227-2235.
- [87] Grosjean, D. (1989). Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environmental science & technology*, 23(12), 1506-1514.
- [88] Talbot, R. W., Beecher, K. M., Harriss, R. C., & Cofer III, W. R. (1988). Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 93(D2), 1638-1652.
- [89] Hartmann, W. R., Andreae, M. O., & Helas, G. (1989). Measurements of organic acids over central Germany. *Atmospheric Environment* (1967), 23(7), 1531-1533.
- [90] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- [91] Banfield, J. F., & Zhang, H. (2001). Nanoparticles in the environment. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 44(1), 1-58.
- [92] Schwertmann, U., & Cornell, R. (1991). *Iron Oxides in the Laboratory*. VCH, Verlagsgesellschaft.
- [93] Stumm, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. John Wiley & Son Inc..

- [94] Guo, X., Yang, C., Dang, Z., Zhang, Q., Li, Y., & Meng, Q. (2013). Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite. *Chemical engineering journal*, 223, 59-67.
- [95] Qin, X., Liu, F., Wang, G., Li, L., Wang, Y., & Weng, L. (2014). Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate. *Chemosphere*, 111, 283-290.
- [96] Lan, Q., Cao, M., Ye, Z., Zhu, J., Chen, M., Chen, X., & Liu, C. (2016). Effect of oxalate and pH on photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous irradiated maghemite System. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 328, 198-206.
- [97] El mehdi Benacherine, M., Debbache, N., Ghoul, I., & Mameri, Y. (2017). Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 335, 70-77.
- [98] Salfity, J. A., Regazzoni, A. E., & Blesa, M. A. (2000). Interfacial chemistry of dissolving metal oxide particles: Dissolution by organic acids. *SURFACTANT SCIENCE SERIES*, 513-540.
- [99] Stumm, W., and Furrer, G., (1987). The dissolution of oxides and aluminum silicates: examples of surface-coordination-controlled-kinetics. *Aquatic Surface Chemistry*. J Wiley and Sons, New York, pp. 97-219.
- [100] Cornell, R. M., & Schindler, P. W. (1987). Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. *Clays and Clay Minerals*, 35(5), 347-352.
- [101] Chiarizia, R., & Horwitz, E. P. (1991). New formulations for iron oxides dissolution. *Hydrometallurgy*, 27(3), 339-360.
- [102] Houben, G. J. (2003). Iron oxide incrustations in wells. Part 2: chemical dissolution and modeling. *Applied Geochemistry*, 18(6), 941-954.
- [103] Evans, M. G., & Uri, N. (1949). Photochemical polymerization in aqueous solution. *Nature*, 164(4166), 404.
- [104] Bates, H. G. C., & Uri, N. (1953). Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron Complexes I. *Journal of the American Chemical Society*, 75(11), 2754-2759.
- [105] Lente, G., & Fábrián, I. (2001). A simple test to confirm the ligand substitution reactions of the hydrolytic iron (III) dimer. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 73(1), 117-125.
- [106] Wang, L. (2008). Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution (Doctoral dissertation, Clermont-Ferrand 2).
- [107] Guskos, N., Papadopoulos, G. J., Likodimos, V., Patapis, S., Yarmis, D., Przepiera, A., ... & Aidinis, K. (2002). Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three

synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. *Materials Research Bulletin*, 37(6), 1051-1061.

[108] Gupta, H., & Gupta, B. (2015). Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene by iron oxides and identification of degradation products. *Chemosphere*, 138, 924-931.

[109] Guo, X., Yang, C., Dang, Z., Zhang, Q., Li, Y., & Meng, Q. (2013). Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite. *Chemical engineering journal*, 223, 59-67.

[110] Kadirova, Z. C., Katsumata, K. I., Isobe, T., Matsushita, N., Nakajima, A., & Okada, K. (2013). Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. *Applied Surface Science*, 284, 72-79.

[111] Pechenyuk, S. I. (1999). The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides. *Russian chemical bulletin*, 48(6), 1017-1023.

[112] Morrison, S. R. (1980). *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*.

[113] Parks, G. A. (1965). The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, 65(2), 177-198.

[114] Kosmulski, M. (2009). Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature. *Advances in colloid and interface science*, 152(1-2), 14-25.

[115] Atkinson, R. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(3), 550-558.

[116] Liu, C., Kota, S., Zachara, J. M., Fredrickson, J. K., & Brinkman, C. K. (2001). Kinetic analysis of the bacterial reduction of goethite. *Environmental Science & Technology*, 35(12), 2482-2490.

[117] Dong, H., Kukkadapu, R. K., Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Kennedy, D. W., & Kostandarites, H. M. (2003). Microbial reduction of structural Fe (III) in illite and goethite. *Environmental Science & Technology*, 37(7), 1268-1276.

[118] Trivedi, P., Axe, L., & Dyer, J. (2001). Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191(1-2), 107-121.

[119] Mazellier, K., Rosso, K. M., & Alexandrov, V. (2018). Iron dissolution from goethite (α -FeOOH) surfaces in water by ab initio enhanced free-energy simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(28), 16086-16091.

- [120] Belattar, S., Debbache, N., Ghoul, I., Sehili, T., & Abdessemed, A. (2018). Photodegradation of phenol red in the presence of oxyhydroxide of Fe (III)(Goethite) under artificial and a natural light. *Water and environment journal*, 32(3), 358-365.
- [121] Xu, J., Gu, X., Guo, Y., Tong, F., & Chen, L. (2016). Adsorption behavior and mechanism of glufosinate onto goethite. *Science of the Total Environment*, 560, 123-130.
- [122] Belattar, S., Mameri, Y., Seraghni, N., Debbache, N., & Sehili, T. (2012). Catalytic degradation of 3, 5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering and Technology*, 1(3), 21-28.
- [123] Mazellier, P., & Bolte, M. (2000). Heterogeneous light-induced transformation of 2, 6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132(1-2), 129-135.
- [124] Mameri, Y., Belattar, S., Serraghni, N., Debbache, N., & Sehili, T. Photo-oxidation of Octylbenzene Sulfonate at Goethite/H₂O Interface under Artificial and a Natural Light.(April 2012).
- [125] Huang, H. H., Lu, M. C., & Chen, J. N. (2001). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*, 35(9), 2291-2299.
- [126] Andreozzi, R., D'Apuzzo, A., & Marotta, R. (2002). Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water Research*, 36(19), 4691-4698.
- [127] Moura, F. C., Araujo, M. H., Costa, R. C., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Macedo, W. A., & Lago, R. M. (2005). Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*, 60(8), 1118-1123.
- [128] De la Plata, G. B. O., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (2010). Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(1-2), 14-25.
- [129] Lu, M. C. (2000). Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, 40(2), 125-130.
- [130] Gorski, C. A., & Scherer, M. M. (2011). Fe²⁺ sorption at the Fe oxide-water interface: A revised conceptual framework. *Aquatic Redox Chemistry*, 1071, 315-343.
- [131] Masina, C. J., Neethling, J. H., Olivier, E. J., Manzini, S., Lodya, L., Srot, V., & van Aken, P. A. (2015). Structural and magnetic properties of ferrihydrite nanoparticles. *RSC Advances*, 5(50), 39643-39650.
- [132] Li, J. (2010). 17 β -estradiol degradation photoinduced by iron complex, clay and iron oxide minerals: effect of the iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic

acid(Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan).

[133] Zhang, C. (2009). Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions(Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan (Chine).

[134] Lin, S. S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1417-1423.

[135] Flynn Jr, C. M. (1984). Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. *Chemical Reviews*, 84(1), 31-41.

[136] Meunier, B. (1992). Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chemical Reviews*, 92(6), 1411-1456.

[137] He, J., Ma, W., He, J., Zhao, J., & Jimmy, C. Y. (2002). Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/ α -FeOOH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 211-220.

[138] Mesquita, A. M., Guimarães, I. R., de Castro, G. M., Gonçalves, M. A., Ramalho, T. C., & Guerreiro, M. C. (2016). Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 286-295.

[139] Wang, Y., Gao, Y., Chen, L., & Zhang, H. (2015). Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today*, 252, 107-112.

[140] Huang, W. (2012). Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

[141] Cieśla, P., Kocot, P., Mytych, P., & Stasicka, Z. (2004). Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 224(1-2), 17-33.

[142] Kawamura, K., Steinberg, S., & Kaplan, I. R. (1985). Capillary GC determination of short-chain dicarboxylic acids in rain, fog, and mist. *International journal of environmental analytical chemistry*, 19(3), 175-188.

[143] Zhang, G., Wang, Q., Zhang, W., Li, T., Yuan, Y., & Wang, P. (2016). Effects of organic acids and initial solution pH on photocatalytic degradation of bisphenol A (BPA) in a photo-Fenton-like process using goethite (α -FeOOH). *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15(8), 1046-1053.

- [144] Zhao, Y. M., Li, Y. H., Ma, R. Z., Roe, M. J., McCartney, D. G., & Zhu, Y. Q. (2006). Growth and characterization of iron oxide nanorods/nanobelts prepared by a simple iron–water reaction. *Small*, 2(3), 422-427.
- [145] Jia, C. J., Sun, L. D., Yan, Z. G., You, L. P., Luo, F., Han, X. D., ... & Yan, C. H. (2005). Single-crystalline iron oxide nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(28), 4328-4333.
- [146] Hugounenq, P., Levy, M., Alloyeau, D., Lartigue, L., Dubois, E., Cabuil, V., ... & Bazzi, R. (2012). Iron oxide monocrystalline nanoflowers for highly efficient magnetic hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29), 15702-15712.
- [147] Khosravi, M., & Azizian, S. (2014). Adsorption of anionic dyes from aqueous solution by iron oxide nanospheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2561-2567.
- [148] Guozhong, C. (2004). *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific.
- [149] Lu, K. (1996). Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 16(4), 161-221.
- [150] Jou, S., & Hsu, C. K. (2004). Preparation of carbon nanotubes from vacuum pyrolysis of polycarbosilane. *Materials Science and Engineering: B*, 106(3), 275-281.
- [151] Maya, L., Paranthaman, M., Thundat, T., & Bauer, M. L. (1996). Gold oxide as precursor to gold/silica nanocomposites. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(1), 15-21.
- [152] Weiping, C., & Lide, Z. (1997). Synthesis and structural and optical properties of mesoporous silica containing silver nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(34), 7257.
- [153] Li, W., Gao, L., & Guo, J. K. (1998). Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles by heating of alcohol-aqueous salt solutions. *Nanostructured materials*, 10(6), 1043-1049.
- [154] Depero, L. E., Bonzi, P., Musci, M., & Casale, C. (1994). Microstructural Study of Vanadium—Titanium Oxide Powders Obtained by Laser-Induced Synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 111(2), 247-252.
- [155] Binder, J. R., Wedemeyer, H., & Reuter, H. (1997). The thermal decomposition of an organometallic precursor for the preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Advanced Materials*, 9(13), 1049-1052.

- [156] Mazellier, P., & Sulzberger, B. (2001). Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step. *Environmental science & technology*, 35(16), 3314-3320.
- [157] Frenkel, A. I., Hills, C. W., & Nuzzo, R. G. (2001). A view from the inside: complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles.
- [158] Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B., & Murday, J. (2013). *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. Springer Science & Business Media.
- [159] Zarur, A. J., & Ying, J. Y. (2000). Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion. *nature*, 403(6765), 65.
- [160] Gupta, H., Kumar, R., Park, H. S., & Jeon, B. H. (2017). Photocatalytic efficiency of iron oxide nanoparticles for the degradation of priority pollutant anthracene. *Geosystem Engineering*, 20(1), 21-27.
- [161] Chaudhary, M., Bhattacharya, P., & Maiti, A. (2016). Synthesis of iron oxyhydroxide nanoparticles and its application for fluoride removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4897-4903.
- [162] Yan, J., Lei, M., Zhu, L., Anjum, M. N., Zou, J., & Tang, H. (2011). Degradation of sulfamonomethoxine with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1398-1404.
- [163] Xu, J., Li, Y., Yuan, B., Shen, C., Fu, M., Cui, H., & Sun, W. (2016). Large-scale preparation of Cu-doped α -FeOOH nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium. *Chemical Engineering Journal*, 291, 174-183.
- [164] Twardowski, T. E. (2007). *Introduction to nanocomposite materials: properties, processing, characterization*. DEStech Publications, Inc.
- [165] Ventra, M., Evoy, S., & Heflin, J. R. (Eds.). (2006). *Introduction to nanoscale science and technology*. Springer Science & Business Media.
- [166] Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12(1), 1-39.
- [167] Pina, S., Oliveira, J. M., & Reis, R. L. (2015). Natural-based nanocomposites for bone tissue engineering and regenerative medicine: A review. *Advanced Materials*, 27(7), 1143-1169.

- [168] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., & Koratkar, N. (2009). Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS nano*, 3(12), 3884-3890.
- [169] Mariano, M., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2014). Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 52(12), 791-806.
- [170] Hu, H., Onyebueke, L., & Abatan, A. (2010). Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation. *Journal of minerals and materials characterization and engineering*, 9(04), 275.
- [171] Ajayan, P. M. (2003). Bulk metal and ceramics nanocomposites. *Nanocomposite science and technology*, 1-76.
- [172] Martineau, P., Lahaye, M., Paillet, R., Naslain, R., Couzi, M., & Cruege, F. (1984). SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites. *Journal of Materials Science*, 19(8), 2731-2748.
- [173] Lan, J., Yang, Y., & Li, X. (2004). Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method. *Materials Science and Engineering: A*, 386(1-2), 284-290.
- [174] Satterfield, C. N. (1980). *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw-Hill Companies.
- [175] Peng, Z., & Kong, L. X. (2007). A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1061-1071.
- [176] Hankare, P. P., Patil, R. P., Jadhav, A. V., Garadkar, K. M., & Sasikala, R. (2011). Enhanced photocatalytic degradation of methyl red and thymol blue using titania–alumina–zinc ferrite nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(3-4), 333-339.
- [177] Chong, M. N., Tneu, Z. Y., Poh, P. E., Jin, B., & Aryal, R. (2015). Synthesis, characterisation and application of TiO₂–zeolite nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 288-296.
- [178] Tsoncheva, T., Nickolov, R., Vankova, S., & Mehandjiev, D. (2003). CuO activated carbon catalysts for methanol decomposition to hydrogen and carbon monoxide. *Canadian journal of chemistry*, 81(10), 1096-1100.
- [179] Kong, Q., Hu, Y., Song, L., Wang, Y., Chen, Z., & Fan, W. (2006). Influence of Fe-MMT on crosslinking and thermal degradation in silicone rubber/clay nanocomposites. *Polymers for advanced technologies*, 17(6), 463-467.

- [180] Virkutyte, J., & Varma, R. S. (2014). Eco-friendly magnetic iron oxide-pillared montmorillonite for advanced catalytic degradation of dichlorophenol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(7), 1545-1550.
- [181] Pradhan, A. C., Varadwaj, G. B. B., & Parida, K. M. (2013). Facile fabrication of mesoporous iron modified Al₂O₃ nanoparticles pillared montmorillonite nanocomposite: a smart photo-Fenton catalyst for quick removal of organic dyes. *Dalton Transactions*, 42(42), 15139-15149.
- [182] Daud, N. K., & Hameed, B. H. (2010). Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron–Montmorillonite K10 catalyst. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 1118-1121.
- [183] Reynaud, E. (2000). Etude des relations Structure : Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [184] Mathieu-Sicaud, A., Méring, J., & Perrin-Bonnet, I. (1951). Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bulletin de Minéralogie*, 74(7), 439-456.
- [185] Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- [186] Rogach, A. L., Talapin, D. V., Shevchenko, E. V., Kornowski, A., Haase, M., & Weller, H. (2002). Organization of matter on different size scales: monodisperse nanocrystals and their superstructures. *Advanced Functional Materials*, 12(10), 653-664.
- [187] Stankic, S., Suman, S., Haque, F., & Vidic, J. (2016). Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties. *Journal of Nanobiotechnology*, 14(1), 73.
- [188] Oliveira, M., & Machado, A. V. (2013). Preparation of polymer-based nanocomposites by different routes. *Nanocomposites: synthesis, characterization and applications*, 1-22.
- [189] Khodaei, M., Enayati, M. H., & Karimzadeh, F. (2011). Mechanochemically synthesized metallic-ceramic nanocomposite; mechanisms and properties. In *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. IntechOpen.
- [190] Rahman, I. A., & Padavettan, V. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 8.

- [191] Marcilly, C., & Franck, J. P. (1984). La préparation des catalyseurs. Deuxième partie: Dépôt d'un composé métallique sur un support. Imprégnation et séchage. *Revue de l'Institut français du pétrole*, 39(3), 337-364.
- [192] Reddy, B. (Ed.). (2011). *Advances in Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. BoD–Books on Demand.
- [193] La Rosa, A., Yan, M., Fernandez, R., Wang, X., & Zegarra, E. Top-down and Bottom-up approaches to nanotechnology.
- [194] Jadhav, A. P., Kim, C. W., Cha, H. G., Pawar, A. U., Jadhav, N. A., Pal, U., & Kang, Y. S. (2009). Effect of different surfactants on the size control and optical properties of Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles prepared by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13600-13604.
- [195] Kalantari, K., Ahmad, M. B., Shameli, K., & Khandanlou, R. (2013). Synthesis of talc/Fe₃O₄ magnetic nanocomposites using chemical co-precipitation method. *International journal of nanomedicine*, 8, 1817.
- [196] Chen, Q., Boothroyd, C., Soutar, A. M., & Zeng, X. T. (2010). Sol–gel nanocoating on commercial TiO₂ nanopowder using ultrasound. *Journal of sol-gel science and technology*, 53(1), 115-120.
- [197] Benvenuti, E. V., Moro, C. C., Costa, T. M., & Gallas, M. R. (2009). Silica based hybrid materials obtained by the sol-gel method. *Química Nova*, 32(7), 1926-1933.
- [198] Krolow, M. Z., Hartwig, C. A., Link, G. C., Raubach, C. W., Pereira, J. S. F., Picoloto, R. S., ... & Mesko, M. F. (2013). Synthesis and characterisation of carbon nanocomposites. In *NanoCarbon 2011* (pp. 33-47). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [199] Guglielmi, M., Kickelbick, G., & Martucci, A. (2014). *Sol-gel nanocomposites*. New York/Heidelberg/Dordrecht/London: Springer.
- [200] Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew.
- [201] Akhtar, M. S., Khan, M. A., Jeon, M. S., & Yang, O. B. (2008). Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 53(27), 7869-7874.
- [202] Köseoğlu, Y., Bay, M., Tan, M., Baykal, A., Sözeri, H., Topkaya, R., & Akdoğan, N. (2011). Magnetic and dielectric properties of Mn_{0.2}Ni_{0.8}Fe₂O₄ nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal method. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(5), 2235-2244.

- [203] Wang, Y., Xu, G., Ren, Z., Wei, X., Weng, W., Du, P., ... & Han, G. (2007). Mineralizer-assisted hydrothermal synthesis and characterization of BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(8), 2615-2617.
- [204] Wang, W. W., Zhu, Y. J., & Yang, L. X. (2007). ZnO–SnO₂ hollow spheres and hierarchical nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties. *Advanced Functional Materials*, 17(1), 59-64.
- [205] Verma, S., Joy, P. A., Kholam, Y. B., Potdar, H. S., & Deshpande, S. B. (2004). Synthesis of nanosized MgFe₂O₄ powders by microwave hydrothermal method. *Materials letters*, 58(6), 1092-1095.
- [206] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W., & Deng, F. (2005). Comparative study of sol–gel-hydrothermal and sol–gel synthesis of titania–silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(5), 1395-1405.
- [207] Wang, H., Ma, Y., Yi, G., & Chen, D. (2003). Synthesis of Mn-doped Zn₂SiO₄ rodlike nanoparticles through hydrothermal method. *Materials chemistry and physics*, 82(2), 414-418.
- [208] Kwan, W. P., & Voelker, B. M. (2003). Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environmental science & technology*, 37(6), 1150-1158.
- [209] Duarte, F. M., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (2013). Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 458, 39-47.
- [210] Li, Y., Lu, Y., & Zhu, X. (2006). Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *Journal of hazardous materials*, 132(2-3), 196-201.
- [211] Fida, H., Zhang, G., Guo, S., & Naeem, A. (2017). Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of colloid and interface science*, 490, 859-868.
- [212] Zhou, Y., Liu, F., & Yu, S. (2015). Preparation and photo-catalytic activities of FeOOH/ZnO/MMT composite. *Applied Surface Science*, 355, 861-867.
- [213] Ayodele, O. B., Lim, J. K., & Hameed, B. H. (2012). Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis A: General*, 413, 301-309.
- [214] Chen, Q., Wu, P., Dang, Z., Zhu, N., Li, P., Wu, J., & Wang, X. (2010). Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. *Separation and Purification Technology*, 71(3), 315-323.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques propres à chaque technique d'analyse du substrat utilisé.

II.1 Substrats et réactifs

Le substrat utilisé comme composés modèles lors de la dégradation photocatalytique est un anti-inflammatoire : le Naproxène. Ce substrat est fourni par Sigma-Aldrich et a été utilisée sans purification supplémentaire.

- Réactifs

Les réactifs utilisés ainsi que provenance sont regroupés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Réactifs utilisés

Nom	Formule	Provenance	pureté
Sulfate de fer	FeSO ₄ .5H ₂ O	Labosi	99 %
1,10-phenanthroline	C ₁₂ H ₈ N ₂	Fluka	> 99%
Phénol	C ₆ H ₆ O	Fluka	~ 90%
Peroxyde d'Hydrogène	H ₂ O ₂	Scharlau	30%
2-propanol	C ₃ H ₈ O	Scharlau	> 99.8%
Acétate de Sodium	C ₂ H ₃ NaO ₂	Prolabo	> 99%
Ethanol	CH ₂ H ₅ OH	Prolabo	grade HPLC
Benzène	C ₆ H ₆	Prolabo	99.5%
L'acide perchlorique	HClO ₄	Merck	99.7%
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Biochem	96-98 %
Acide oxalique	C ₂ H ₂ O ₄	Prolabo	99.5 %
Acide acétique	CH ₃ COOH	Prolabo	≥ 99.99%
Acide maléique	C ₄ H ₄ O ₄	Biochem	99 %
Tétrachlorure de titane	TiCl ₄	Aldrich	99 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Prolabo	>97%
Nitrate de Fer (III)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Sigma-aldrich	≥99.95%
Sodium Dodecyl Sulfate	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	Merck	99%
Acetonitrile	CH ₃ CN	Prolabo	Grade HPLC

II.2 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (Millipore). Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisés à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA, HI 8521 ». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10.

Etant donné les faibles concentrations en médicament, les solutions aqueuses de NPX ont été préparées, dans ce travail, par dilution à partir d'une solution mère ($[NPX] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$). Les concentrations des solutions ont été déterminées par HPLC.

- **Dosage de Fe(II)**
 - **1,10 O-phénanthroline (1 g/L)**

Une quantité de 0,1 g d'O-phénanthroline a été dissoute dans 1000 ml d'eau. La solution a été agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux et conservée à l'abri de la lumière.

- **Tampon acétate (pH = 4,5)**

La solution tampon a été préparée dans une fiole de 1000 ml par mélange de 600 ml d'une solution de 1 N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

- **Dosage du peroxyde d'hydrogène**
 - **Solution acide de chlorure de titane**

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

- **Dosage des $\cdot\text{OH}$**
 - **Solution mère de Benzène ($2 \times 10^{-2} \text{ M}$)**

0,89 mL de benzène a été dilué dans 500 mL à température ambiante et à l'abri de la lumière. L'agitation a été maintenue jusqu'à homogénéisation. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur. Des solutions filles de $7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ont été préparées à partir de la solution mère pour le dosage des radicaux hydroxyle dans les différents systèmes.

II.3 Dispositifs d'irradiation

II.3.1 Irradiation monochromatique à 365 nm

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

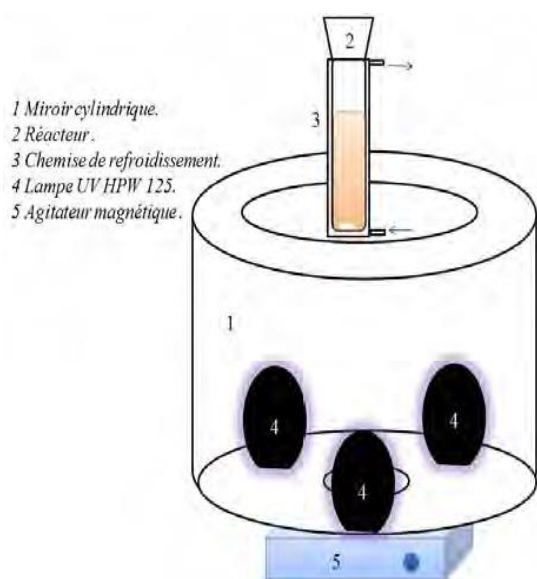


Figure II.1 (a) : Dispositif d'irradiation monochromatique (1) à 365 nm.

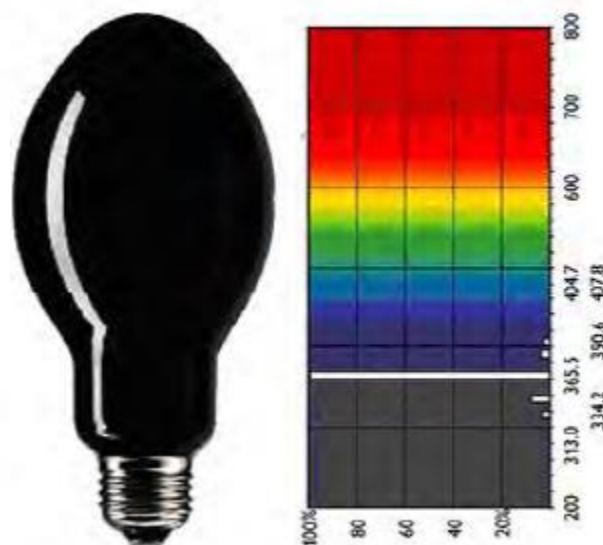


Figure II.1 (b) : Spectre de l'émission de la lampe 365 nm.

II.3.2 Irradiations en lumière solaire

Les tests sous irradiation solaire naturelle ont été effectués pendant des journées ensoleillées à Constantine (Algérie), latitude $36^{\circ} 20' N$, longitude $6^{\circ} 37' E$. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur cylindrique en pyrex placé verticalement. Le mélange réactionnel a été agité en continu avec un barreau magnétique (**figure II.2**).



Figure II.2 : Montage expérimental du système d'irradiation solaire.

La lumière solaire peut être considérée comme une onde électromagnétique polychromatique contenant des longueurs d'onde variant de 295 nm en été et de 300 nm en hiver à plus de 800 nm [1]. Le spectre d'émission en été est donné ci-dessous (**figure II.3**) :

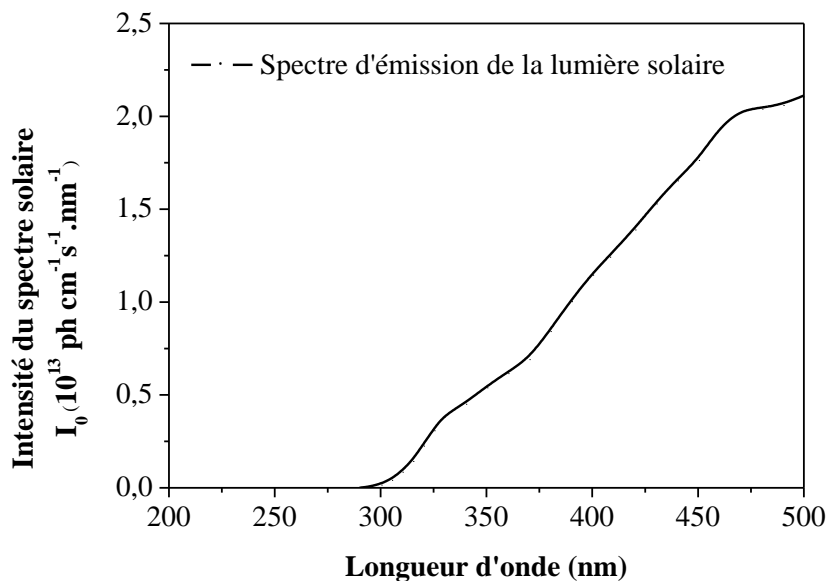


Figure II.3 : Spectre d'émission de la lumière solaire en été.

➤ **Mesure de l'éclairement :**

Le flux photonique de la lampe notée ϕ (mW/cm^2) a été mesuré par un radiomètre VLX-3W (**figure II.4**) ; ce dernier permet une mesure rapide et ne nécessite pas une calibration à chaque mesure. Le radiomètre VLX-3W est équipé de trois sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer l'intensité de l'irradiation (mW/cm^2) des différents types de rayonnements UV (UV-A ou UV-B ou UV-C) :

- Sonde CX-365 : pour la zone spectrale (UV-A)
- Sonde CX-312 : pour la zone spectrale (UV-B)
- Sonde CX-254 : pour la zone spectrale (UV-C)

Le radiomètre mesure à l'aide de la sonde CX-365 l'éclairement du pic centré à 365nm.

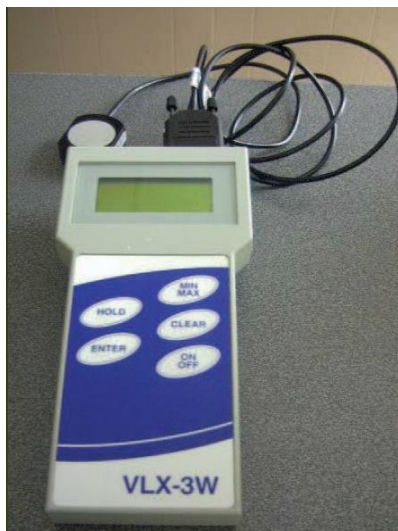


Figure II.4 : Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.

II.4 Méthodes d'analyses

II.4.1 Méthodes de dosage chimique

➤ Dosage du Fe(II)

Dans le but de doser les ions de Fe(II) lors de l'irradiation, une méthode de dosage colorimétrique a été utilisée [2]. En présence d'orthophénanthroline, les ions Fe(II) réagissent un complexe stable de coloration rouge-orangé. La concentration en ions Fe(II) d'une solution peut alors être déterminée par la mesure de l'absorbance du complexe formé à la longueur d'onde de la bande maximale située à 510 nm. Le coefficient d'extinction molaire ϵ à 510 nm vaut $11180 \pm 200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est déduit de la courbe d'étalonnage illustrée dans la **figure II.5**.

Le dosage est réalisé dans des fioles de 10 ml où 2 ml de tampon acétate (pH= 4,5), 1 ml de 1,10-phénanthroline (1g/L) ont été ajoutés à 2 ml de l'échantillon. La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Après agitation, le mélange est conservé à l'obscurité pendant 1h. L'absorbance est ensuite mesurée à 510 nm. La concentration en Fe^{2+} de la solution à doser est calculée selon l'équation :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(A_{\text{mesurée}} - A_{\text{blanc}}) \times 10}{2 l \epsilon_{510}}$$

A : Absorbance

l : Trajet optique ($l=1\text{cm}$)

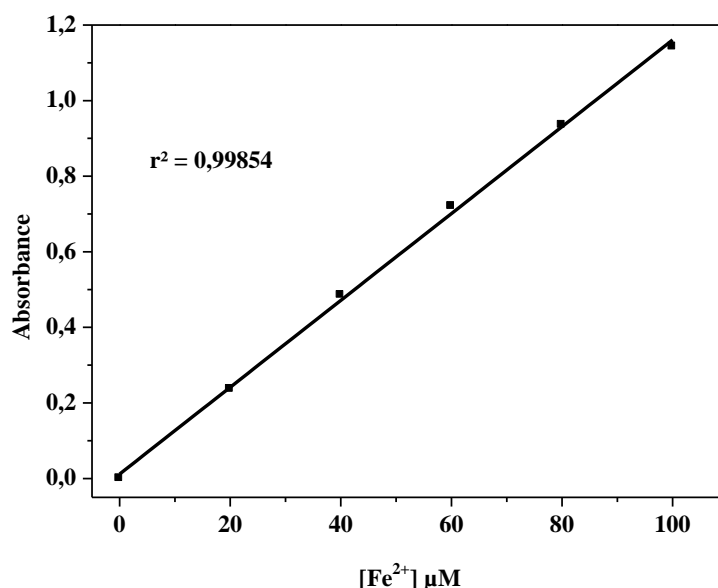


Figure II.5 : Droite d'étalonnage du Fe(II) par complexométrie.

➤ Dosage du peroxyde d'hydrogène

Pour des concentrations variant de 10^{-3} et 6×10^{-5} M, le peroxyde d'hydrogène a été dosé par colorimétrie au tétrachlorure de titane [3]. Cette méthode repose sur la formation d'un complexe H_2O_2 et un sel de titane (TiCl_4) en présence d'un acide (H_2SO_4). Il se forme alors un acide pertitanique :



La formation du complexe est immédiate. Sa couleur jaune est stable durant quelques heures (au moins six heures). A température ambiante, le réactif réagit sélectivement avec H_2O_2 et la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ du complexe à 410 nm est de l'ordre de $720 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [4].

Le dosage est effectué en introduisant précisément dans des fioles jaugées de 10 mL :

- 0,8 ml d'une solution acide de chlorure de titane (10 ml de TiCl_4 dans 1 litre d'une solution 2N d'acide sulfurique),
- 0,8 ml d'une solution d'acide sulfurique concentré (36 N),
- 2,5 ml de l'échantillon à analyser,
- La solution est ensuite compléter jusqu'au trait jauge avec de l'eau ultrapure.

L'absorbance est mesurée à 410 nm après 10 à 15 minutes de réaction, en utilisant une cuve de 1 cm de trajet optique. Les concentrations en H_2O_2 dans les échantillons sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[H_2O_2] (mol.L^{-1}) = \frac{\Delta Abs \times V_T}{\varepsilon \times L \times V_E}$$

- ΔAbs : (Absorption de l'échantillon – Absorption du blanc de réactif) mesurées à 410 nm.
- V_E : volume de la prise d'essai (mL) 2,5 mL dans notre cas.
- V_T : volume totale (10 mL)
- L : longueur du trajet optique (cm).
- ε : coefficient d'extinction molaire déterminé par étalonnage.

La **figure II.6** présente la courbe d'étalonnage à 410 nm. Le coefficient d'extinction molaire du complexe calculé à partir de cet étalonnage est égal à : $737 \pm 50 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

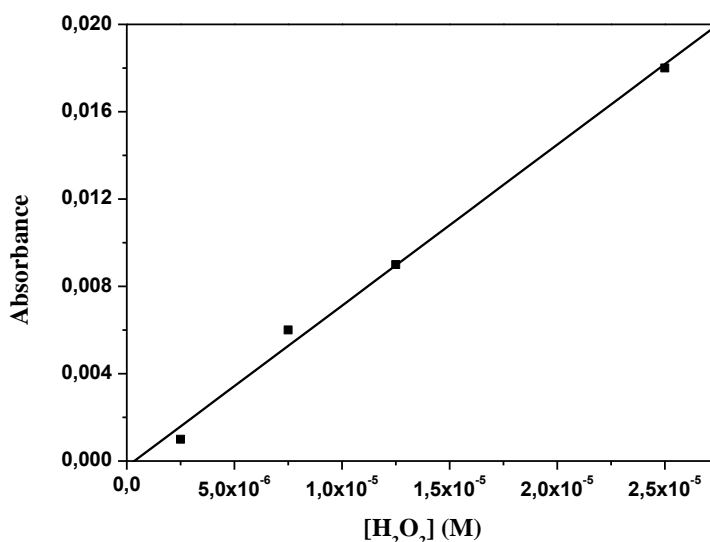


Figure II.6 : Droite d'étalonnage de l'H₂O₂

➤ Dosage des radicaux $\cdot\text{OH}$

Le benzène en forte concentration (7 mM) a été utilisé comme piège à radicaux hydroxyles formés dans les différents systèmes [5]. La formation du phénol par hydroxylation du benzène est un processus sélectif. Compte tenu de la forte réactivité du benzène avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ ($k = 8 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [6], théoriquement tous les $\text{OH}\cdot$ devraient être piégés par le benzène.

Sur la **figure II.7** est représentée la courbe d'étalonnage du phénol formé et quantifié par HPLC avec la longueur de détection fixée à 270 nm.

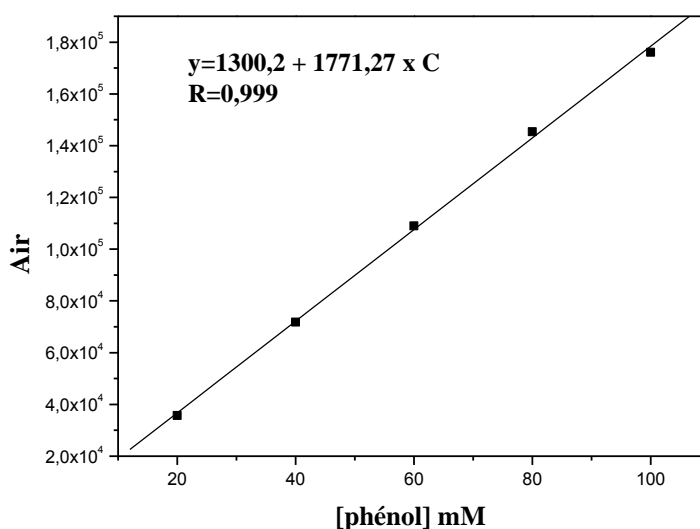


Figure II.7 : Etalonnage du phénol par HPLC.

➤ La demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la consommation du dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

Dans ce travail, la DCO a été mesurée selon la méthode décrite par Thomas et Mazas [7]. Le principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques présentes dans l'échantillon, le chrome hexavalents résiduel est quantifié par spectrophotométrie.

Mode opératoire :

Introduire dans des tubes à essai :

- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent dissout dans 100 ml d'acide sulfurique 96%).
- 0,1 g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon ou d'eau distillée pour le blanc.
- 1 ml de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3}$ M pour les valeurs de DCO comprises entre 5 - 150 mg/L ou $2,5 \times 10^{-2}$ M pour la gamme 2 - 30 mg/L).

Après fermeture hermétique et homogénéisation, les tubes sont placés dans un thermoréacteur WTW CR 3200 pour la minéralisation à 150°C pendant 2 h. Laisser refroidir pendant environ 1 heure.

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

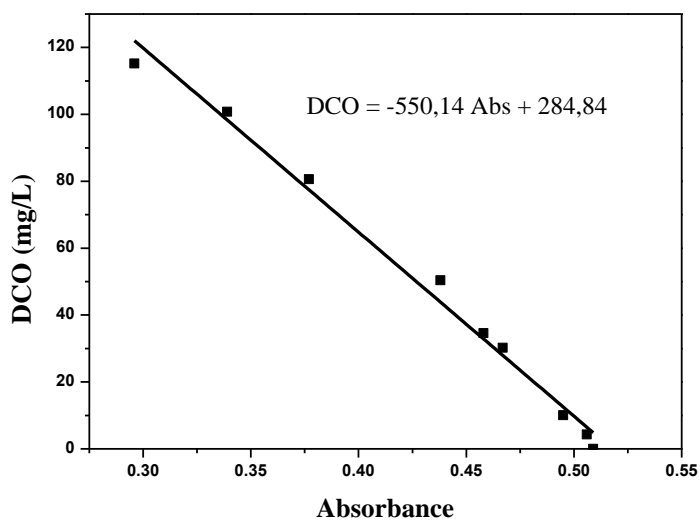


Figure II.8 Droites étalonnage de la DCO

II.4.2 Méthodes d'analyse spectroscopiques

➤ Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Unicam de type « Helios » informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres et par un spectrophotomètre UV / Visible Biochrom Balance S70 double faisceau. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.



Figure II.9 Spectrophotomètre UV / Visible

➤ Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile. La détection du produit séparé se fait par spectrophotométrie. Nous avons travaillé en phase inverse où la phase mobile (ou l'éluant) est polaire et la phase stationnaire est apolaire.

La quantification du substrat a été accomplie par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) Shimadzu LC-20C system, équipé d'une colonne Supelco HC-C18 (5 μ m, 250 mm \times 4,6 mm) et d'un détecteur à barrette d'iode. La phase mobile est un mélange d'une solution aqueuse d'acide acétique à 0,01% et d'acetonitrile (50/50, v/v). Le débit utilisé au cours de l'analyse est de 1.0 ml min⁻¹. La longueur d'onde de détection a été fixée à 230 nm. Le système est contrôlé par le logiciel « Labcreation » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes (**figure II.10**).



Figure II.10 Chromatographie HPLC Shimadzu LC20 du laboratoire LSTE.

II.5.1 Synthèse de la Goethite α -FeOOH

La Goethite a été synthétisée au laboratoire utilisant la méthode de **Atkinson** [8], qui consiste en une précipitation en présence de NaOH d'une solution nitrate de Fe(III) (**figure II.11**). En effet, 180 grammes de ce sel sont dissous dans 730 ml d'eau bidistillée, 250 ml de NaOH (3 M) sont ajoutés et le mélange est agité lentement pendant deux jours à température ambiante. Ensuite, de la soude en solution aqueuse saturée a été additionnée jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur est comprise entre 12 et 13. La suspension est alors maintenue pendant 4 jours à

60°C sans agitation. Le mélange est centrifugé à une vitesse de 8000 tour/min pendant 10 minutes. Enfin le précipité est lavé plusieurs fois jusqu'à ce que la valeur du pH du surnageant soit de l'ordre de 7,5. Le précipité est alors récupéré et séché à 45°C.

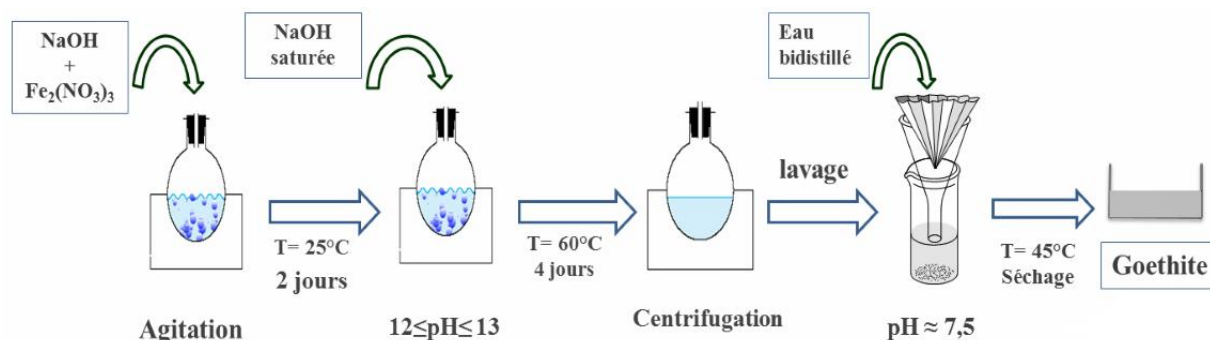


Figure II.11 : Schéma de synthèse de la Goethite.

II.5.2 Synthèse des nanoparticules de la Goethite α -FeOOH

Dans cette synthèse, 1,30 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a été dissoute dans 150 ml d'eau purifiée, puis 5g de NaOH a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente sous agitation magnétique vigoureuse pendant 30 minutes. Un précipité marron est apparu juste après l'ajout de la solution du NaOH. Les suspensions ont été transférées dans un autoclave en téflon de 200 ml chauffé à 150°C pendant 15h, un précipité de poudre fine jaune est obtenu à la fin de la synthèse indiquant la formation de la Goethite (α -FeOOH). Cette dernière a été séparée du milieu de synthèse par centrifugation puis lavage avec de l'eau distillée et séchage à 80 °C pendant une nuit.

II.5.3 Synthèse de nanocomposite Montmorillonite – Goethite (MGO)

Le nanocomposite a été préparé par une synthèse modifiée des nanoparticules de la Goethite à la surface de la montmorillonite K10 (MMT) (Alfa Aesar) [9]. Afin d'obtenir une suspension homogène de MMT, 1 g de cette argile a été ajouté à 100 ml d'eau distillée et agité pendant 24 h. Ensuite, la quantité souhaitée de sodium dodecyl sulfate, utilisée comme agent dispersant, a été ajoutée à la solution de MMT sous agitation pendant 30 min. Ensuite, 0,012 mole de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté à la solution et maintenue sous agitation pendant 10 min, et enfin 1,5 g de CH_3COONa a été ajoutée. La solution obtenue a été alors agitée pendant 5 h à l'air et à la température ambiante. Le précipité brun obtenu a été lavé avec de l'éthanol absolu, de l'eau distillée à plusieurs reprises puis séché à l'étuve à 70 °C pendant 24 h.

II.5.2. Caractérisation des photocatalyseurs

II.5.2.1 La Goethite

➤ Spectroscopie infrarouge :

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré sur un Tenseur 27 FT-IR de Bruker (Karlsruhe, Germany) équipé d'un détecteur DLaTGS, contrôlé par logiciel OPUS (version 6.5) de Bruker.

➤ Diffraction des rayons X : spectre de poudre

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallins (monocristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer la forme et la taille des cristallites.

Les spectres de diffraction des rayons X sur poudre d'oxyhydroxyde de Fe (III) ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens en utilisant un rayonnement Cu-K de 5 à 80° 2 θ avec un pas de 0,02° 2 θ /s [10].

➤ Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX)

Un microscope électronique à balayage Jeol JSM 6400, disponible à l'unité de microscopie des services de soutien à la recherche de l'Université de La Corogne (Espagne) a été utilisé (**figure II.12**).



Figure II.12 : microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400

➤ **Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)**

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructive qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées.

➤ **Mesure de la surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)**

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques par rétention. C'est une donnée qui a un rôle très important dans l'efficacité photocatalytique. Plus la surface spécifique du photocatalyseur est grande plus l'adsorption des substrats accepteurs ou donneurs d'électrons à sa surface sera effective. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces de Vander-Waals à la surface de la poudre ou du solide. Il rend possible une mesure de la texture géométrique sans modification de l'échantillon ainsi que la détermination de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessibles aux molécules de gaz.

Avant l'analyse, les échantillons ont été séchés pendant une nuit dans une étuve à 80 - 90 °C et par la suite dégazé pendant au moins 1 h à 100 °C. Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareil d'analyse de surface 'Quantachrome NOVA'. En se basant sur les méthodes multipoint et monopoint de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [11], les surfaces totales de la Goethite ont été obtenues en utilisant les données d'isotherme d'adsorption / désorption de N₂.

➤ **La spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"**

La SRD mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, ce qui représente le pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [12] selon l'équation II.2 :

$$K = (1-R)^2/2R = F(R) \quad (\text{II.2})$$

Où **K** est La réflectance transformée, **R** la réflectance en (%) et F(R) est la fonction Kubelka-Munk. Pour les mesures de la spectrométrie de réflectance et de diffusion ou la spectrophotométrie UV-visible des poudres, l'utilisation d'une sphère d'intégration est requise. La sphère d'intégration est un accessoire qui s'ajoute à un spectrophotomètre UV-visible. Le

spectrophotomètre UV-Vis de type « Thermo Scientific™ Evolution 201 » qui est équipé d'un accessoire de type Harrick RD, a été utilisé pour obtenir les spectres SRD.

➤ Détermination du point de charge nulle (PZC)

Le point de charge zéro (PZC) correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Pour déterminer le PZC de la Goethite nous avons utilisé la méthode décrite par **Sontheimer et al** [13]. Cette méthode consiste à ajuster le pH une solution de NaCl (0,01M) de volume 50 ml avec de l'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g de la Goethite. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures et le pH final est alors noté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle obtenue sans l'ajout de la Goethite correspond au pH (PZC).

II.5.2.2 Nanoparticule et nanocomposite de la Goethite

La morphologie des catalyseurs a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Des images SEM et des analyses EDS semi-quantitatives ont été prises sur un Hitachi TM-1000. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre (XRD) à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro PaNalytical (Allemagne). Le spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon nanocomposite a été mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre Evolution 260 Bio-UV-visible (Thermo Scientific). Les analyses BET ont été déterminées par des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,36 K à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2020.

II.6 Démarche expérimentale

Nous avons entrepris ce travail par la synthèse de différents semi-conducteurs : GO, nGO et MGO. La seconde étape a été consacrée à leurs caractérisations en utilisant plusieurs techniques permettant de donner toutes les informations sur ces oxyhydroxydes. Après cela le contrôle de leurs stabilités en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante est nécessaire pour décider de leur utilisation dans le processus photocatalytique. Au cours de cette étude, le Naproxène a été choisi comme substrat représentant la famille des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Le comportement thermique et photochimique du Naproxène a été caractérisé et suivi par spectroscopie et par chromatographie.

Nous avons consacré un chapitre constitué de 5 sous chapitres reportant les différentes interactions Substrat - semiconducteur en solution aqueuse en absence et présence de lumière. Lors de l'irradiation des systèmes Substrat - semiconducteur, nous avons suivi

systématiquement la disparition du composé de départ, la formation du Fe(II) au cours de ces processus.

De plus, nous avons évalué l'influence de différents paramètres sur les processus thermique et/ou photochimique afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- La concentration initiale des semi-conducteurs et le NPX,
- Le pH.

Etude des mélanges

Dans le but d'améliorer la réaction, l'ajout de H₂O₂ et de l'acide oxalique constitue un système combiné qui aura une conséquence sur la cinétique de la réaction photochimique a été également examiné en tenant compte de l'effet de certains paramètres sur le cours de la réaction. Les radicaux hydroxyle impliqués dans les réactions photocatalytiques ont été mis en évidence par l'introduction de pièges à radicaux. Nous avons quantifié dans certains cas ces radicaux par le biais d'une réaction qui leur est spécifique. Outre cela le Fe(II) issu de la photoréduction du Fer(III) a été également suivi. Dans le système combiné, l'évolution de la concentration résiduelle de H₂O₂ au cours de ces processus a été aussi prise en compte.

Pour reproduire ces réactions en milieu naturel, les systèmes précédents ont été exposés au rayonnement solaire pendant des journées ensoleillées au niveau de la plateforme LSTE.

Référence

- [1] Zepp, R. G., & Cline, D. M. (1977). Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 11(4), 359-366.
- [2] Demas, J. N., Bowman, W. D., Zalewski, E. F., & Velapoldi, R. A. (1981). Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(19), 2766-2771.
- [3] Eisenberg, G. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327-328.
- [4] Frew, J. E., Jones, P., & Scholes, G. (1983). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, 155, 139-150.
- [5] Liu, X., Wu, F., & Deng, N. (2004). Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp. *Environmental science & technology*, 38(1), 296-299.
- [6] Kochany, J., & Bolton, J. R. (1992). Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental science & technology*, 26(2), 262-265.
- [7] Thomas, O., & Mazas, N. (1986). La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14(6), 300-02.
- [8] Atkinson, R. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(3), 550-558.
- [9] Wu, P. Y., Jia, Y., Jiang, Y. P., Zhang, Q. Y., Zhou, S. S., Fang, F., & Peng, D. Y. (2014). Enhanced arsenate removal performance of nanostructured goethite with high content of surface hydroxyl groups. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2312-2320.
- [10] Belattar, S. (2009). Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène.
- [11] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

[12] Kubelka, P. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint). Zeitschrift fur technische Physik, 12, 593-601.

[13] Sontheimer, H., Crittenden, J. C., & Summers, R. S. (1988). Activated carbon for water treatment. American Water Works Association.

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSION

III. 1 Caractérisation

Dans cette première partie de notre travail, nous allons en premier lieu décrire la caractérisation des différents supports utilisés (GO, nGO et MGO) par diverses techniques (la spectrophotométrie IR, diffraction des rayons X, et d'autres techniques analytiques) ainsi que l'étude de leurs stabilités à différents pH par la mesure de l'absorbance (domaine de l'UV-Visible) de la solution vieillie pendant 7 jours. Nous présentons ensuite les caractéristiques physicochimiques et spectrales du produit pharmaceutique étudié ainsi que l'étude de sa stabilité.

III.1.1 Caractérisation de la Goethite

L'oxyhydroxyde de Fe(III) (α -FeOOH) utilisé pour induire la dégradation des polluants organiques a été synthétisé au niveau du laboratoire LSTE selon la méthode décrite par Atkinson (cf Techniques expérimentales Chapitre II). Le produit obtenu est une poudre brillante de couleur jaune. La seconde étape a été consacrée à sa caractérisation par différentes techniques spectroscopiques afin connaître ses propriétés avant qu'il soit dans le mélange.

III.1.1.1 Spectroscopie infrarouge :

Les spectres infrarouge surviennent à la suite d'interactions des oxydes de fer avec un rayonnement électromagnétique (photons) dans la gamme de longueurs d'onde 1-300 μm (ou le nombre d'onde 10.000-33 cm^{-1}). Ces interactions impliquent une excitation des niveaux vibrationnels et rotationnels d'une molécule, entraînant ainsi des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule même.

Les bandes d'absorption de la Goethite, comme tous polymorphes FeOOH présentent des vibrations Fe-OH et des vibrations Fe-O. Il y a 36 vibrations Fe-O possibles et 12 vibrations hydroxyles, bien que toutes ne sont observées expérimentalement (**tableau III.1**).

Tableau III.1 Vibration IR de la Goethite.

Vibration	Symétrie spécifique	Nombres d'ondes (cm^{-1})
Surface OH	-	3300
ν stretch	B_{2u}	3140
δ_{OH} dans le plan (bend)	B_{2u}	892
γ_{OH} dehors du plan (bend)	B_{1u}	795
τ_{O}	B_{3u}	630*
	B_{2u}	$\approx 495^{\text{sh}}$
τ_{OH}	B_{1u}	449
	B_{2u}	397**
	B_{3u}	263

* Fe-O Symm. Stretch parallel to a; ** Fe-O antisym. Stretch parallel to c ; sh shoulder

La **figure III.1** représente le spectre infrarouge de la Goethite. Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été enregistré en réflectance dans une fenêtre spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} . La bande de forte intensité située à $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée à une vibration de valence du groupe O-H, tandis que celle apparaissant à 980 cm^{-1} serait associée à une vibration de déformation de ce même groupe.

Outre cela, les vibrations apparaissant à environ 630 cm^{-1} pourraient être attribuées à deux types de vibration : déformation au-delà du plan du groupe O-H et à une vibration de valence de la liaison Fe-O.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Kustova et al [1]** qui ont étudié plusieurs oxydes de fer tels que de l'hématite et la Goethite.

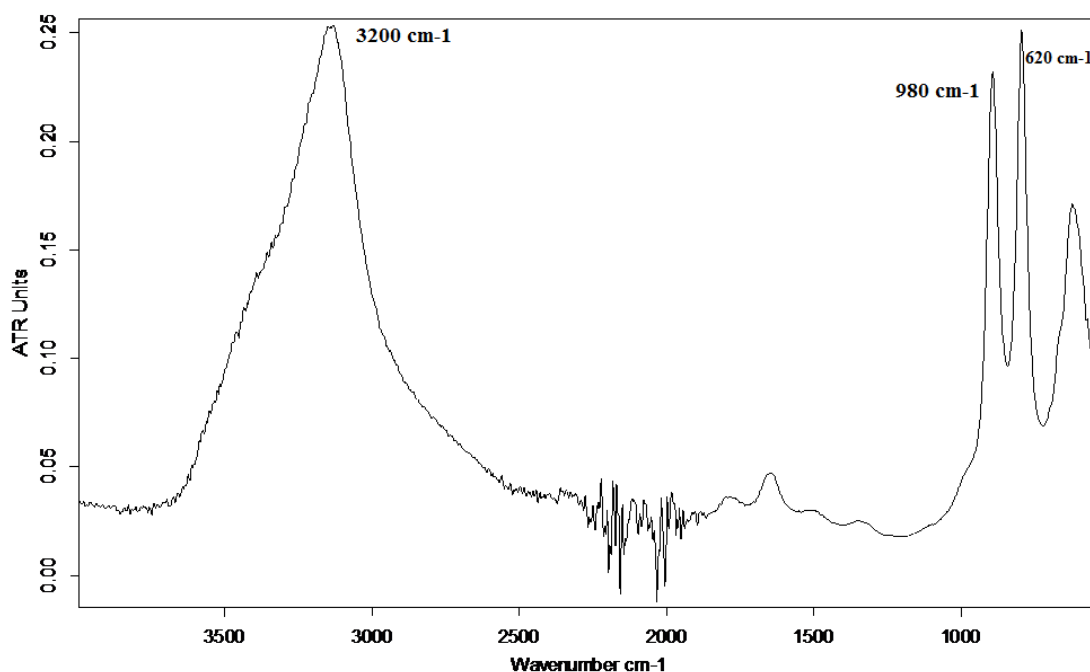


Figure III.1 Spectre IR de la Goethite

III.1.1.2 Diffraction des rayons X : spectre de poudre

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

Le spectre de diffraction des rayons X relevé d'un échantillon de Goethite synthétisée montre que cet hydroxyde a bien une structure cristalline.

Le diffractogramme DRX représenté sur la **figure III.2** montre des pics de réflexion caractéristiques de la Goethite FeOOH , qui apparaissent à 21° , 33° , 37° et 53° . Ces résultats

sont similaires aux ceux obtenus par **Iurascu et al** [2] et **Huang et al** [3] qui attribuent ces pics aux oxyhydroxyde de Fe(III). **Wu et al** [4] assument que les principales réflexions situées à $2\theta = 21.23^\circ, 33.28^\circ$ et 36.67° montrent que la Goethite obtenue est de haute purification.

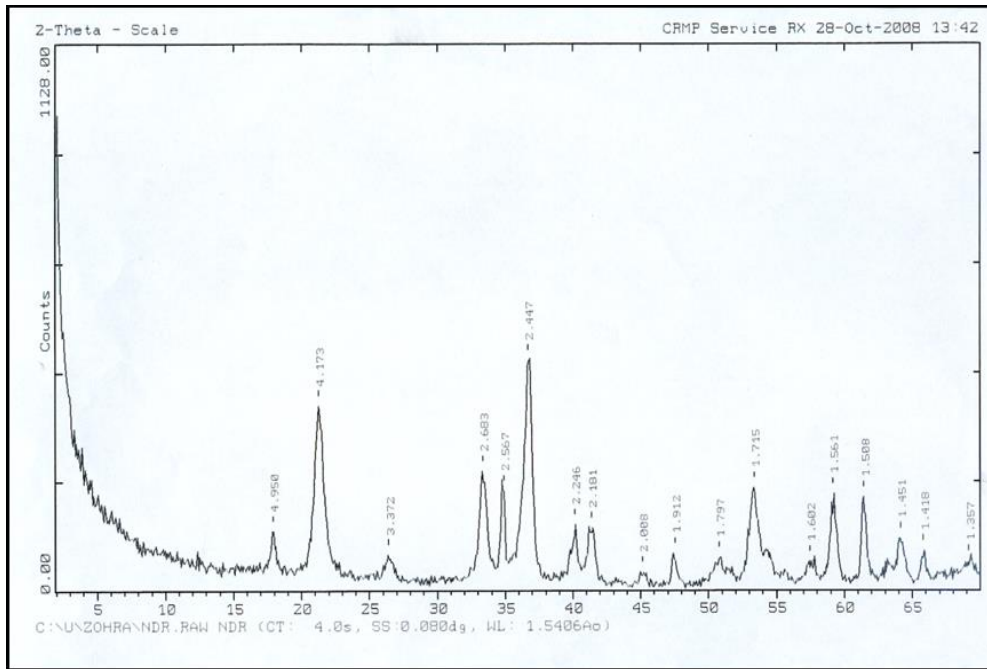


Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons X de la Goethite ($I=f(2\theta)$).

Outre cela, la comparaison avec les fiches ASTM des produits de référence montrent que ce solide est bien la Goethite (**figure III.3**).

Le spectre de diffraction des rayons X obtenu est parfaitement similaire au spectre de Goethite pure présenté dans la littérature.

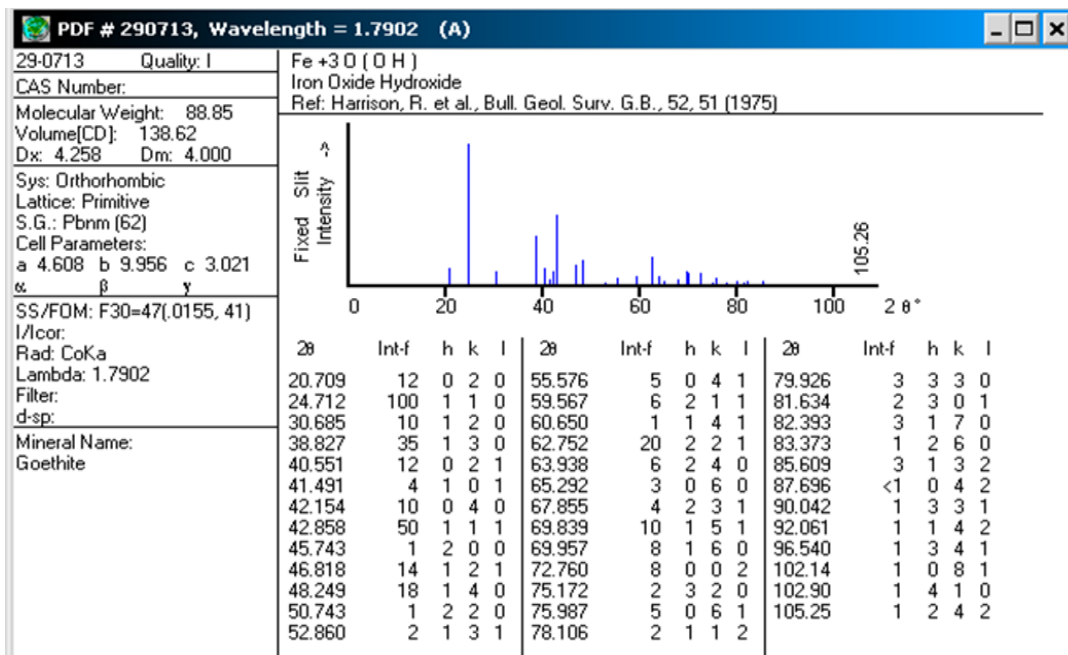


Figure III.3 : Fiche ASTM de la Goethite

III.1.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB /EDX)

Cet équipement permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition élémentaire d'un objet solide. Il est constitué de deux appareillages couplés :

Le MEB : technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

La microanalyse X : Cette technique permet donc d'obtenir simultanément des informations morphologiques (images) et chimiques (composition élémentaire) d'un échantillon. Le détecteur EDX reçoit les photons émis par la matière suite à l'excitation électronique et les trie suivant leur énergie. Chaque valeur d'énergie étant caractéristique d'un niveau d'énergie d'un élément chimique et par conséquent, il est possible d'identifier les éléments contenus dans la matière. L'image MEB de la Goethite synthétisée est représentée sur la **figure III.4**. En effet, on observe des particules sphériques de taille inférieure à $5\mu\text{m}$ sous forme d'agglomérats. La matrice est cristalline et que le système est ouvert avec une surface spécifique importante.

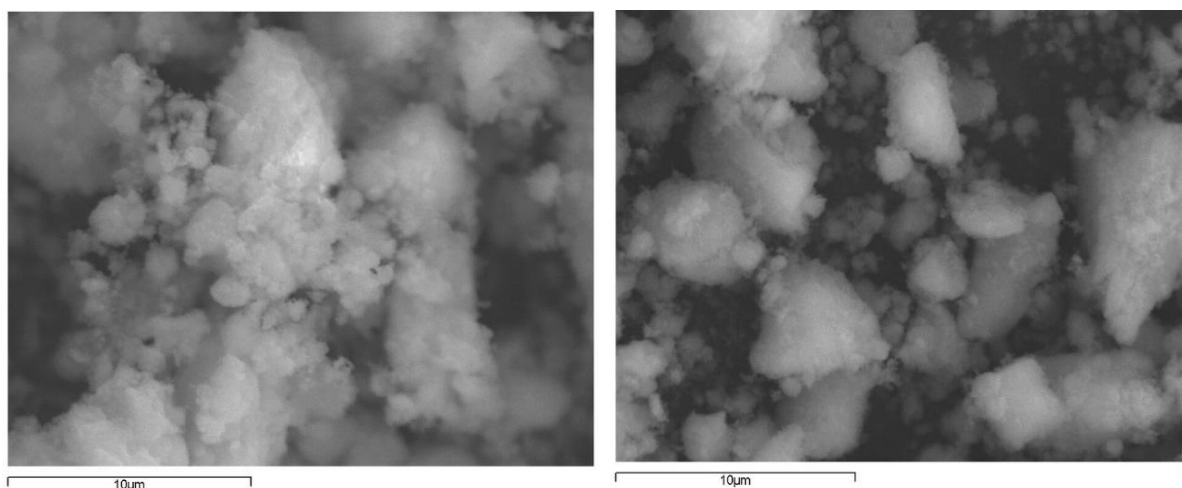


Figure III.4 L'image MEB de la Goethite

Le **tableau III.2** reporte les pourcentages massique et atomique des constituants de la Goethite obtenus par microanalyse.

Tableau III.2 Pourcentages massique et atomique de la Goethite

Élément	Intensité	% Goethite		Élément	Intensité	% Goethite	
		Masse	Atome			masse	Atome
O	1.6948	39.59	69.59	O	1.6482	35.19	65.47
Fe	0.9150	60.41	30.41	Fe	0.9239	64.81	34.53
Totale		100.00		Totale		100.00	

III.1.1.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

La Goethite en poudre a été séchée dans un four, puis chauffé à 1050 °C avant pastillage borosilicaté fondu pour l'analyse FRX (Norrish et al, 1977) [5] pour déterminer les pourcentages des éléments les plus présents **tableau III.3**.

Tableau III.3 Eléments constitutifs de la GO.

Formule des composés	nZ	Concentration (%)
Na ₂ O	11	0.2
Al ₂ O ₃	13	0.051
SiO ₂	14	1.14
SO ₃	16	0.028
CaO	20	0.016
FeOOH	26	98.4
CuO	29	0.037
ZnO	30	0.023

Les résultats montrent que la matrice est constituée majoritairement de Goethite.

III.1.1.5 Mesure de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

L'azote (N₂) a été utilisé comme gaz d'adsorption pour examiner les propriétés de physisorption. Les mesures de la surface spécifique par la technique du BET ainsi que la distribution de taille des pores de la Goethite, sont représentées dans la (**figure III.5**).

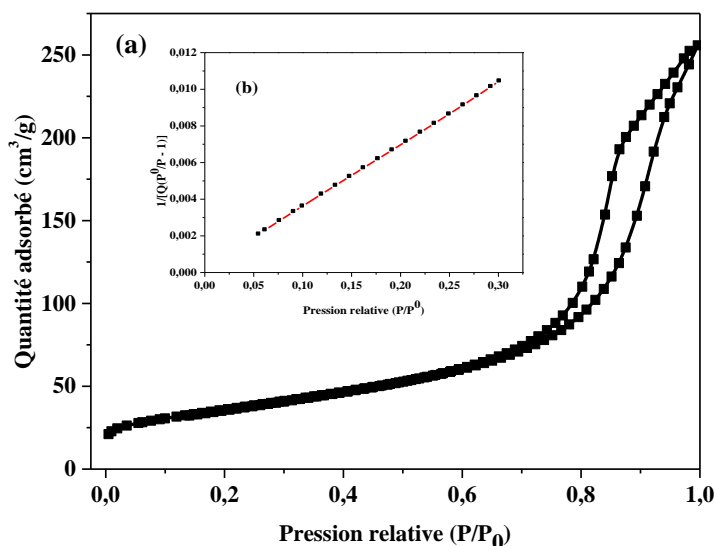


Figure III.5 (a) Courbe de la surface BET et (b) le tracé d'adsorption de l'azote

Les valeurs de volume des pores ont été calculées en utilisant la méthode Barrett-Joyner Le-Halenda (BJH) qui est la procédure pour calculer la distribution de taille des pores.

Tous les paramètres expérimentaux de l'analyse de la surface BET sont résumés dans le **tableau III.4**.

Tableau III.4 Résultats des paramètres BET

Surface BET (m ² /g)	Volume micropore (cm ³ /g)	Diamètre des pores (Å°)	Diamètre des atomes adsorbé (Å°)
127,992	0,38	3,040	3,000

D'après ces résultats la surface BET de notre Goethite est de 127.99 m²/g. Cette valeur est deux fois supérieure par rapport à celle utilisée par **Zhang et al** qui a trouvé 54.78 m²/g [6] lors de la synthèse de la Goethite obtenue selon la méthode **Kandori et al** [7].

III.1.1.6 Spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"

Les spectres de la lumière absorbée de la Magnétite, l'Hématite et la Goethite reflètent les propriétés semi-conductrices des solides (**figure III.6**). C'est le résultat de trois types de transitions électroniques : (1) transitions du Fe(III) sous forme cristal ou ligand, (2) Les interactions entre les ions Fe(III) magnétiquement couplés et (3) l'excitation par transfert de charge de la bande de valence du ligand (oxygène)-métal de l'O (2p) non-lié vers l'orbitale (3d) du Fe, ou dans certains cas, entre Fe(II) et Fe(III).

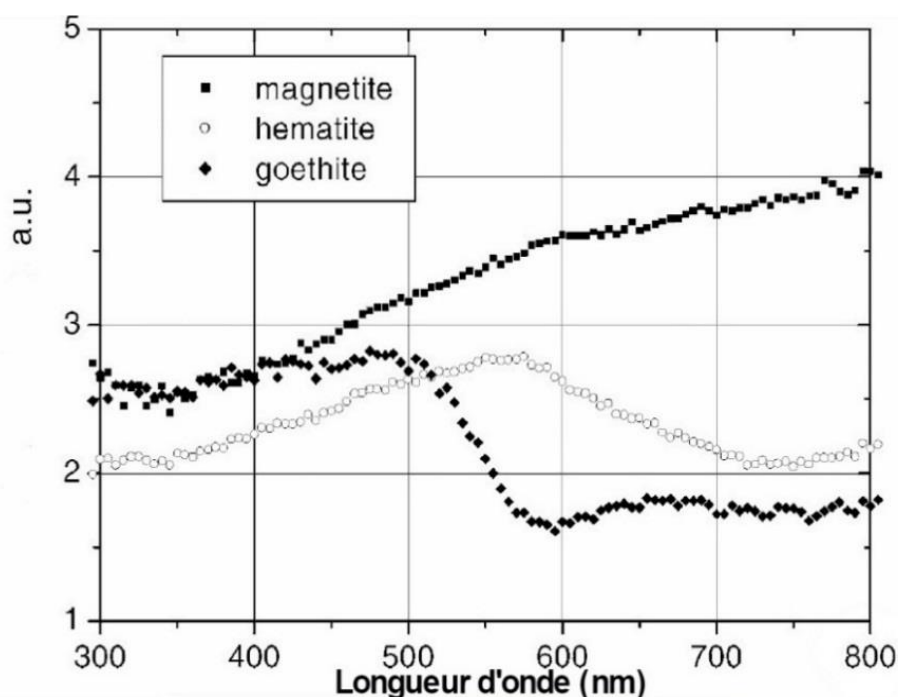


Figure III.6 Spectre de la lumière absorbée par la magnétite, la Goethite et l'hématite [8].

Le spectre de réflectance diffuse de notre Goethite (SRD) a été enregistré entre 200-800 nm **figure III.7**.

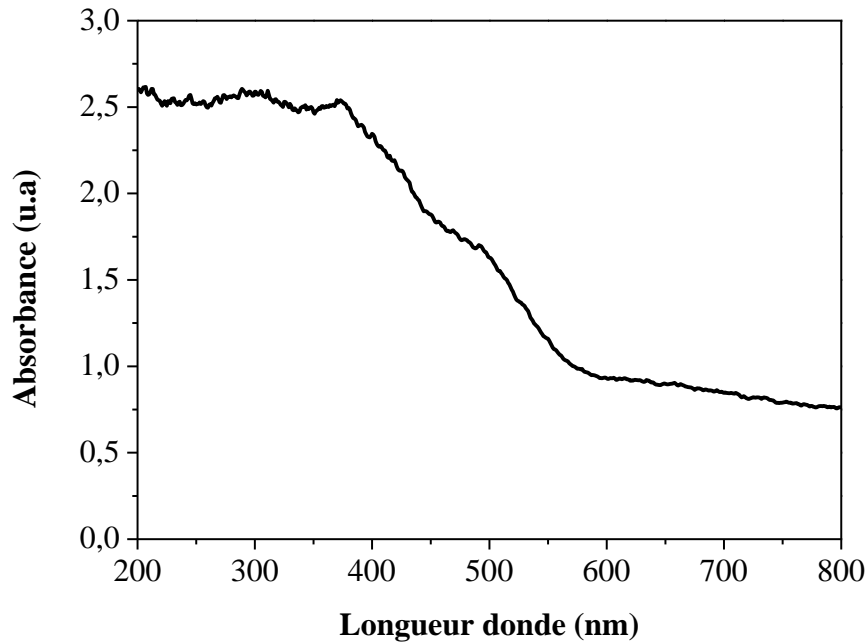


Figure III.7 Spectre UV-Visible de réflexion et de diffusion "SRD" de la Goethite

La Goethite absorbe la lumière jusqu'à 550 nm, c'est-à-dire la région d'absorption des oxydes de fer. Le spectre UV-Visible de réflectance de la Goethite a été transformé en spectre d'absorbance en utilisant la méthode Kubelka-Munk (cf. Chapitre II).

L'énergie de la bande gap qui est de 2.17 eV a été déterminée à partir du graphe de **Tauc** [9] qui transforme la fonction de Kubelka-Munk en fonction d'énergie (**figure III.8**). Ce résultat suggère la possibilité d'utiliser ce matériau comme photocatalyseur pour des processus de dégradation avec des exigences énergétiques inférieures celles du TiO_2 .

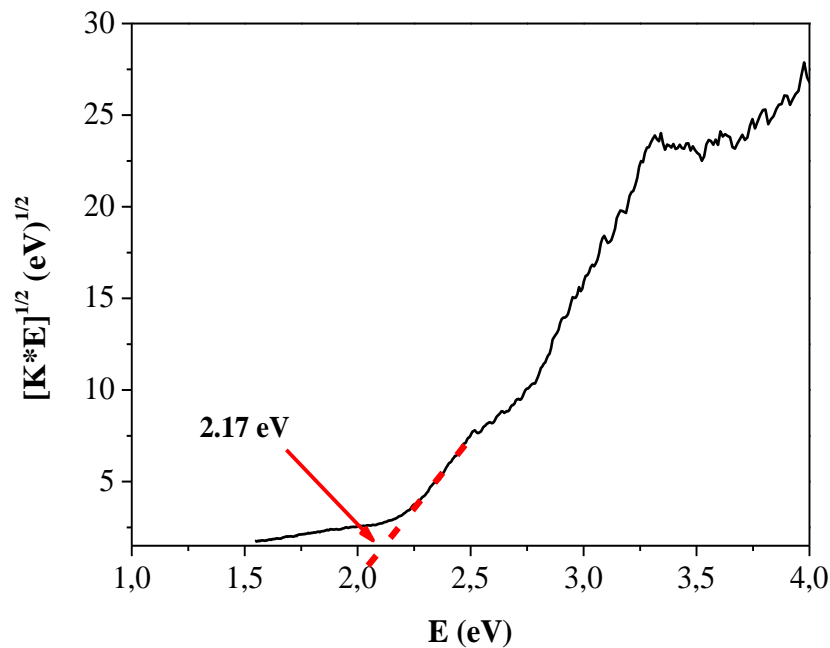


Figure III.8 Graphe de Tauc de la Goethite

III.1.1.7 Détermination du Point de charge nulle

Sur la **figure III.9**, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de la Goethite) en fonction du pH initial ajusté comme il est décrit précédemment (cf. Chapitre II). Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle réalisée sans ajout de la Goethite correspond au pH de notre matériau. La valeur de $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ obtenue expérimentalement est de 8,2. Ce résultat est en accord avec des valeurs trouvées dans la bibliographie qui donne un intervalle entre 7,2 et 9,5 [10].

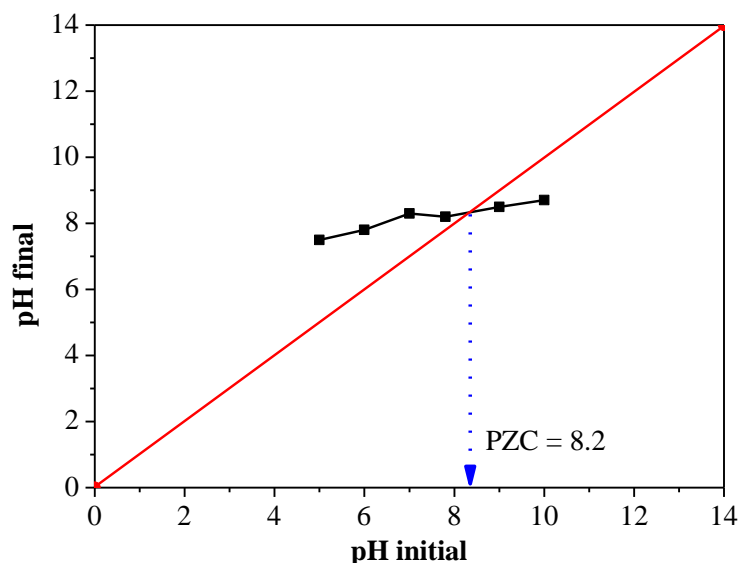


Figure III.9 Détermination du point de charge nulle de la Goethite Selon la méthode de **Sontheimer et al** [11]

III.1.2 Caractérisation des nanoparticules et nanocomposite de la Goethite

L'analyse DRX du nanocomposite MGO a été réalisée sur un diffractomètre à rayons X en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanopoudres de Goethite, de montmorillonite et de MGO sont illustrés dans la **figure III.10**. Les spectres présentent des pics de diffraction qui peuvent être facilement indexés aux structures de la Goethite et de la montmorillonite selon les données reportées sur les cartes JCPDS 03-0249 et JCPDS 13-0135 respectivement. Le profil et l'intensité des pics permettent de déduire que les échantillons ont une bonne cristallinité. Les tailles des cristallites de goethite et de montmorillonite sont estimées à l'aide de la formule de Debye-Scherrer [12]. $t = \lambda / \epsilon \cos \theta$

Les tailles sont calculées pour les pics les plus intenses. Ils sont nanométriques et se situent dans la plage allant de 10,59 à 37,67 nm pour la Goethite et de 10,70 à 41,71 nm pour la montmorillonite.

La **figure III.10 c** représente le schéma de diffraction DRX ; certains pics du spectre peuvent être attribués simultanément aux deux structures de Goethite et de montmorillonite. Cependant, nous pouvons noter la présence d'autres pics qui ne peuvent être attribués ni au GO, ni au MMT. Ce résultat confirme la formation de nanocomposite de MGO. Les tailles de cristallites du nanocomposite sont également nanométriques (02,74 à 45,79 nm).

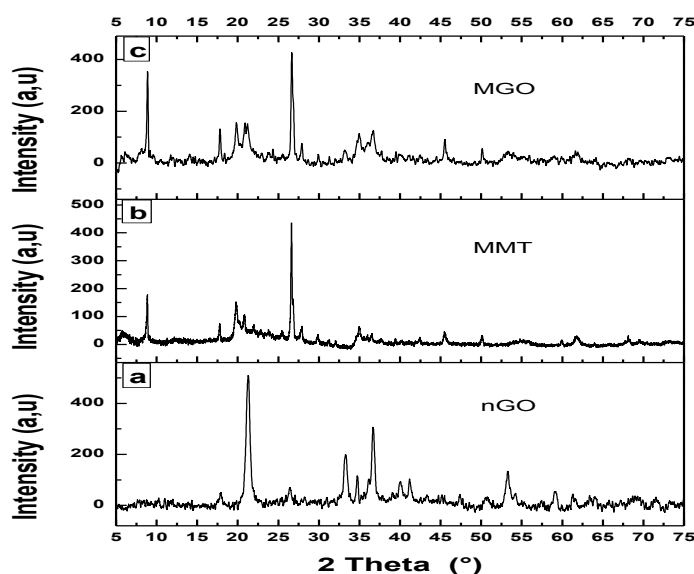
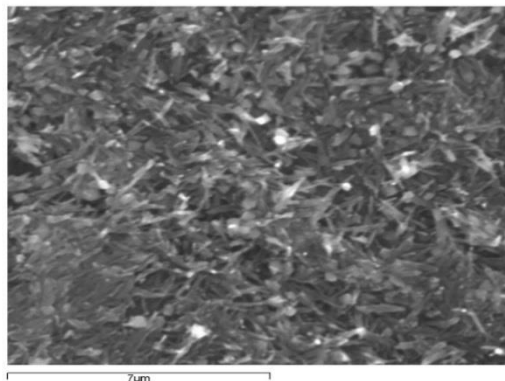


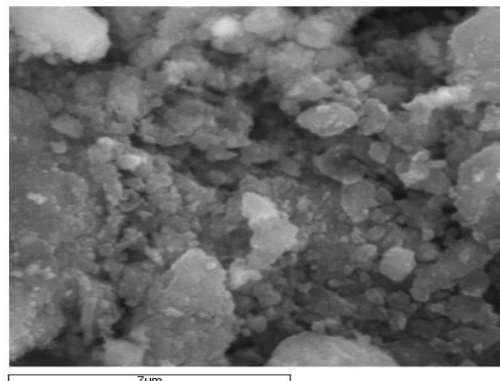
Figure III.10 : Spectre de diffraction des rayons X de (a) nGO, (b) MMT et (c) MGO

Les images SEM et TEM pour la nGO et la MGO sont représentées dans la **figure III.11**, laquelle montre respectivement des images SEM et TEM de la phase goethite, constituées de grains présentant des morphologies de tiges à section irrégulière et de diamètre différent **figure (III.11 a- III.11 c)**. La longueur des tiges atteint pour certains grains 500 nm. Cependant, les **figures (III.11 b à III.11 d)** montrent respectivement des images SEM et TEM de nanocomposite MGO. Les échantillons présentent un aspect poreux avec des particules de différentes tailles et sans morphologie claire.

(a)



(b)



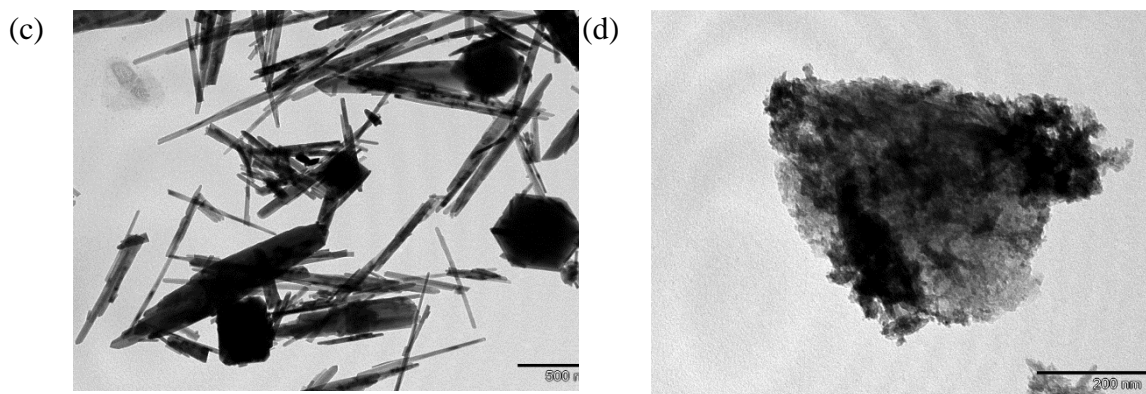


Figure III.11. Images SEM et TEM de nGO (a, c), MGO (b, d)

Les surfaces ont été calculées selon la méthode BET et le résultat montre que l'immobilisation de nanoparticules de nGO sur la surface du MMT a entraîné une augmentation de la surface spécifique de la nGO de 17,99 à 183,40 m²/g.

La spectroscopie par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique analytique utilisée pour l'analyse d'éléments ou la caractérisation chimique d'un échantillon. Les résultats de l'analyse EDX du nGO montrent l'existence du fer et l'oxygène seulement.

Pour MGO, l'analyse la coexistence des éléments O, Si, Fe, Al, S, Cl, Mg, K et Co dans la structure du MGO. (**Tableau III.5**).

Tableau III.5 Analyse quantitative par EDX des échantillons MGO et nGO

MGO		nGO	
Elément	masse%	Elément	masse%
O	48.14	O	49,40
Si	22.44	Fe	50,60
Fe	20.49		
Al	4.41		
S	1.32		
Cl	1.55		
Mg	0.90		
K	0.38		
Co	0.37		

La **figure III.12** présente le spectre d'absorption optique du nanocomposite de MGO, qui a été enregistré dans la plage UV-visible de 200 à 800 nm. Dans le domaine 600 à 800 nm, l'absorption est très faible, en dessous, l'absorption augmente considérablement et atteint le maximum à $\lambda = 365$ nm. Le spectre présente un front d'absorption avec une coupe de longueur d'onde $\lambda = 565$ nm. Le gap optique a été calculé en utilisant la relation $E_g = 1240 / \lambda$ [13] et a été trouvé égale à $E_g = 2,19$ eV.

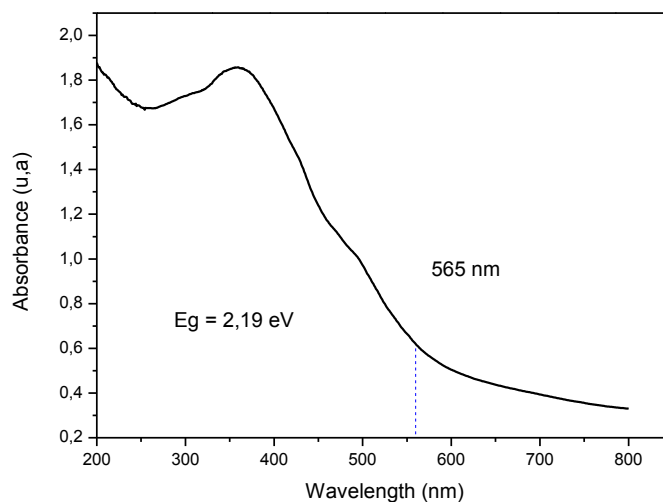


Figure III.12 Spectre absorption UV-Visible de MGO

La **figure III.13** illustre le point de charge nulle de MGO, déterminé de la même manière que la GO, la valeur trouvée est 3,9. Ceci montre des différences appréciable en passant de la forme particulière à nanocomposite.

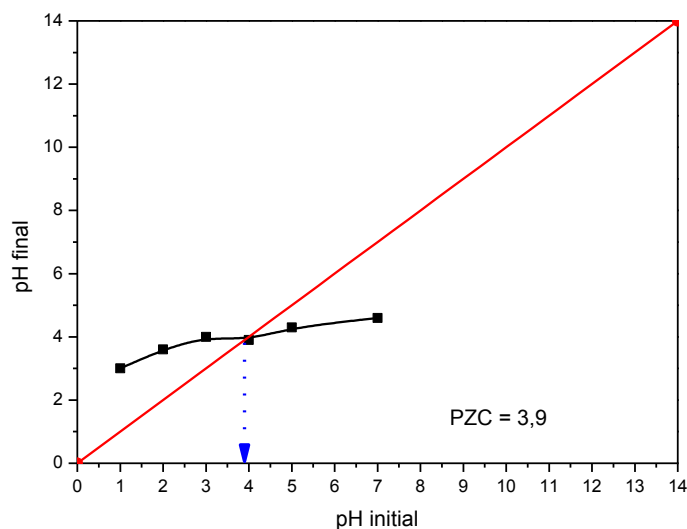


Figure III.13 Détermination du point de charge nulle de la MGO [11]

III.1.3 Comportement des semi-conducteurs en suspensions en solution aqueuse

III.1.3.1 La Goethite

Les données thermodynamiques disponibles indiquent que les oxydes Fe(III) ont généralement une solubilité extrêmement faible. Dans l'eau pure, à pH proche de la neutralité, la solubilité de la Goethite est de l'ordre de 10^{-12} M. Dans les sols où la valeur du pH est comprise entre 6 et 9, elle est très faible étant donné qu'elle varie entre $10^{-10,9}$ et $10^{-5,9}$ M [14].

Nous avons suivi l'évolution de la Goethite (1g/L) en maintenant la solution sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant une semaine et le pH naturel était de 7,5. Une filtration de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un filtre millipore 0,45 μm , après chaque prélèvement. Le spectre d'une solution aqueuse contenant de la Goethite (1g/L) en suspension maintenu sous agitation ne présente aucune absorbance appréciable (**figure III.14**).

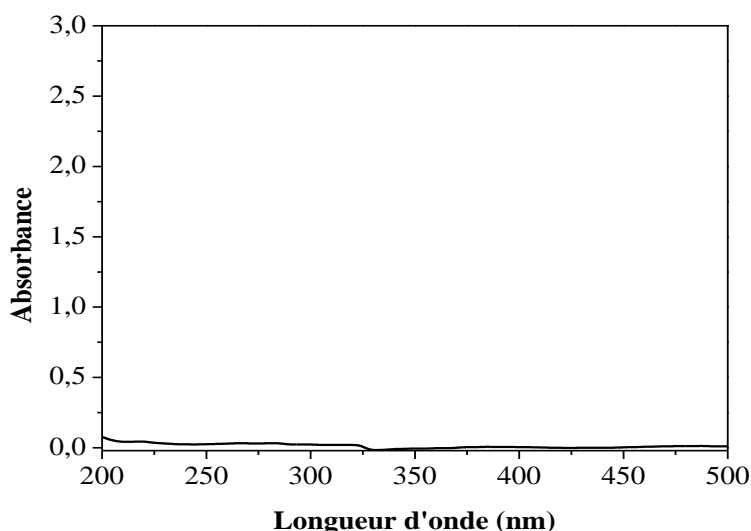


Figure III.14 Spectre UV-Visible d'une solution de Goethite 1g/L à pH libre et à température ambiante.

Stabilité de la Goethite en fonction du pH du milieu

L'évolution thermique (à l'obscurité) de la Goethite (1g/L) en solution aqueuse a été suivie en maintenant la solution sous agitation pendant une semaine à température ambiante (20°C) et à différents pH. Dans chaque expérience, une filtration de l'échantillon a été réalisée, à l'aide d'un filtre millipore 0,45 μm , après chaque prélèvement.

Pour mettre en évidence l'implication du pH dans la dissolution de la Goethite, nous avons travaillé en milieu acide (pH=3) en ajustant le milieu aux valeurs désirées avec HClO₄. Il ressort à travers les spectres présentant l'évolution de la solution au cours du temps qu'une petite modification à pH acide est apparue au fur et à mesure que la solution vieillit (**figure. III.15**). Ceci pourrait être attribué à une dissolution de la Goethite en milieu acide. Comme on a pu le

voir dans la partie bibliographique, la dissolution de la Goethite dans ce cas peut se produire par protonation causée par l'acidité du milieu. La faible augmentation observée sur le spectre est attribuée aux espèces de Fe(III) dissous qui absorbent dans ce domaine.

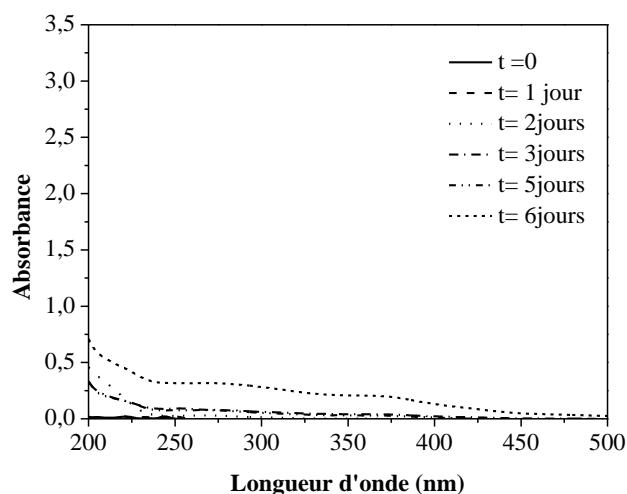
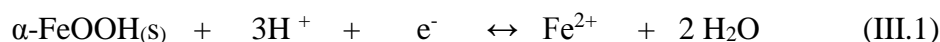


Figure III.15 Evolution spectrale d'une eau contenant de la Goethite (1g/L, pH=3) en suspension à maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine

Dosage du Fe (II)

Les ions ferreux sont produits de la dissolution réductrice de Goethite montrée comme ci-dessous [15].



Pour mettre en évidence la présence des ions ferreux dans la solution, nous l'avons dosé par complexométrie à l'orthophénanthroline à différents temps de vieillissement de la solution. Les valeurs trouvées sont faibles **figure III.16**. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par **Mameri et al** [16].

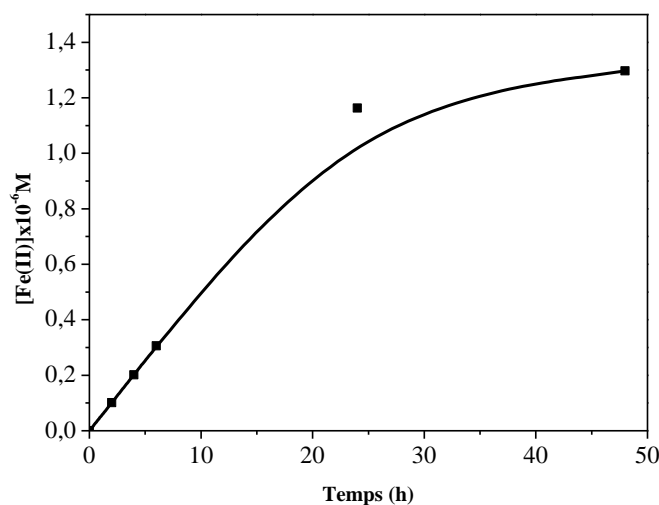


Figure III.16 Formation du Fe(II) lors de l'évolution thermique d'une eau contenant de la Goethite en suspension 1g/L à pH=3

III.1.3.2 Nanocomposite (MGO)

Les spectres UV-visible d'une solution contenant 1 g/L de MGO agitée à l'obscurité et à 20°C pendant 7 jours sont représentés sur la **figure III.17**. Le pH naturel de la solution est de 5,3. Les résultats montrent que le semi-conducteur est stable à pH naturel pendant les six premiers jours. Au 7^{ème} jour, un changement de l'allure du spectre UV-visible est observé, traduit par une dissolution de MGO. En effet, l'oxyde de fer se dissout lentement sur une gamme de pH allant de 4 à 10, la concentration de Fe(II) mesurée au cours de l'expérience est $<10^{-6}$ M.

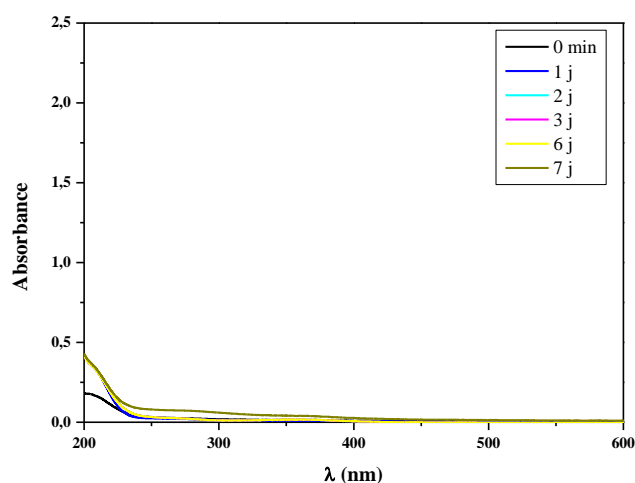


Figure III.17 Spectre UV-Visible d'une solution de MGO 1g/L à pH libre et à température ambiante

➤ Stabilité de MGO en milieu acide

Pour observer l'effet du pH du milieu sur le MGO, une solution contenant 1 g/L de MGO a été suivie pendant 7 jours à l'obscurité, sous agitation, à 20 °C et à pH = 3,1.

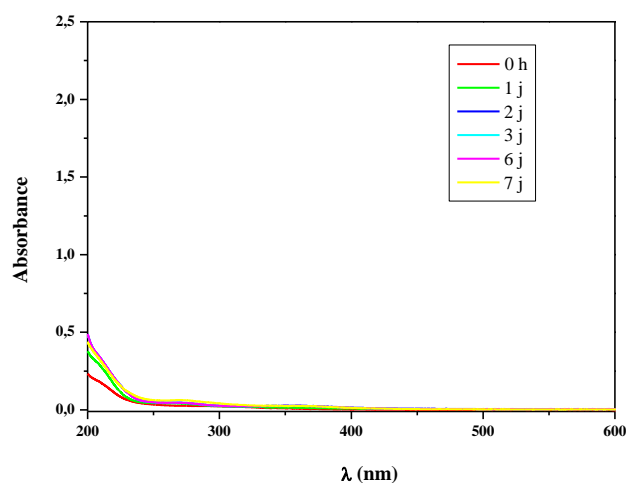


Figure III.18 Evolution spectrale d'une eau contenant de la MGO (1 g/L, pH = 3,1) en suspension à maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine

La **figure III.18** montre une évolution des spectres UV-visible en fonction du temps d'agitation. Ces résultats pourraient être interprétés par une dissolution plus rapide de MGO comparée aux résultats trouvés à pH libre.

Le Fe(II) dissout au cours de l'expérience a été mesuré. Les résultats montrent la présence d'un taux de Fe(II) dans le milieu de l'ordre de $1,83 \times 10^{-5}$ M (**figure III.19**).

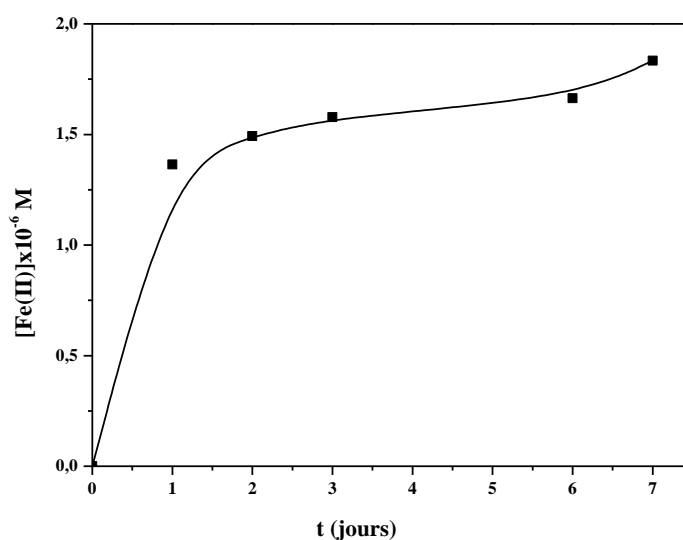


Figure III.19 Formation du Fe(II) lors de l'évolution thermique d'une eau contenant de la MGO en suspension 1g/L à pH =3,1

III.1.4 Présentation de Produit pharmaceutique

III.1.4.1 Propriétés spectrales

➤ Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du NPX (10^{-5} M) montre l'existence de 3 bandes localisées à 230, 270 et 330 nm.

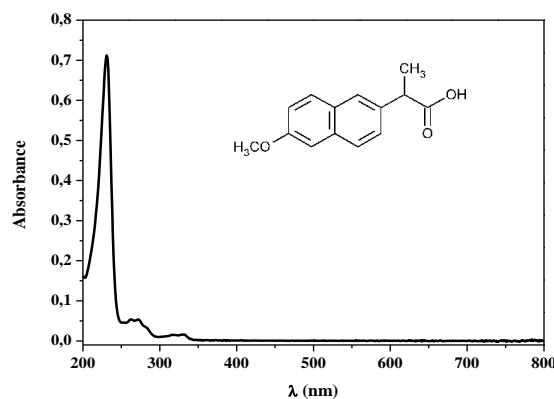


Figure III.20 Spectre d'absorption UV-visible du NPX en solution aqueuse (10^{-5} M, pH = 4,5)

Les spectres UV-Visible de la solution ont été enregistrés à pH libre = 4,5, à pH acide (3) et pH alcalin (8) (**figure III.21**). Aucun changement n'a été observé avec la variation du pH, tant sur la couleur que sur les positions des bandes. Il n'y a donc pas de changement des valeurs de coefficient d'absorption.

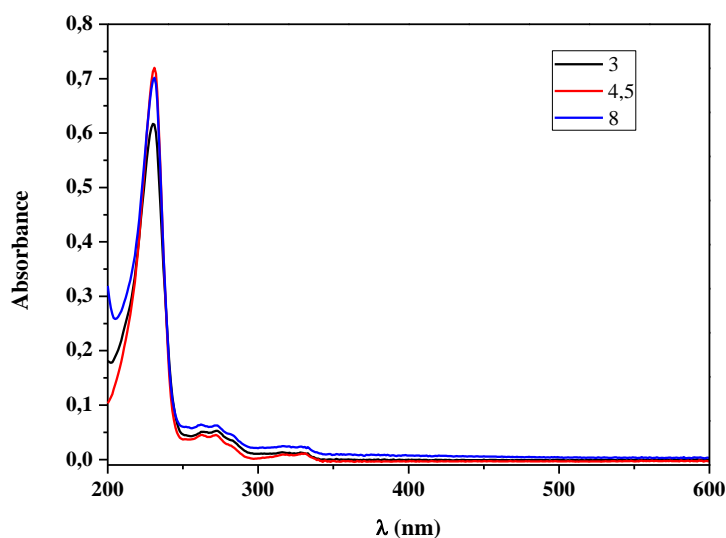


Figure III.21 Spectre UV-visible du $[\text{NPX}] = 10^{-5}\text{M}$ à différents pH

Un étalonnage de NPX a été réalisé en traçant l'absorbance en fonction des différentes concentrations connues. A partir de la **figure III.22** le coefficient d'absorption molaire ϵ est déduit et égal à $66515 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

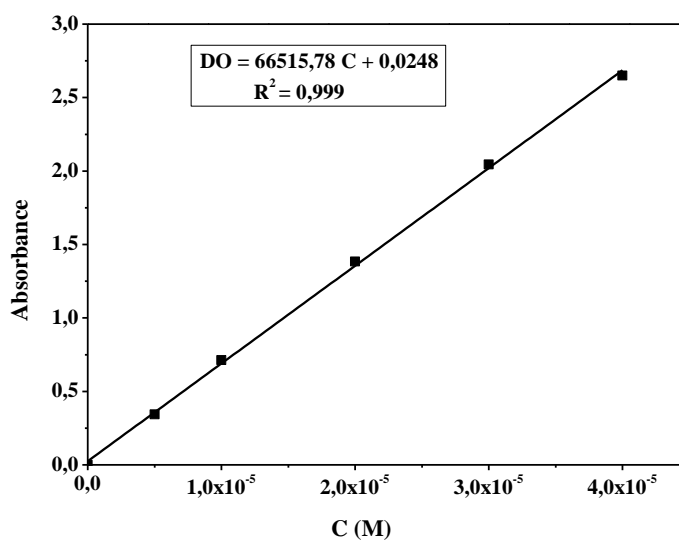


Figure III.22 : courbe d'étalonnage du NPX

➤ La stabilité du Naproxène

Nous avons suivi à l'obscurité et à température ambiante l'évolution d'une solution aqueuse du NPX par spectrophotométrie UV-visible pendant une semaine (**figure III.23**). Le composé étudié est stable pendant la période d'étude.

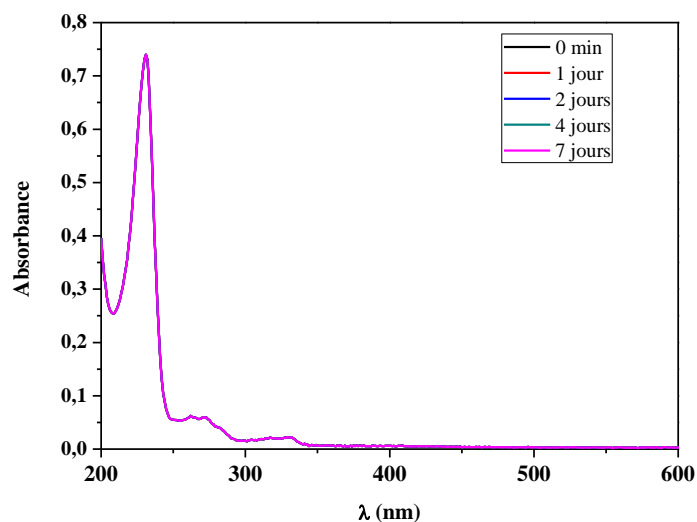


Figure III.23 Evolution spectrale d'une solution du NPX (10^{-5} M, pH = 4,5) pendant une semaine

III.1.4.2 Chromatogramme HPLC

L'analyse du substrat par chromatographie liquide a été réalisée en fixant les conditions d'élutions propre au substrat. Le Naproxène se caractérise par un seul pic à un temps de 9,1 minutes (**figure III.24**).

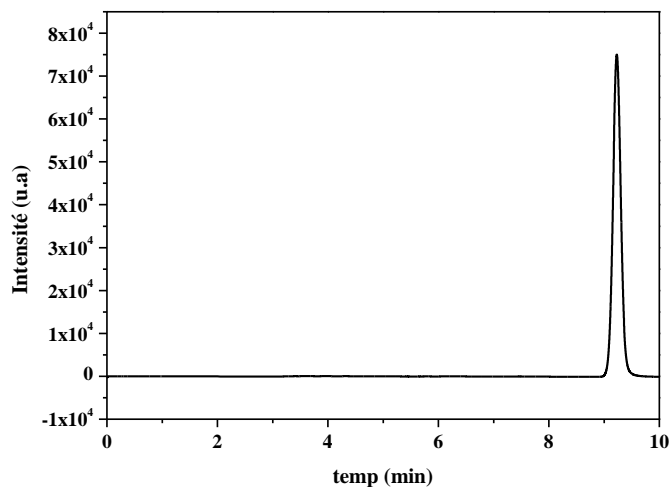


Figure III. 24 Chromatogramme d'une solution du NPX, 10^{-5} M (à pH libre et à température ambiante ; $\lambda = 230$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique).

Conclusion

Trois semi-conducteurs ont été synthétisés au laboratoire et ont été caractérisés par différentes méthodes spectrales (IR, DRX, MEB /EDX, FRX, BET, SRD, ...). Les résultats obtenus ont bien confirmé leurs structures. Dans une première étape, les différentes propriétés physico-chimiques de ces semiconducteurs ont été présentées. L'étude de la stabilité a montré que les semiconducteurs en solution aqueuse sont stables à pH naturel, alors qu'une faible dissolution a été observée à pH = 3.

Dans une seconde étape, le Naproxène a été caractérisé en solution aqueuse par différentes méthodes analytiques (spectrophotométrie UV-Visible, HPLC). L'étude de la stabilité a montré que le substrat en solution aqueuse présente une parfaite stabilité dans nos conditions expérimentales.

Références

- [1] Kustova, G. N., Burgina, E. B., Sadykov, V. A., & Poryvaev, S. G. (1992). Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18(6), 379-382.
- [2] Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M. A., & Gil, A. (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water research*, 43(5), 1313-1322.
- [3] Huang, W. (2012). Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [4] Wu, H., Dou, X., Deng, D., Guan, Y., Zhang, L., & He, G. (2012). Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental technology*, 33(14), 1545-1552.
- [5] Norrish, K., Chappell, B. W., & Zussman, J. (1977). *Physical methods in determinative mineralogy*. Chapter, 4, 194.
- [6] Zhang, T., & Ma, J. (2008). Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279(1), 82-89.
- [7] Kandori, K., Fukuoka, M., & Ishikawa, T. (1991). Effects of citrate ions on the formation of ferric oxide hydroxide particles. *Journal of materials science*, 26(12), 3313-3319.
- [8] Guskos, N., Papadopoulos, G. J., Likodimos, V., Patapis, S., Yarmis, D., Przepiera, A., & Aidinis, K. (2002). Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. *Materials Research Bulletin*, 37(6), 1051-1061.
- [9] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637.
- [10] Atkinson, R. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(3), 550-558.

- [11] Sontheimer, H., Crittenden, J. C., & Summers, R. S. (1988). Activated carbon for water treatment. American Water Works Association.
- [12] Cullity, B. D. (1959). Elements of X-ray diffraction (Massachusetts, London).
- [13] Mageshwari, K., & Sathyamoorthy, R. (2013). Flower-shaped CuO nanostructures: synthesis, characterization and antimicrobial activity. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(10), 909-914.
- [14] Schwertmann, U. (1991). Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and soil*, 130(1-2), 1-25.
- [15] Lu, M. C. (2000). Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, 40(2), 125-130.
- [16] Mameri, Y., Belattar, S., Serraghni, N., Debbache, N., & Sehili, T. Photo-oxidation of Octylbenzene Sulfonate at Goethite/H₂O Interface under Artificial and a Natural Light.(April 2012).

III.2 Photocatalyse en présence de Goethite (GO)

L'objectif de ce chapitre a porté essentiellement sur le comportement photochimique d'un produit pharmaceutique (NPX) en solution aqueuse en présence d'oxyde de Fer(III) utilisé comme un catalyseur. Une étape préliminaire a concerné l'étude des mélanges NPX-GO en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante afin de mettre en évidence la présence d'une réaction de nature physique comme l'adsorption ou chimique comme la complexation ou l'oxydoréduction qui sont assez fréquentes dans ce type de mélange [1-3]. Sous irradiation lumineuse, le premier système entrepris a concerné NPX-GO-UV appelé également système simple. Le suivi de l'évolution du mélange a été réalisé par UV-Vis et la quantification de la disparition du substrat a été accomplie par HPLC. Par ailleurs la formation du Fe(II) issu de la réaction de réduction du Fe(III) a été également examinée. L'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation tels que le pH initial, la concentration des substrats dans le milieu ont été évaluées.

La compréhension du mécanisme de dégradation photocatalytique s'est avéré d'une grande importance vue qu'elle apporte un éclaircissement sur la voie majoritaire par laquelle le processus évolue et donne par voie de conséquence une idée sur les intermédiaires formés dont l'effet reste non négligeable dans l'environnement.

Dans une première partie, la Goethite sous forme particulaire a été utilisée comme photocatalyseur qui sera comparée dans la suite de cette étude à la forme nanoparticulaire en optimisant, dans chaque cas, les conditions expérimentales de ce processus.

Nous nous sommes intéressés aux procédés photocatalytiques mettant en jeu les systèmes : GO-H₂O₂-UV et GO-Acide Carboxyliques-UV afin de voir l'efficacité de ces systèmes sur la dégradation du NPX. Ce système combiné apporte une activité à la réaction observée dans le système précédent par l'implication de la réaction Fenton et photo-like-Fenton qui sont connus comme des sources de production de radicaux hydroxyle. L'effet de quelques paramètres a été similairement étudié. La formation des $\cdot\text{OH}$ a été quantifiée dans le système combiné. Enfin pour confirmer l'élimination totale du produit, le suivi de la minéralisation a été réalisé par le biais de la DCO.

III.2.1 Étude du mélange NPX-GO en absence de lumière

Rappelons qu'au cours de cette étude, nous avons utilisé une concentration du substrat constante (10^{-5}M), qui est plus élevée dans les effluents courants, mais facilite beaucoup l'analyse et le suivi du NPX lors de la réaction que ce soit en absence ou en présence de la lumière.

✓ Etude par spectrophotométrie

Nous avons suivi l'évolution du spectre UV-Visible du NPX en solution aqueuse en présence d'une suspension de GO (1g/L) à l'obscurité et à température ambiante en milieu acide pH = 3, pendant 4 h vu que les échelles temps sont comparables avec celles utilisées dans les réactions photochimiques.

Le spectre UV-Visible montre une modification considérable quand le mélange vieillit. En effet, une diminution importante est observée sur la bande caractéristique du NPX située à 230 nm comme le montre la **figure III.25**. Outre cela, la présence des points isobestiques à 246 et 215 nm reflète une transformation des constituants du mélange.

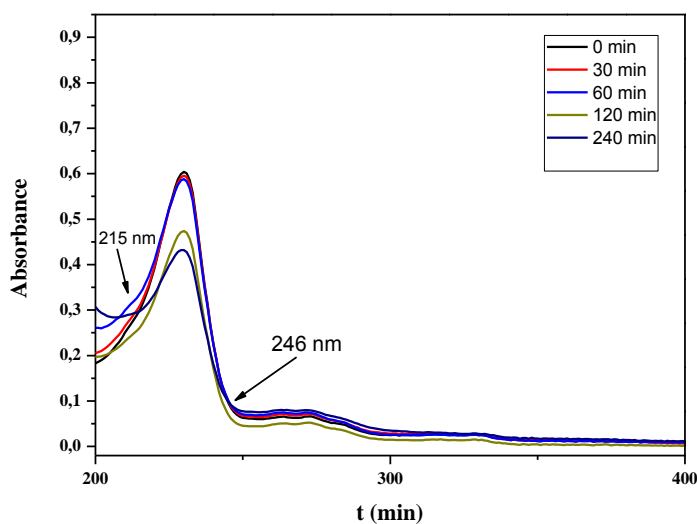


Figure III.25 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange NPX-GO ($10^{-5}M$; 1 g/L ; pH=3) à l'obscurité

✓ Quantification de la disparition du substrat

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, la disparition du NPX lors du vieillissement de cette solution, dans les mêmes conditions, a été suivie par HPLC. Les résultats obtenus confirment ceux obtenus par spectrophotométrie. En effet, 33 % de NPX disparaît au bout de 6 heures (**figure III.26**).

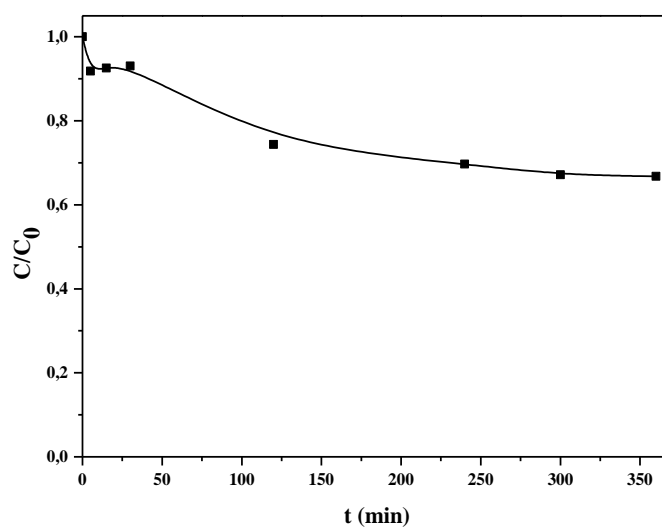


Figure III.26 Disparition de NPX dans le mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L à pH = 3) lors de la réaction thermique

✓ **Formation du Fe (II)**

Le fer ferreux qui se forme éventuellement de la dissolution de la Goethite peut être suivi par dosage à l'orthophénanthroline dans le mélange NPX-GO (10^{-5} M, 1 g/L à pH = 3).

Comme nous pouvons le voir sur la **figure III.27**, la formation du Fe(II) est caractérisée par deux étapes : une étape de formation progressive du Fe(II) jusqu'à atteindre un maximum où la concentration a atteint $4,23 \mu\text{M}$. Une seconde étape dans laquelle la concentration en Fe(II) diminue à cause de la ré-oxydation du Fe(II) en Fe(III) en solution aqueuse.

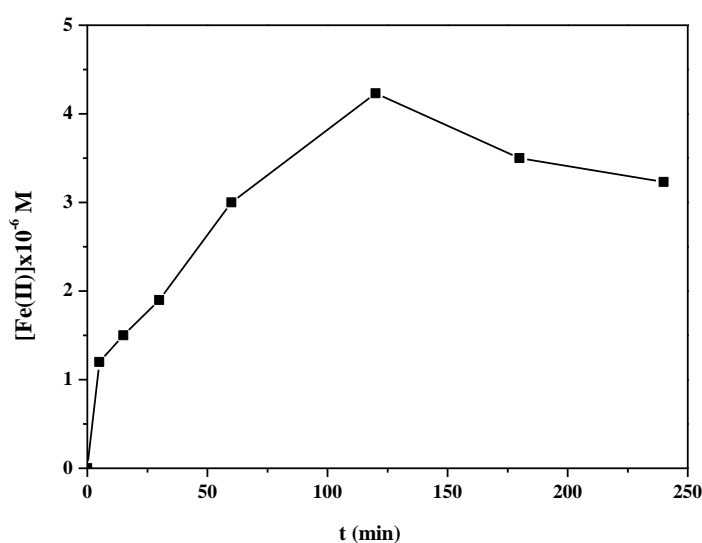


Figure III.27 Formation du Fe (II) lors de l'évolution thermique du mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L à pH = 3)

✓ **Etude analytique**

L'examen du chromatogramme représenté sur la **figure III.28** révèle l'apparition de pics mal séparés qui sortent à des temps de rétentions entre 2 et 4 minutes. Ce résultat suggère que ces intermédiaires sont plus polaires que le produit de départ.

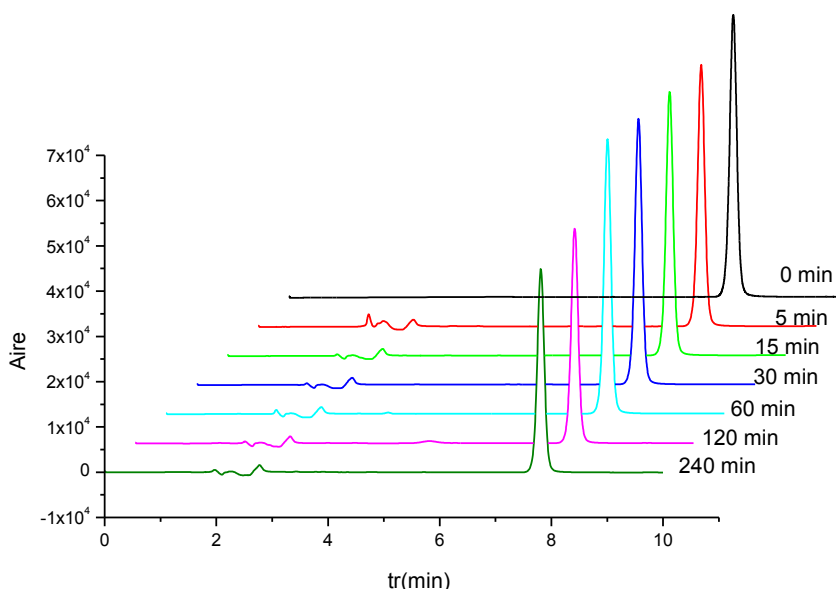


Figure III.28 Chromatogrammes enregistrés lors de la réaction thermique du mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L à pH = 3 ; $\lambda = 230$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique)

Pour expliquer ce résultat, la nature du substrat a été impliquée étant donné que la présence de ces sous-produits a été attribuée à une réaction entre le NPX et la Goethite. La fonction carboxylique est la plus privilégiée dans ce genre d'interaction car il est amplement mentionné dans la bibliographie que ces acides peuvent former des complexes de surface avec la Goethite et un transfert de charge peut avoir lieu ayant comme conséquence une oxydation du ligand et à une réduction du métal (Fe(III) en Fe(II)) (**figure III.29**) [4]. Ce phénomène a été également observé par Y. Mameri et al [5], dans la dégradation de l'aspirine par la Goethite en absence de la lumière.

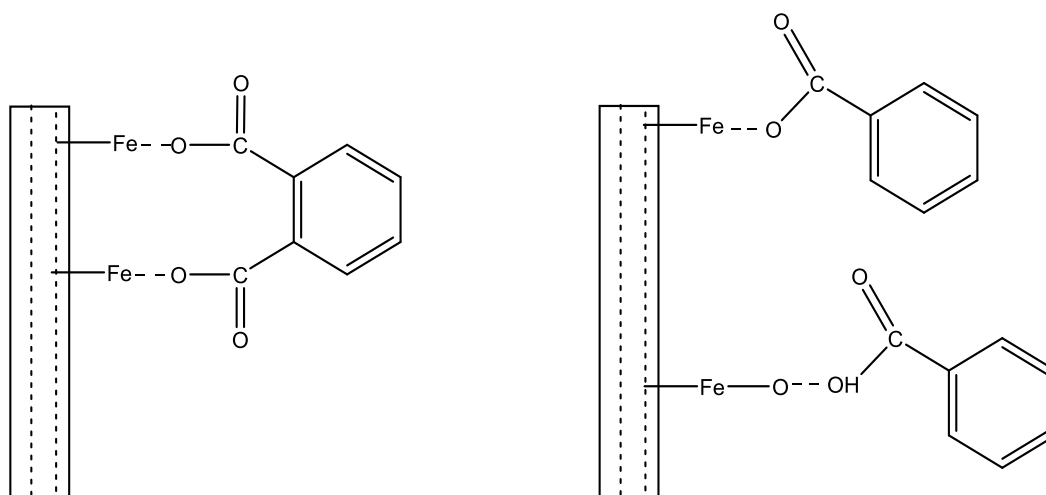


Figure III.29 Structures possibles des complexes de surface acides organiques-Fe(III) sur la Goethite [4]

Influence du pH

Le pH de la solution est l'un des paramètres le plus important qui influe sur le comportement du mélange en termes d'interaction par son influence sur la charge de la GO ainsi que sur la molécule. En effet, pour mettre en évidence son effet, les mélanges NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3 et pH = 6) ont été suivis à différents temps de vieillissement par HPLC. D'après la **figure III.30** on constate que la réaction est quasi nulle à pH = 6,3.

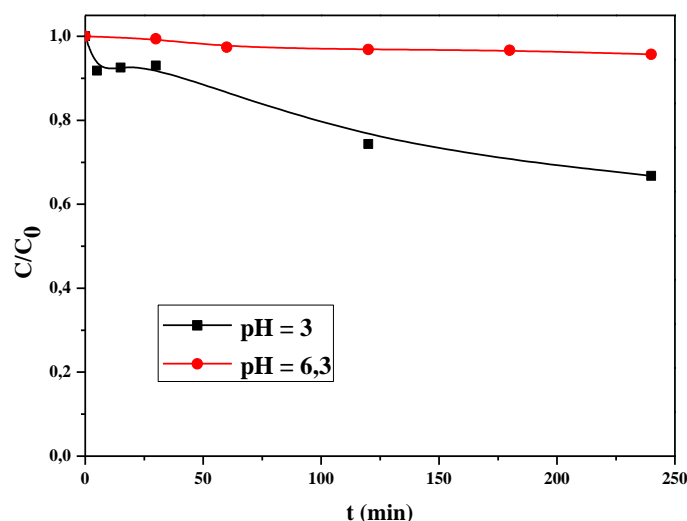


Figure III.30 Disparition de NPX dans le mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L) lors de la réaction thermique à pH = 3 et 6,3

Cette différence est attribuable exclusivement à la molécule NPX puisque dans cet intervalle de pH la GO n'a pas changé de charge sachant que son pzc est 8,3. Comme le pKa du NPX est de 4,15 le NPX est sous sa forme moléculaire à pH < 4,5 la fonction carboxylique ne s'adsorbe

pas qu'à pH acide. Par ailleurs, le dosage du Fe(II) montre une concentration inférieure à la limite de détection.

III.2.2 Etude du mélange NPX-GO en présence de lumière

L'irradiation du mélange est réalisée à l'aide d'une lampe monochromatique émettant à $\lambda_{\max} = 365$ nm. Cette lampe a été choisie dans le but de travailler à des longueurs d'onde plus proches de celles du spectre solaire qui dans la suite sera vérifiée dans des conditions environnementales.

Un mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3) a été soumis directement à une irradiation à 365 nm où la contribution du phénomène thermique est la plus faible possible. Ceci est réalisé par l'exposition du mélange à la lumière immédiatement après mélange.

✓ Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Le suivi du Un mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3) par spectrophotométrie montre évolution marquée par une faible diminution du maximum d'absorption situé à 230 nm dévoilant une dégradation du substrat. Outre cela, la présence du point isobestique à 246 nm reflète une transformation des constituants du mélange (**figure III.31**).

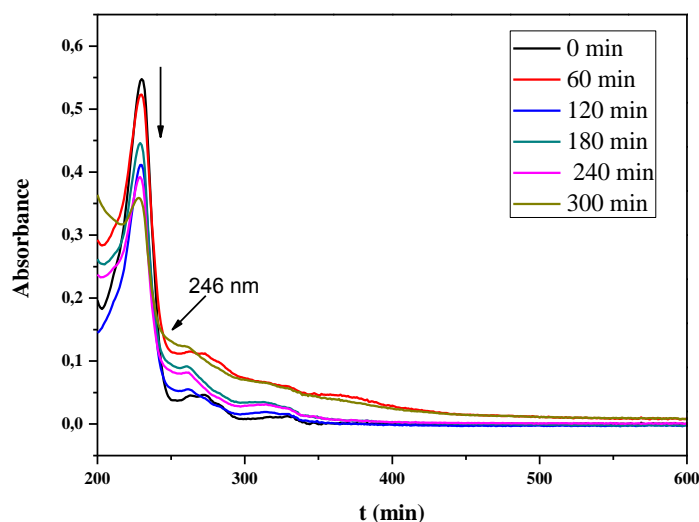


Figure III.31 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH=3) lors d'irradiation à 365 nm

✓ Etude cinétique

La quantification de la disparition du substrat dans le mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 3) a été réalisée par HPLC. En effet, l'évolution de la concentration de NPX en fonction du temps d'irradiation reportée sur la **figure III.32** montre une cinétique plus rapide sous

irradiation. L'élimination du NPX est régie par deux processus concomitants qui aboutissent à 88% de dégradation au bout de 6 heures d'irradiation.

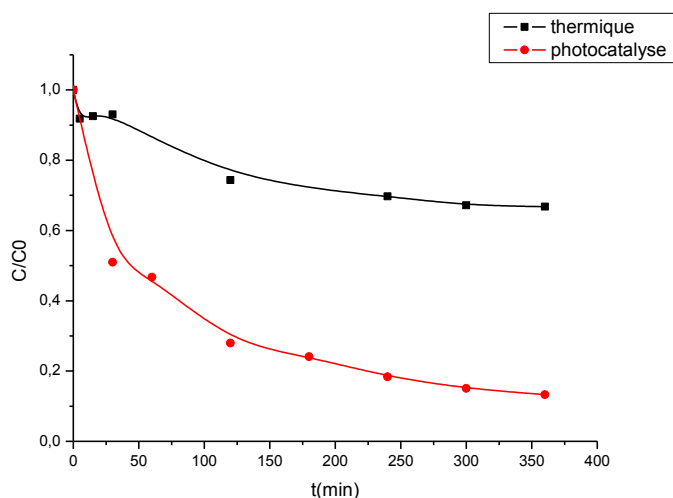
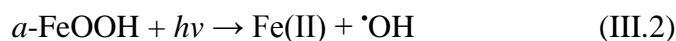


Figure III.32 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm et thermique du mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3)

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les oxydes de fer subissent un processus de photo-oxydoréduction sous irradiation lumineuse, conduisant à la dissolution réductrice du fer et la formation des radicaux hydroxyle selon l'équation (Eq III.2).



Le fer ferreux qui se forme à partir de cette réaction peut être suivi par dosage à l'orthophénanthroline. Comme nous pouvons le voir sur la **Figure III.33**, la formation du Fe(II) est caractérisée par deux étapes : une étape de formation progressive de Fe(II) jusqu'à atteindre un maximum où la concentration égale à $1,7 \times 10^{-5}$ M. une seconde étape dans laquelle la concentration en Fe(II) diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la ré-oxydation du Fe(II) en Fe(III).

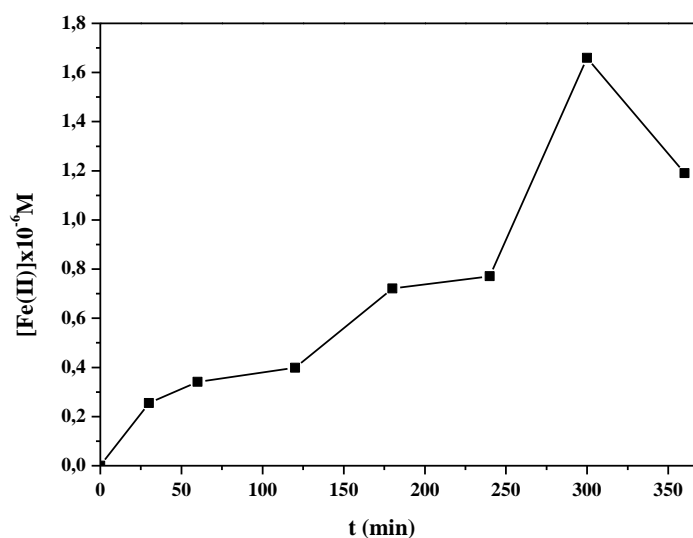


Figure III.33 Formation du Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX-GO (10^{-5} M; 1g/L; pH = 3)

✓ Etude analytique

L'examen du chromatogramme représenté sur la **figure III.34** révèle que le pic caractéristique du NPX qui sort à un temps de rétention 7,8 minutes diminue au cours de l'irradiation. Par ailleurs, les intermédiaires réactionnels formés expliquent l'apparition de nouveaux pics qui sortent à des temps de rétentions entre 3 et 6 minutes sont plus polaires que le produit de départ et lors de l'irradiation ces intermédiaires évoluent à leurs tours ayant pour conséquence la minéralisation du substrat.

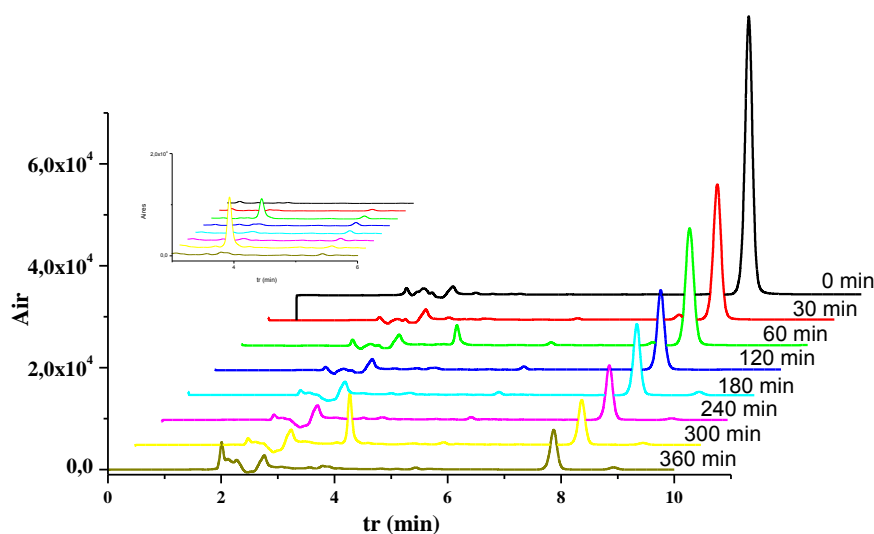


Figure III.34 Chromatogrammes enregistrés lors de la réaction à 365 nm du mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L à pH = 3 ; $\lambda = 230$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique)

➤ Contribution du processus thermique au cours de la réaction photochimique

Pour vérifier la contribution du processus thermique au cours de l'élimination du NPX par voie photochimique et élucider le lien entre ces deux processus sur le cours de l'élimination, nous avons irradié le mélange pendant 30 minutes puis nous avons laissé la réaction évoluer à l'obscurité et à température ambiante. Le suivi du NPX dans le mélange par HPLC montre que la réaction évolue à l'obscurité avec une cinétique plus rapide que celle observée en thermique. Ceci nous mène donc à conclure que les deux phénomènes sont concomitants et contribuent ensemble à l'élimination du substrat (**figure III.35**).

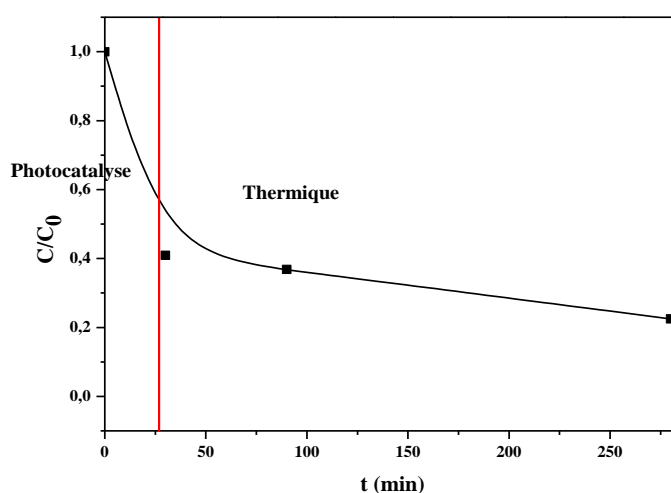


Figure III.35 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm du système NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 3), pendant 30 minutes puis à l'obscurité

III.2.2.1 Etude paramétrique

✓ Influence du pH

Le pH est un paramètre qui peut influencer le processus photochimique par modification de la charge de la surface du photocatalyseur d'une part et d'autre part peut modifier la structure de la molécule étudiée (forme anionique et forme moléculaire). Afin de mettre en évidence l'effet de ce facteur sur le processus photochimique, une solution contenant un mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L) a été irradiée à 365 nm, le pH a été ajusté à l'aide d'une solution concentrée de HClO_4 .

Le spectre UV-Visible montre une légère diminution dans la bande caractéristique, avec la présence du point isobestiques situé à 248 nm (**figure III.36**).

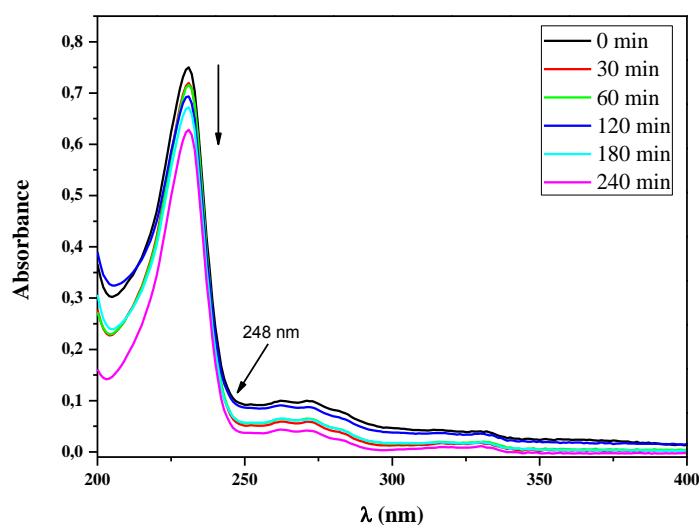


Figure III.36 Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange NPX-GO (10^{-5}M ; 1 g/L ; pH libre 6,1) lors d'irradiation à 365 nm

L'étude par spectroscopie UV-Visible a été complétée par une étude analytique. En effet, la disparition du NPX lors de l'irradiation de cette solution, dans les mêmes conditions, a été suivie par HPLC. Les résultats obtenus confirment ceux obtenus par spectrophotométrie. En effet une régression de la cinétique de la réaction a été observée et le pourcentage d'élimination est réduit à 13,8% au bout de 6 heures (**figure III.37**).

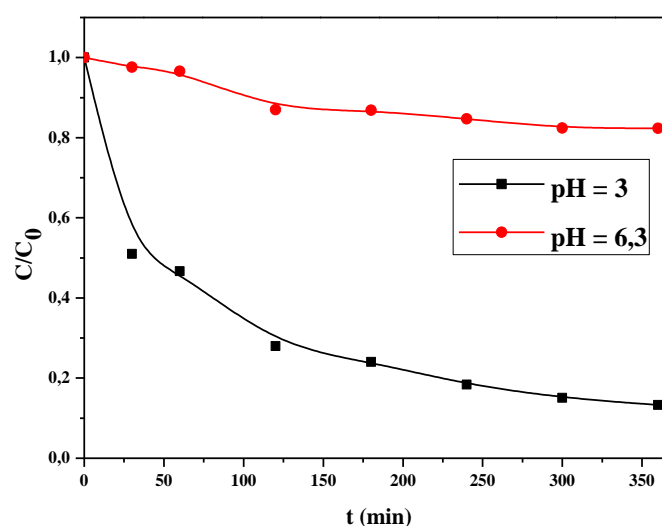


Figure III.37 Disparition du NPX lors l'irradiation du mélange NPX-GO (10^{-5}M ; 1g/L) à 365 nm à différents pH

A travers ces résultats, il ressort que les processus thermiques et photochimiques sont étroitement liés et dépendent fortement du pH.

Le Fe(II) provenant de la photoréduction de la Goethite a été également suivi par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline. Les concentrations du Fe(II) lors de la réaction restent inférieures à la limite de détection. Ceci montre l'absence de toute réaction de dissolution de la GO dans le processus photochimique à pH neutre.

✓ Influence de la concentration de la Goethite

La concentration de la GO est aussi un paramètre à optimiser en phase hétérogène. La cinétique de la photodégradation du NPX (10^{-5} M ; pH = 3) a été étudiée en variant la concentration de la GO de 0,5 à 1,5 g/L. Les résultats expérimentaux reportés sur la (**figure III.38**) montrent que l'augmentation de la concentration de la GO de 0,5 à 1 g/L entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation. Toutefois une dose de 1,5 g/L a régressé la vitesse de dégradation.

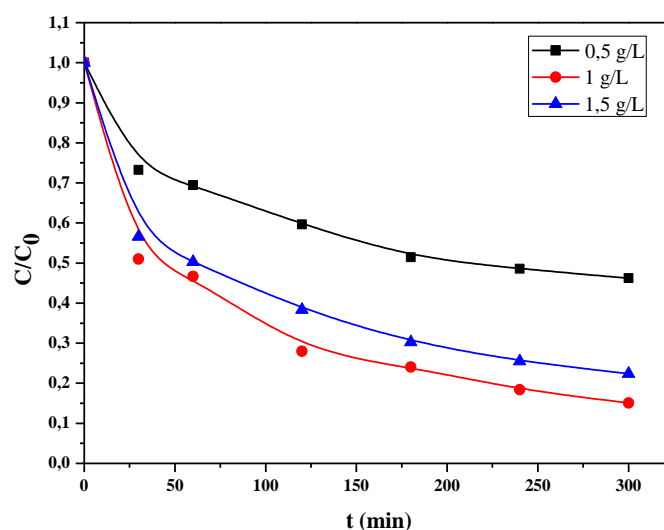


Figure III.38 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 0,5-1,5 g/L à pH = 3)

Cette observation, peut s'expliquer par le fait qu'à forte concentration, la masse du catalyseur peut favoriser l'agrégation des particules ce qui diminue la surface spécifique. De plus les particules de la GO gênent la diffusion de la lumière. Ces différents résultats nous ont amené à utiliser une suspension de 1 g/L de GO pour l'étude de la transformation photocatalytique du NPX.

✓ Influence de la concentration du NPX

L'influence de la concentration du NPX sur la cinétique de la photodégradation a été étudiée à pH = 3, pour une concentration initiale de la GO de 1g/L en utilisant différentes concentrations du NPX (10^{-5} M et 2×10^{-5} M).

L'étude de la disparition du NPX révèle que les cinétiques ont des allures similaires avec une cadence plus rapide pour la concentration la plus faible en substrat (**figure III.39**).

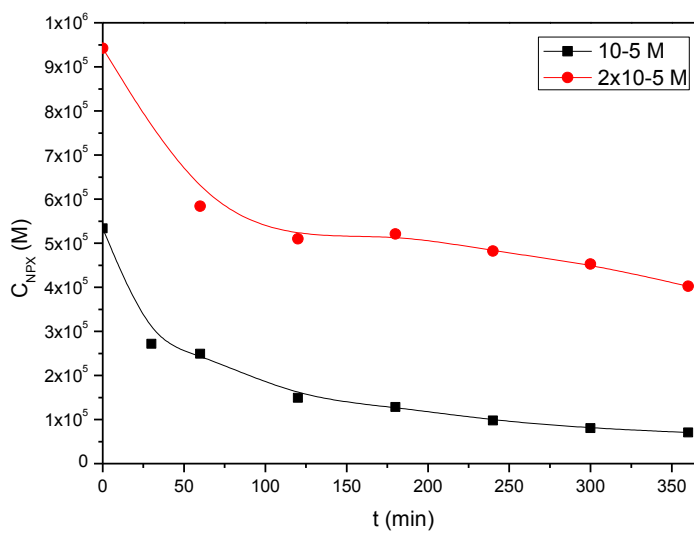


Figure III.39 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX-GO (10^{-5} – 2×10^{-5} M ; 1 g/L à pH = 3)

Ces résultats s'expliquent simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour la dégradation est naturellement plus faible. Les valeurs des $t_{1/2}$ sont respectivement de 104,54 et 253 minutes pour les deux concentrations 10^{-5} M et 2×10^{-5} M.

III.2.2.2 Etude mécanistique

Pour élucider les mécanismes photocatalytiques qui gouvernent la réaction dans les systèmes hétérogènes, nous avons procédé en premier lieu à la mise en évidence des radicaux oxydants tels que les $\cdot\text{OH}$ en mettant des piègeurs qui permettent de bloquer la réaction à savoir l'isopropanol pour les radicaux $\cdot\text{OH}$.

✓ Mise en évidence de la contribution des radicaux Hydroxyle $\cdot\text{OH}$

Dans la plupart des cas de la photocatalyse hétérogène, les radicaux hydroxyle sont considérés comme le principal oxydant actif. Cependant, Y. Mameri et al [1] et S. Belattar

et al [6], ont observé que la dégradation du PC et de 3,5-Diméthylphénol en présence de la GO à pH neutre est produite par un mécanisme non radicalaire. Donc en premier lieu, pour tirer une conclusion concernant le cas du NPX, ce genre de test devient nécessaire pour mettre en évidence l'implication des radicaux $\cdot\text{OH}$. L'addition de isopropanol 2% (v/v), lors de l'irradiation à 365 nm de mélange NPX-GO (10^{-5}M , 1g/L, pH libre 6,3) inhibe complètement la réaction photochimique (**figure III.40**), donc les radicaux hydroxyle sont responsable de la dégradation du NPX.

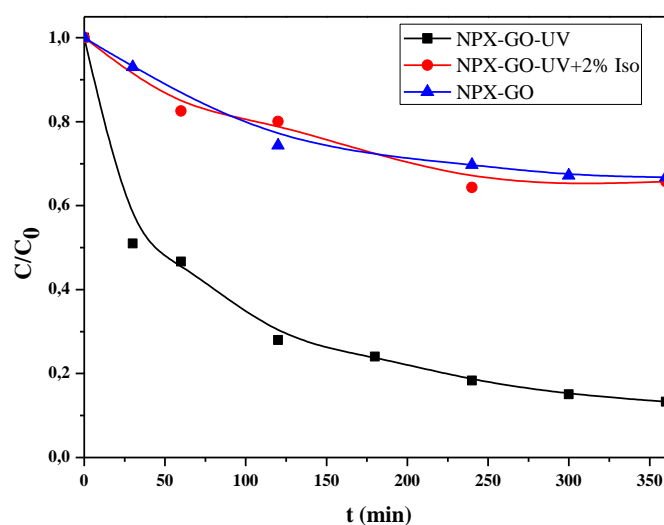
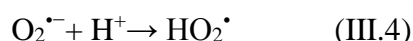


Figure III.40 Cinétique de disparition du NPX lors de l'irradiation de mélange NPX-GO (10^{-5}M ; 1 g/L) à 365 nm en présence et en absence d'isopropanol

A travers cette expérience on constate également que la superposition des cinétiques du mélange thermique avec celle du photochimique en présence de l'isopropanol fournit une information supplémentaire sur le processus thermique qui exclut l'intervention de ces radicaux.

✓ Influence de l'oxygène

Une des limitations du processus photocatalytique en utilisant des semi-conducteurs est la recombinaison de l'électron/trou (e^-/h^+). L'oxygène agit comme accepteur d'électrons [7] et limite en conséquence ce phénomène (Eq III.3-4). Selon quelques auteurs la présence d'accepteur d'électron est un facteur critique dans le processus photocatalytique [8-9].



Pour étudier l'influence de l'oxygène sur la photodégradation du NPX, le mélange NPX-GO à pH = 3 a été irradié à 365 nm en milieu désoxygéné par barbotage d'azote. Les résultats

obtenus montrent diminution de la dégradation du NPX par rapport au milieu aéré (**figure III.41**).

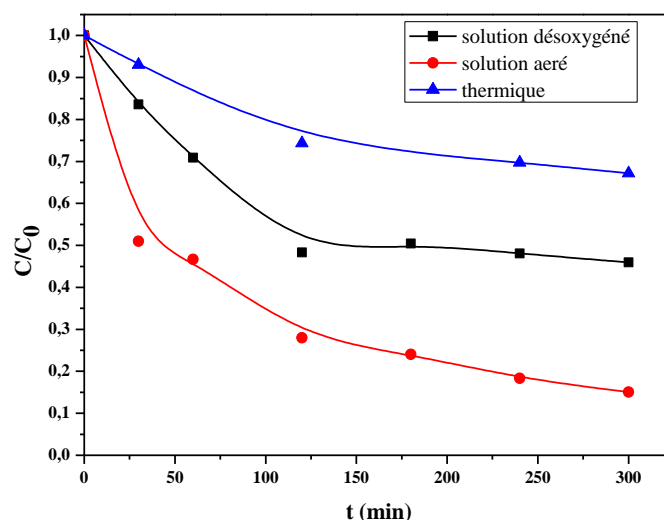


Figure III.41 Cinétique de disparition du NPX lors de l'irradiation de suspensions NPX-GO (10^{-5}M ; 1 g/L) à 365 nm

Pour confirmer que cette inhibition photochimique n'est pas totale, nous avons vérifié si cette régression coïncide avec la réaction observée en absence de lumière. L'étude comparative a exclu cette hypothèse. Donc cette inhibition partielle en absence d'oxygène est expliquée par la recombinaison électron-trou dans ce système qui devient prépondérante et gêne la formation des espèces réactives (Eq III.3-4).

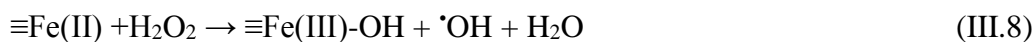
III.2.3 Dégradation du NPX dans le système combiné

Nous avons constaté que sous irradiation à 365 nm, la vitesse de dégradation du NPX dans le système simple est lente. Pour accélérer la cinétique de disparition du substrat par la goethite, des activateurs (H_2O_2 , acide oxalique) ont été utilisés.

- **Activation par H_2O_2**

L'utilisation des oxy(hydroxy)des de Fe(III) avec le peroxyde d'hydrogène a prouvé une efficacité à oxyder des composés organiques en raison de la catalyse à la surface des oxy(hydroxy)des de fer et la génération d'ion ferreux. Dans le système oxyde de Fe(III)- H_2O_2 , le Fe(II) est généré par dissolution réductrice de l'oxyde de fer [10].

Selon le mécanisme radicalaire proposé par Liou et al [10], la réaction est initié par la formation d'un complexe à sphère interne entre les groupes peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et $\equiv\text{Fe(III)-OH}$ (Eq III.5-8).



D'autre part la catalyse hétérogène peut induire des réactions de type Fenton selon les séquences de réaction Eq III.9-12 et ceci sur gamme de valeurs de pH [4, 5]. En effet l'espèce $\equiv\text{Fe(III)}$ dans de tels catalyseurs est "immobilisée" dans la structure du catalyseur. En conséquence, ce dernier peut conserver sa capacité à générer des radicaux hydroxyle à partir de H_2O_2 et la précipitation de l'hydroxyde de fer est de ce fait empêchée [11].

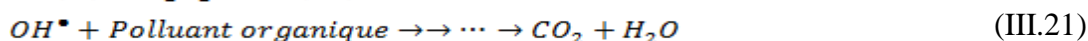
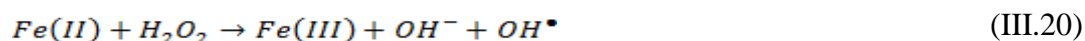
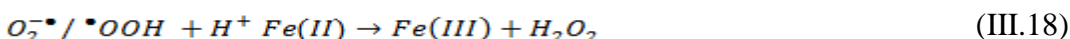
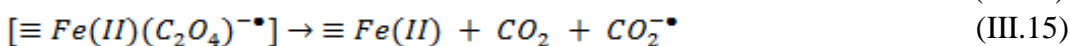
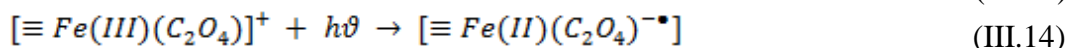
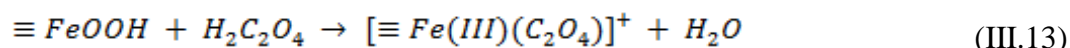


$\equiv\text{Fe(III)}$ représente le fer de la Goethite.

- **Activation par l'oxalate (AOx)**

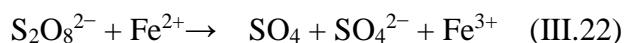
Plusieurs travaux ont montré que l'irradiation des oxyhydroxydes de fer en présence de l'acide oxalique peut initier une réaction de photo-Fenton like [12-13]. Le Fer(III)-oxalate absorbe une large gamme de longueurs d'ondes (200-500 nm) et permet une utilisation plus efficace de l'émission dans les régions de l'UV proche et du visible que dans le cas du procédé photo-Fenton classique pour lequel les complexes aqueux n'absorbent que dans l'UV avec des maximum d'absorbance dans l'UV-B ou l'UV-C.

Dans le procédé oxyde de fer/ acide oxalique / UV, toutes les réactions impliquant le fer peuvent avoir lieu à la surface de l'oxyhydroxyde de Fe(III) ou bien en solution. Le signe (\equiv) symbolise la surface du catalyseur. Le processus peut être résumé par la suite de réactions suivantes (III.13-21) :



- **Activation par persulfate**

Un des plus récents activateurs utilisés pour l'oxydation est le persulfate $S_2O_8^{2-}$ [14-15]. En effet, l'anion persulfate $S_2O_8^{2-}$ est un oxydant fort ($E_0 = 2,01$ V), mais cinétiquement lent à détruire la plupart des contaminants organiques [16]. L'anion persulfate peut être activé chimiquement ou thermiquement pour générer l'oxydant de sulfate libre $SO_4^{\bullet-}$ radicalaire intermédiaire qui est un oxydant plus fort ($E_0 = 2,6$ V) que l'anion persulfate. Outre son pouvoir oxydant, l'oxydation du persulfate présente plusieurs avantages par rapport aux autres systèmes oxydants. Le radical $SO_4^{\bullet-}$ est plus stable que le radical hydroxyle [17]. De plus, le persulfate montre moins d'affinité pour les matières organiques naturelles du sol que l'ion permanganate [18] et est donc plus efficace dans les sols à haute teneur en matières organiques. La génération du radical libre sulfate par activation de Fe(II) est obtenue par la réaction suivante Eq. III.22 :



Dans cette étude, vu que notre objectif est principalement environnemental, nous nous sommes limités aux deux premiers qui sont présents dans les écosystèmes aquatiques.

III.2.3.1 Etude du mélange NPX-GO-H₂O₂

Nous avons introduit un activateur tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cet activateur permet de générer une quantité supplémentaire des radicaux hydroxyle, par un mécanisme faisant intervenir un Fenton hétérogène par la présence des ions ferreux. De plus, la coexistence de ces ions et le peroxyde d'hydrogène dans la solution en absence de lumière va produire des $\bullet OH$ par la réaction de Fenton qui vont s'ajouter aux radicaux produits par like-Fenton en présence de lumière.

III.2.3.1.1 Etude thermique du système Substrat-GO-H₂O₂

Pour faire apparaître l'intervention du processus thermique dans ce type de mélange, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la contribution de H_2O_2 dans la dégradation du substrat étudié dans nos conditions expérimentales. Pour cela nous avons suivi l'évolution spectrale de mélange Substrat H_2O_2 ($10^{-5}M$; $5 \times 10^{-3}M$) à l'obscurité et à température ambiante à $pH = 3$. Outre cela, une quantification du substrat a été accomplie (**figures III.42 (a, b)**). Les résultats obtenus montrent que l'addition de H_2O_2 a créé une modification de l'évolution spectrale, et le suivi montre que la réaction thermique contribue à l'élimination de 38 % en 3 h.

Cela est expliqué par la génération des radicaux $\bullet OH$ par la réaction de Fenton en phase hétérogène [10].

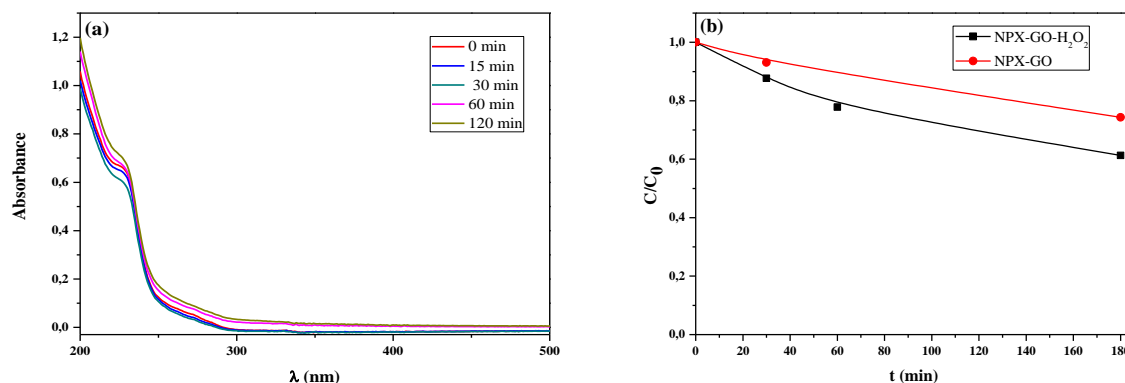
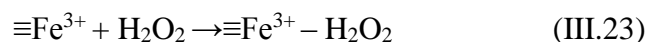


Figure III.42 (a) Evolution spectrale des mélanges NPX-GO-H₂O₂ (10⁻⁵ M ; 1 g/L ; 5x10⁻³ M, pH = 3)
 (b) Cinétique de disparition du NPX dans les mélanges
 NPX-GO-H₂O₂ (10⁻⁵ M ; 1g/L; 5x10⁻³ M, pH = 3)
 NPX-GO (10⁻⁵ M; 1g/L; pH = 3)

Un mécanisme pour expliquer la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface d'oxydes de fer a été proposé (Eq III.23-25) [19-20].



L'étape cinétique limitante est l'adsorption de peroxyde d'hydrogène à la surface des oxydes de fer ainsi que la formation du complexe $\equiv\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$ (Eq III.23).

Il convient de mentionner qu'à pH = 6,3 aucune élimination n'a été observée.

III.2.3.1.2 Le comportement du système NPX-GO-H₂O₂ sous irradiation à 365 nm

Lorsque le mélange NPX-GO-H₂O₂ (10⁻⁵M ; 1 g/L ; 5x10⁻³M à pH = 3) a été irradié à 365 nm, la diminution de l'absorbance à 230 nm et la présence d'un point isobestique à 284 nm ont confirmé la phototransformation des composés du mélange (**figure III.43**).

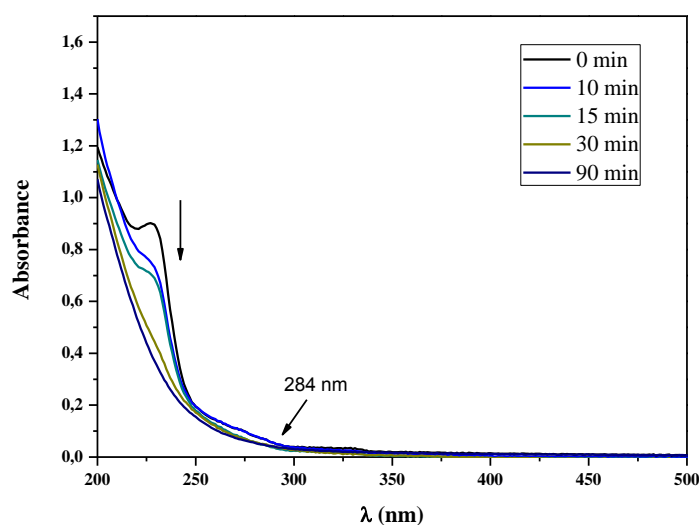


Figure III.43 Evolution spectrale du mélange NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 3) lors d'irradiation

Le suivi de la disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm de mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L à pH=3) en présence et en absence de 5×10^{-3} M de H₂O₂ montrent que l'ajout du peroxyde d'hydrogène en présence de la lumière améliore nettement la cinétique de la réaction photochimique, une disparition de 100% du NPX est atteinte au bout de 90 minutes alors qu'en son absence elle ne dépasse pas 52%. La cinétique d'élimination s'est accélérée par rapport à la réaction en thermique (**figure III.44**).

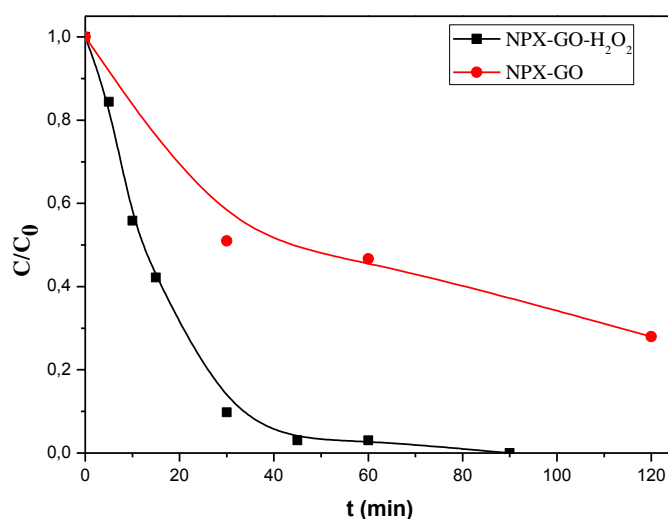


Figure III.44 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm des systèmes :
 NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH libre 6,3)
 NPX-Goethite-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M, pH libre 6,3)

III.2.3.1.3 Etude paramétrique

✓ Influence du pH

Dans les procédés de type photo-Fenton, le pH est un paramètre très important pour un traitement efficace des eaux polluées. Cependant, dans les études précédentes, les chercheurs ont toujours tiré des conclusions différentes sur le pH. Dans les processus hétérogènes de type photo-Fenton, certains auteurs ont révélé que le pH voisin de 3 était toujours le meilleur pH, tandis que d'autres ont montré quand le milieu est proche de la neutralité (même alcaline) une meilleure efficacité pouvait être atteinte [21].

Les expériences ont été réalisées sous irradiation UV du mélange NPX-GO-H₂O₂ (10⁻⁵M ; 1 g/L ; 5x10⁻³M), de pH différent respectivement (3, 4 et 6,3). Les expériences ont indiqué une efficacité de photooxydation plus élevée à pH = 3 comme il est montré sur les cinétiques d'élimination illustrées sur la (**figure III.45**).

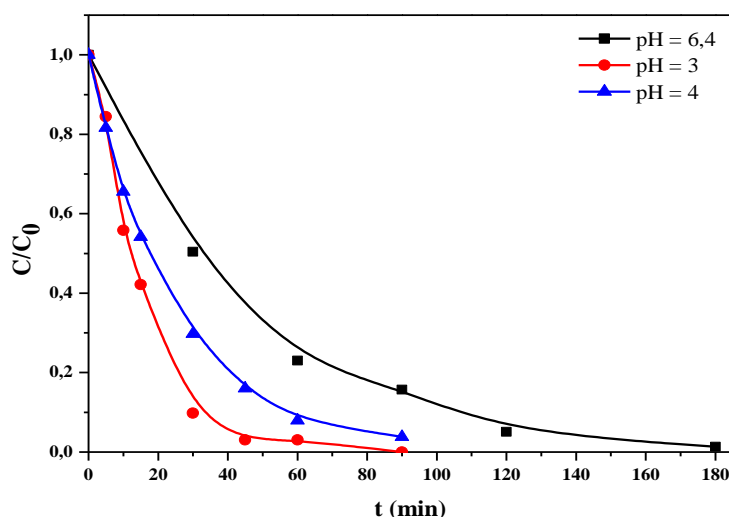


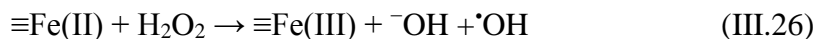
Figure III.45 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365nm du système NPX-GO-H₂O₂ (10⁻⁵ M ; 1g/L ; 5x10⁻³ M) à différents pH

Les constantes et coefficient de corrélation sont illustrés dans le **tableau III.6**.

Tableau III.6 Constante pseudo-premier ordre (k) et coefficient de corrélation (R²) pour la photodégradation de NPX à différents

pH	3	4	6,3
k (min ⁻¹)	5,8. 10 ⁻²	4,6. 10 ⁻²	2,4. 10 ⁻²
R ²	0,99	0,99	0,99

A pH acide les ions ferreux formés en solution à partir de la photodissolution de la Goethite, sont à l'origine de cette amélioration. Donc à cette valeur de pH on assiste à une dégradation du NPX à la surface de la Goethite et en solution par la présence d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyle (Eq III.26).



Ce résultat est confirmé par le suivi de la formation du Fe(II) au cours de l'irradiation des mélanges, par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline, qui montre la formation de cet élément qu'à pH acide (**figure III.46**).

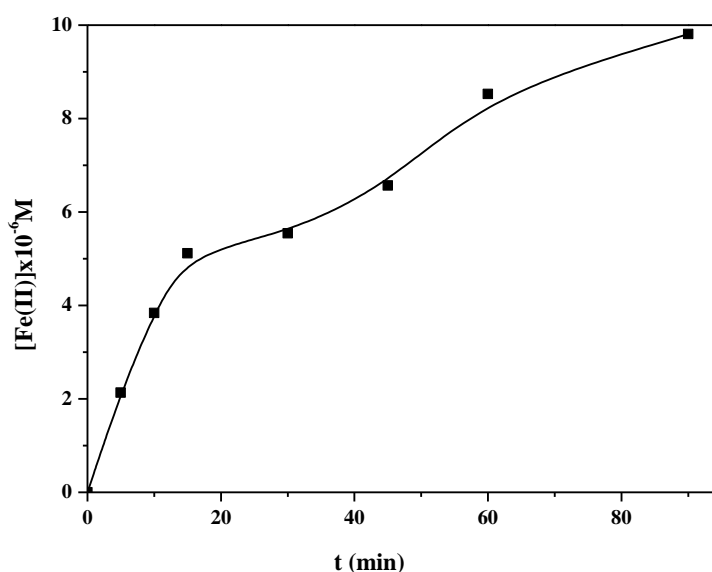


Figure III.46 Formation de Fe(II) dans le mélange NPX-GO-H₂O₂ (10⁻⁵ M ; 1g/L ; 5x10⁻³ M ; pH = 3)

✓ Effet de la quantité de catalyseur

L'effet de la concentration initiale en GO sur l'efficacité de la photodégradation a été examiné dans cette étude. Le mélange NPX-GO-H₂O₂ présentant différentes concentrations en GO, allant de 0,5 à 1,5 g/L, a été exposé aux UV dans les mêmes conditions. La disparition du NPX, illustrée dans la **figure III.47**, a révélé que l'augmentation de la concentration en GO de 0,5 g/L à 1 g/L induit une augmentation du taux de dégradation du NPX. En effet, l'augmentation de la concentration en particules de GO augmente la surface des particules à illuminer, produisant ainsi une plus grande quantité de paires électron-trou et donc une plus grande quantité de [•]OH.

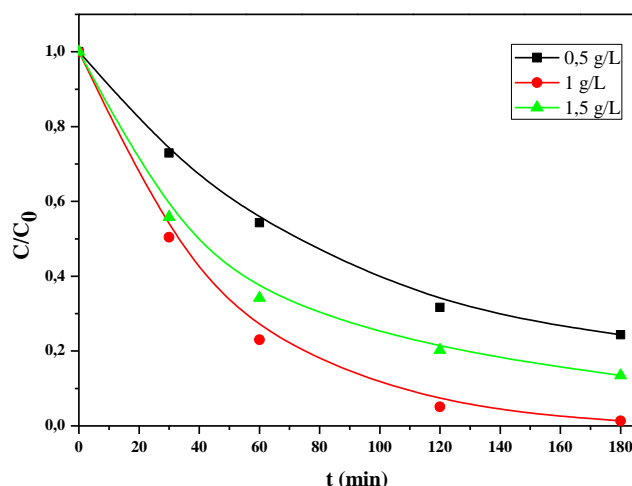


Figure III.47 Disparition du NPX dans le système NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M ; pH 6,3) à différentes masses

Cependant, au-dessus de 1 g/L, une inhibition est constatée du fait de la difficulté de la pénétration de la lumière UV dans la phase. Ces résultats sont en accord avec Y. Mameri et al [1] quand ils utilisaient le paracétamol comme polluant.

✓ Effet de la concentration de H₂O₂

L'influence de la concentration en H₂O₂ sur la dégradation du NPX dans le processus a été étudiée sur le mélange NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1 g/L) avec une concentration croissante en H₂O₂ de 10^{-3} à 10^{-2} M. Les cinétiques obtenues ont la même allure avec une cadence plus rapide quand la concentration en H₂O₂ augmente (**figure III.48**).

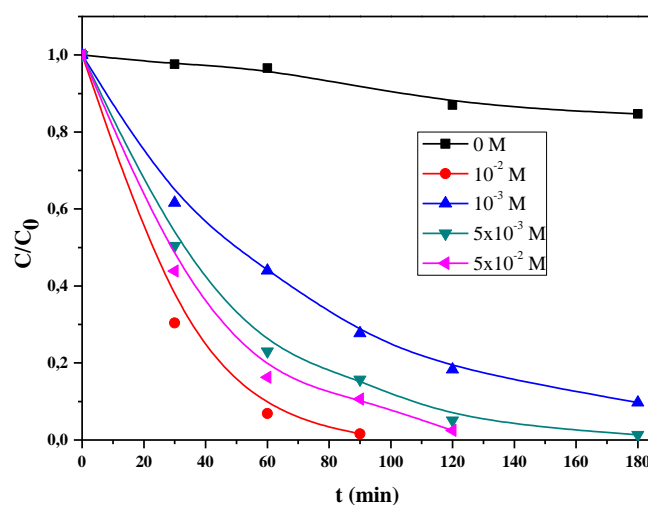
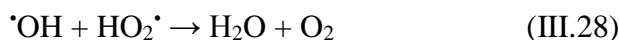
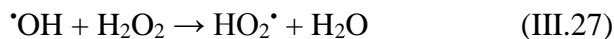


Figure III.48 Disparition du NPX dans le système NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1 g/L ; $0 < [H_2O_2] \leq 5 \times 10^{-2}$ M ; pH 6,5)

L'augmentation du taux de dégradation par addition de H_2O_2 est due à l'augmentation de la concentration de radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, il convient de souligner que lorsque la concentration en H_2O_2 était supérieure à 10^{-2} M, l'élimination de NPX a légèrement diminué. Ceci est dû au fait qu'un excès de H_2O_2 peut piéger les radicaux $\text{HO}\cdot$ en solution (Eq III.27-28) [21].



La concentration optimale de H_2O_2 dans l'élimination du 3,5-DMP a également été trouvée aussi par S. Belattar et al [6].

✓ Implication des radicaux $\cdot\text{OH}$

Pour mettre en évidence la contribution des radicaux hydroxyle dans le mécanisme de la photodégradation du NPX, l'addition d'isopropanol à 2% (v / v), connu comme un capteur de radicaux hydroxyle, a totalement inhibé la dégradation de NPX (**figure III.49**).

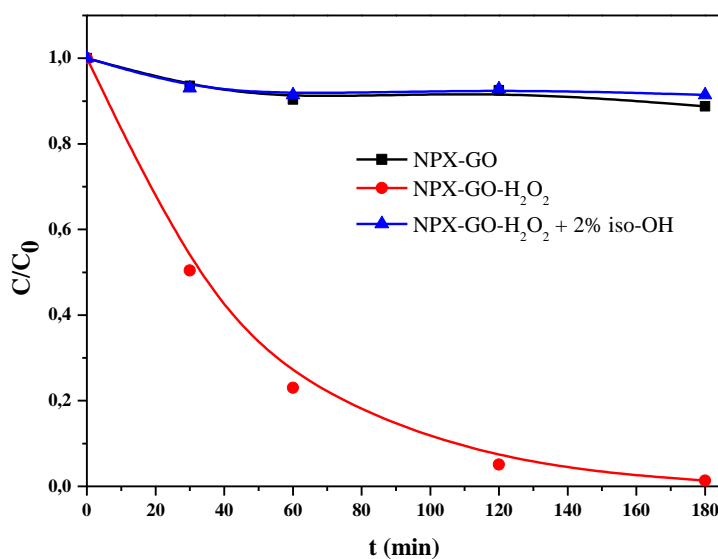


Figure III.49 Cinétique de photodégradation du NPX dans les mélanges
 NPX-GO (10^{-5} M; 1 g/L; pH =6,3)
 NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M; 1 g/L; 5×10^{-3} M; pH = 6,3)
 NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 6,3) en présence d'isopropanol

Ce fait indique que la photodégradation du NPX en présence du H_2O_2 est dominée par le mécanisme $\cdot\text{OH}$, et que la thermique n'est pas radicalaire.

✓ Quantification des radicaux $\cdot\text{OH}$

Le suivi des radicaux $\cdot\text{OH}$ au cours de la réaction photo-Fenton en phase hétérogène (système GO-H₂O₂-UV) a été réalisé en utilisant la méthode du benzène (cf chapitre II). Une quantité de benzène a été introduite dans le mélange GO-H₂O₂ pour avoir une concentration de 7×10^{-3} M lors de l'irradiation à 365 nm. Les résultats obtenus (**figure III.50**) montrent une formation progressive des radicaux $\cdot\text{OH}$, leur concentration atteint $65 \mu\text{M}$ après 3 heures d'irradiation.

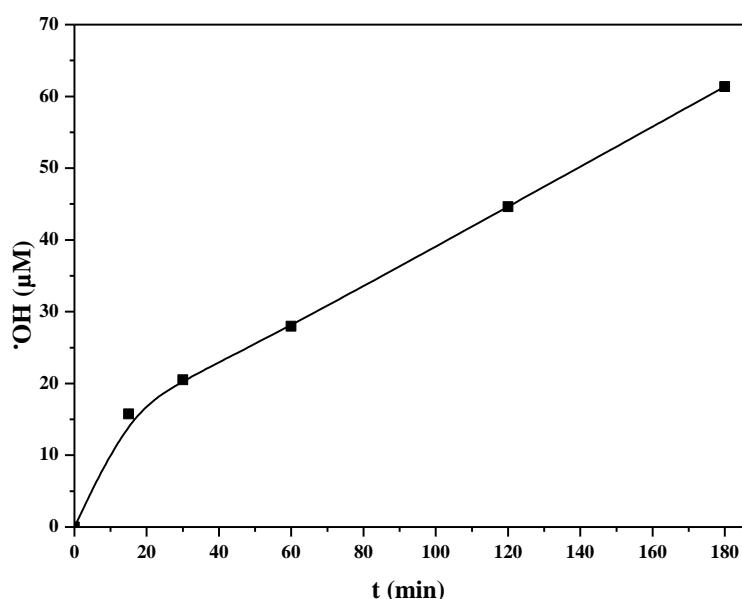


Figure III.50 Formation des radicaux dans le system GO-H₂O₂-UV (1 g/L ; 5×10^{-3} M)

✓ Minéralisation du NPX

La décomposition complète en CO₂ via des réactions photocatalytiques revêt une grande importance pour le traitement des eaux, car elle témoigne de la destruction totale des polluants organiques. La demande chimique en oxygène (DCO) est d'intérêt primordial car ce paramètre nous renseigne sur la présence de toute la matière organique qui inclut évidemment du NPX.

L'analyse de la DCO a été enregistrée pendant la dégradation dans le mélange NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M). La minéralisation de NPX est suivie pendant des temps plus long. En effet, 8 heures d'irradiation étaient nécessaires pour un abattement de 85% de la DCO alors que 3h suffisaient pour une élimination totale du produit parent. Cela est dû aux produits intermédiaires réfractaires photogénérés à partir de la dégradation du NPX.

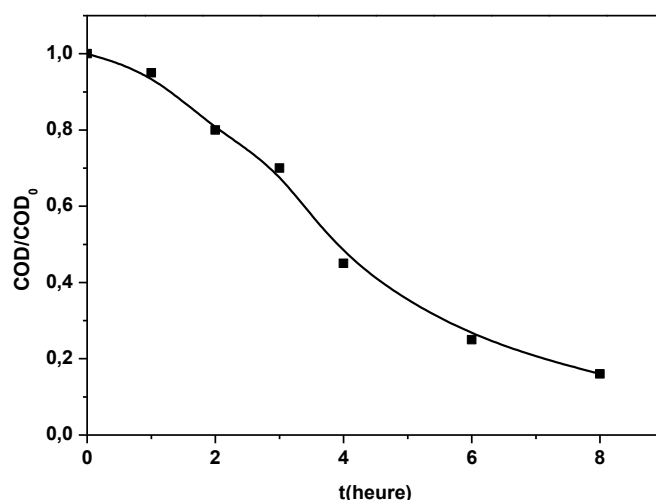


Figure III.51 Suivi de la minéralisation de la solution de NPX lors de l'irradiation du mélange NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M)

Pour conclure, la minéralisation nécessite plus du temps pour atteindre à une élimination complète de toute la matière organique.

III.2.3.2 Photodégradation du NPX par le système GO-AOx

III.2.3.2.1 Comportement du système NPX-GO-AOx en absence de lumière

Avant de commencer l'observation photochimique, l'étude du système NPX-GO-AOx (10^{-5} M, 1 g/L, 10^{-3} M) à l'obscurité a été accomplie à température ambiante et à pH = 3. La présence du point isobestique à 236 nm et l'augmentation de la bande située entre 250 - 350 nm confirment la présence d'une transformation quand le mélange vieillit (**figure III.52**).

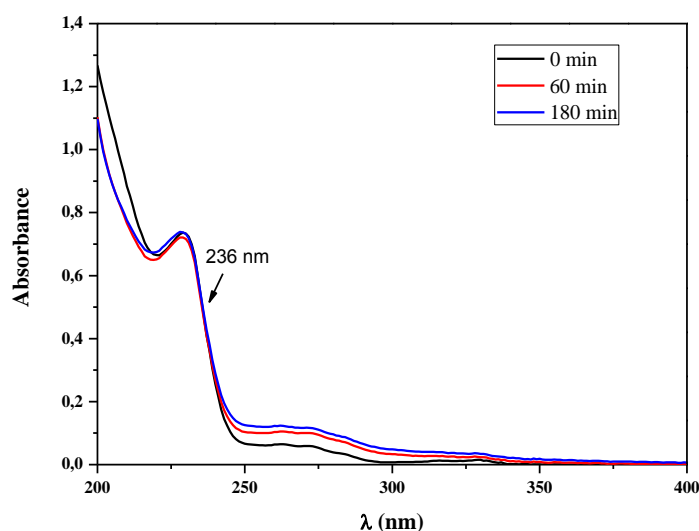


Figure III.52 Evolution spectrale du mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3)

Ce phénomène est expliqué par l'affinité du fer à établir des complexations avec les groupements carboxyliques comme le montre le schéma précédent proposé par Vasudevan et al [4] (figure III.29).

Pour bien cerner le lieu de la modification, nous avons réalisé un traitement spectral. En effet, le spectre différentiel obtenu par soustraction (spectre t - spectre initial) montre la formation de la bande à 260 nm qui augmente d'intensité au cours du temps. Ceci peut être dû à la formation de complexe organique de Fe(III) qui absorbe dans ce domaine (figure III.53).

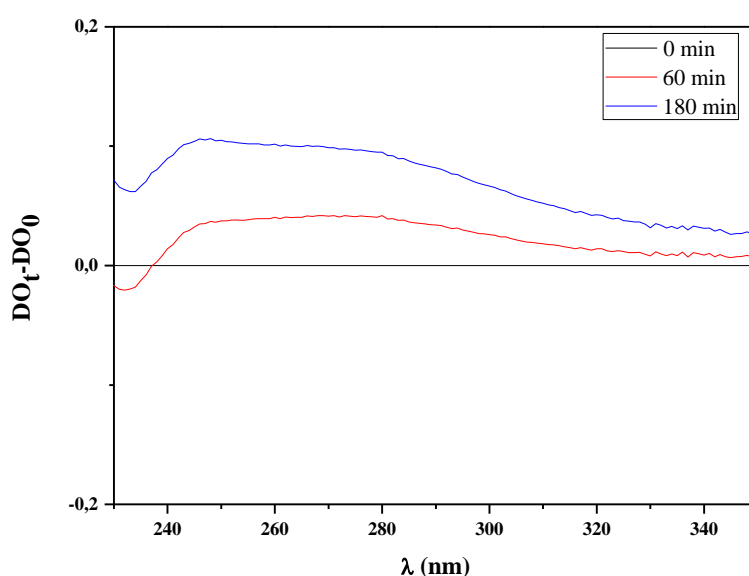


Figure III.53 Spectre différence (spectre t - spectre initial) du mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M; 1 g/L; 10^{-3} M; pH = 3)

Nous avons vérifié l'hypothèse de l'interaction du mélange NPX-AOx (10^{-5} M; 10^{-3} M à pH = 3) mais aucune interaction décelable n'a été mise en évidence. Donc la réaction a eu bien lieu avec ces trois constituants réunis.

La quantification de la disparition du NPX a été alors suivie et révèle dans ces conditions une disparition du substrat moins importante que celle observée dans le mélange NPX-GO. En effet, après 3 heures de réaction 25% ont disparu dans ce cas par rapport au 30% obtenus dans le système NPX-GO (figure III.54).

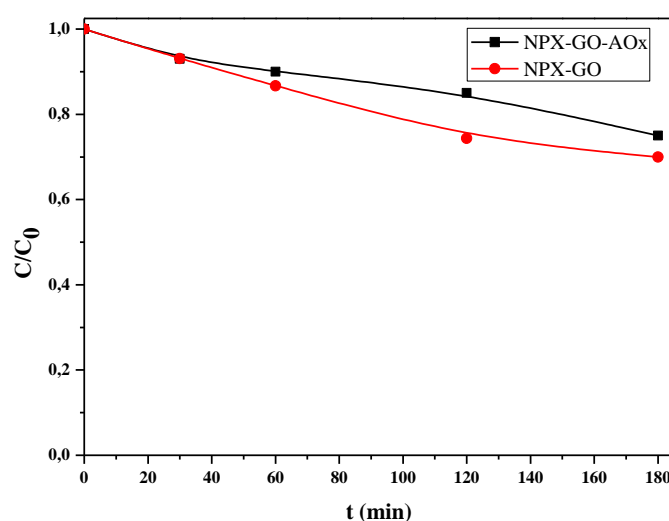


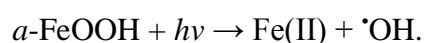
Figure III.54 Disparition du NPX dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M) en absence de lumière à pH = 3

Ce recul est attribué à la compétition de complexation des groupements carboxylique avec le fer. Ce résultat va jouer un rôle important dans le comportement de ce mélange lorsqu'il subit une irradiation lumineuse où trois phénomènes coexistent et contribuent au processus photochimique cependant la part de chaque phénomène diffère. Ce constat a été signalé Y. Mameri et al [5] lors de l'utilisation de la Goethite-AOx dans l'élimination de l'ASP qui comporte une fonction carboxylique.

III.2.3.2.2 Comportement du système NPX-GO-AOx sous irradiation à 365 nm

Le suivi du mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3) montre que la diminution de l'absorbance à 230 nm et la présence de point isobestique à 248 nm qui confirme une transformation des constituants du mélange (**figure III.55**) différente que celle obtenue dans le système simple avec une cadence plus accélérée. En effet, plusieurs phénomènes sont impliqués dans ce cas à savoir :

- 1- Complexe GO-AOx qui sous irradiation génère les radicaux hydroxyle comme il est établie par la bibliographie.
- 2- Complexe NPX-GO subit une séquence de réaction pour qui dans ce cas NPX est considéré comme ligand organique concerné par suite de d'oxydation du NPX^{*}.
- 3- Enfin, la photodissolution de la Goethite



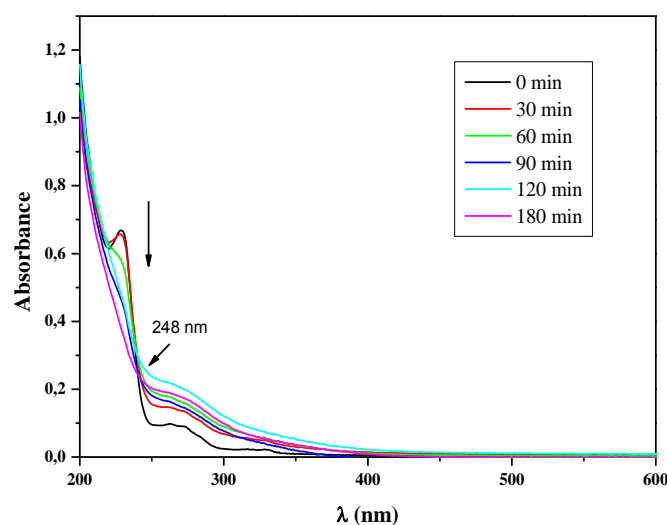


Figure III.55 Evolution spectrale du NPX dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M ; pH libre 3)

La quantification de la disparition du NPX révèle une disparition de 98% obtenue après 60 minutes par rapport au système simple où 40% seulement a été disparus. Cependant, il faut mentionner que le processus thermique est négligeable dans cette échelle de temps (**figure III.56**).

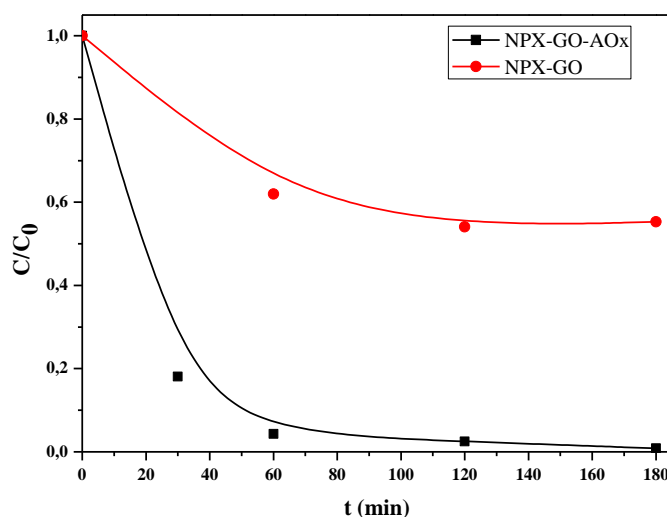


Figure III.56 Cinétique de disparition du NPX dans le système :
 NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH libre 3)
 NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH libre 3)

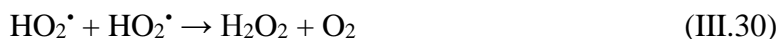
Le Fe(II) dissous a été mesuré pendant la réaction et montre qu'au début du processus photochimique, la concentration en Fe(II) augmente rapidement pour atteindre une

concentration de $5,54 \times 10^{-5}$ M au bout de 180 minutes. Cette forte concentration de Fe(II) est attribuée d'une part à la photodissolution de l'oxyde de fer puisque le pH est voisin de 3. Outre cela, les complexes Fe(III)-oxalate produisent aussi des espèces Fe(II) par photoréduction des oxydes de Fer(III) quand l'AOx est présent dans la solution. Il convient de signaler que dans notre cas deux complexes sont envisagés :

- Le premier complexe Fe(III)OOH-AOx est déjà mis en évidence par la présence d'acide carboxylique par Lan et al [13].
- Le second complexe Fe(III)OOH-NPX où sa présence est fort probable vu les résultats que nous avons obtenu ultérieurement.

L'irradiation dans ce cas crée la réaction photochimique englobant la photodissolution de ces deux complexes, cependant la contribution de chacun d'eux reste inconnue.

Le peroxyde d'hydrogène peut être produit au cours du processus photochimique par la réaction des radicaux $O_2^{\cdot-} / HO_2^{\cdot}$ en présence de Fe(II) selon l'équation (Eq III.29) et par la réaction entre les radicaux HO_2^{\cdot} (Eq III.30). En conséquence, la réaction conventionnelle de Fenton peut avoir lieu.



Le suivi de la formation de H_2O_2 , par dosage sur titane tétrachlorure, lors de l'irradiation du mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3) montre que la formation de H_2O_2 est plus rapide au début de l'irradiation et atteint son maximum $1,2 \times 10^{-5}$ M au bout de 30 minutes, puis diminue au fur et à mesure de l'évolution de la réaction (**figure III.57**).

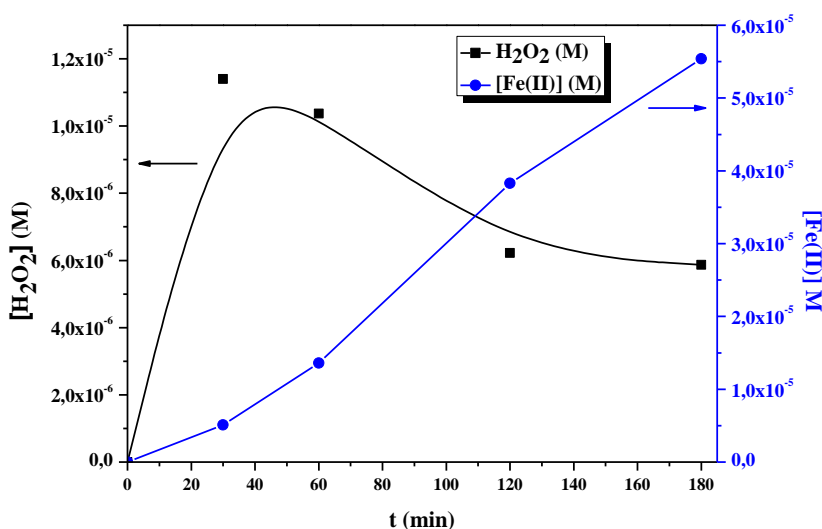


Figure III.57 Formation de Fe(II) et l' H_2O_2 dans le mélange GO-AOx (1g/L ; 10^{-3} M ; pH imposé par l'acide)

✓ Dosage des $\cdot\text{OH}$

Le suivi des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le système (NPX-GO-AOx-UV) a permis l'obtention de la cinétique présentée sur la **figure III.58** où on peut noter une production progressive de ce radical dont la cadence a régressé après 30 minutes d'irradiation. Ceci est en parfaite corrélation avec la **figure III.57** qui montre le H_2O_2 est le paramètre limitant puisqu'une diminution a été observée après 30 minutes également.

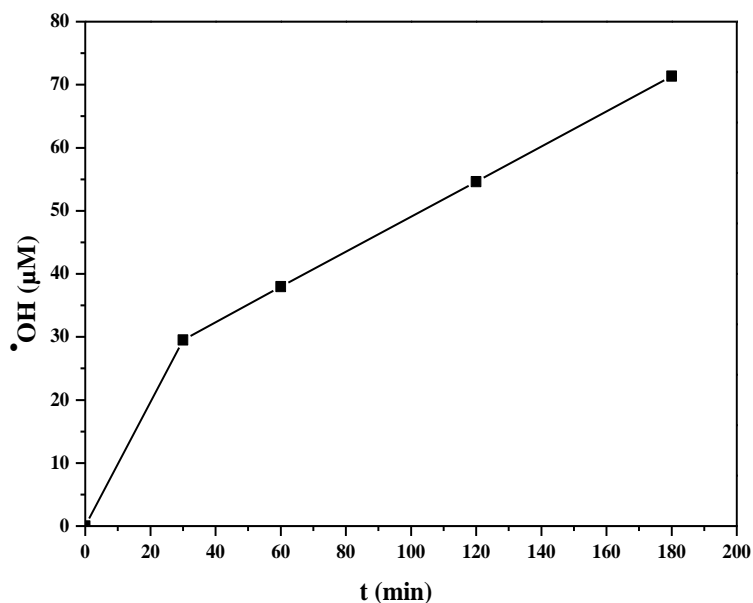


Figure III.58 Formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le system GO-AOx-UV (1 g/L ; 10^{-3}M)

III.2.3.2.3 Etude paramétrique

✓ Effet des valeurs de pH

L'influence du pH initial de la solution contenant le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5}M ; 1g/L ; 10^{-3}M) sur le rendement du processus de dégradation de NPX a été étudié dans une plage de pH de 2 à 5.

Les cinétiques sont de pseudo-premiers ordres et la variation des constantes de vitesse apparentes (k_{app}) de la photodégradation du NPX en fonction des valeurs de pH initiales a été présentée à la **figure III.59**. Ces résultats laissent voir que la photodégradation du NPX est fortement dépendante du pH dans ce système et qui est optimisée à pH = 3.

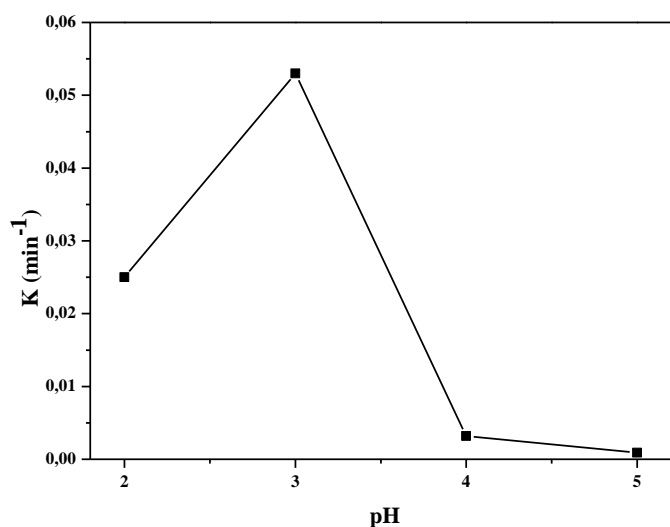


Figure III.59 Constantes cinétiques de disparition du NPX dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g / L ; 10^{-3} M) sous irradiation à 365 nm en fonction du pH initial

La spéciation du complexe Fe (III)-oxalate et l'acide oxalique peuvent expliquer ce constat : L'acide oxalique influe de manière significative sur la charge de surface des oxyhydroxydes de fer. Il impose donc une charge négative à des valeurs de pH supérieures à 3, ce qui affecte l'adsorption du NPX alors qu'un pH bas est bénéfique pour l'adsorption de NPX en présence d'acide oxalique.

Balmer et al [22] ont rapporté que les espèces les plus photoactives du complexe Fe(III)- oxalate étaient $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4\text{)}^{2-}$ et $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4\text{)}_3^{3-}$, majoritaires dans l'intervalle de pH de [3-4], responsable de l'amélioration du processus photocatalytique. Par ailleurs, aucune dégradation du NPX n'a eu lieu au-dessus de pH = 4 en raison de l'augmentation rapide du pH du mélange à des valeurs supérieures à 5 au cours de l'irradiation. À ces valeurs la photodissolution de la GO n'est pas favorable et les ions Fe(II) et Fe(III) précipitent sous forme de d'hydroxydes de fer diminuant de ce fait la photoréactivité [22].

✓ Influence de la concentration initiale de l'AOx

La phototransformation de NPX par le système NPX-GO-AOx a été réalisée avec une concentration initiale de NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L) et des concentrations de AOx comprises entre 10^{-4} M et 10^{-3} M sans l'ajustement pH. Les résultats présentés dans la **figure III.60** montrent que la photodégradation du NPX par le système GO-AOx-UV dépend fortement de la concentration en AOx.

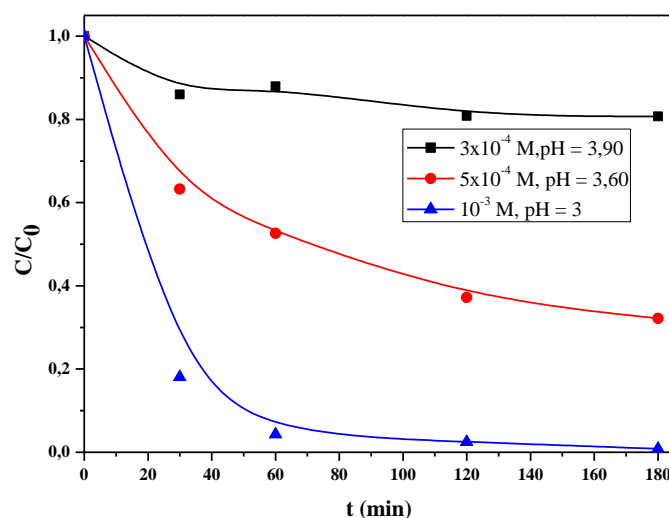


Figure III.60 Influence de la concentration de l'AOx sur la cinétique de disparition du NPX (10^{-5} M) en présence de la GO (1 g/L) et à différentes concentrations en AOx (pH imposé par l'acide)

Les taux de dégradation peuvent également être influencés par le pH initial de la solution, qui a été fixé par la quantité d'acide oxalique introduite. À faible concentration, le pH n'est pas favorable pour ce système.

La concentration optimale a été obtenue à une $[AOx] = 10^{-3}$ M, avec une valeur k correspondante de $0,053 \text{ min}^{-1}$. Les données expérimentales ont été bien décrites par le modèle cinétique de premier ordre et les constantes cinétiques (k) pour la photodégradation du NPX sont énumérées dans le **tableau III.7**.

Tableau III.7 Constantes cinétiques (k) de la dégradation de NPX dans le processus GO-AOx à différentes concentrations d'AOx

[AOx] (M)	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}
k (min⁻¹)	8.35×10^{-4}	1.75×10^{-2}	5.3×10^{-2}
R²	0.937	0.975	0.998

Formation du Fe(II)

La formation du Fe(II) provenant de la photodissolution de la Goethite en présence d'AOx a été suivie et montre que les cinétiques de formation ont la même allure **figure III.61**. Elles sont caractérisées par une augmentation rapide de la concentration des ions Fe(II) quand la

concentration de l'AOx croit. Il ressort également que la plus forte concentration est obtenue pour la plus forte dose d'acide introduite.

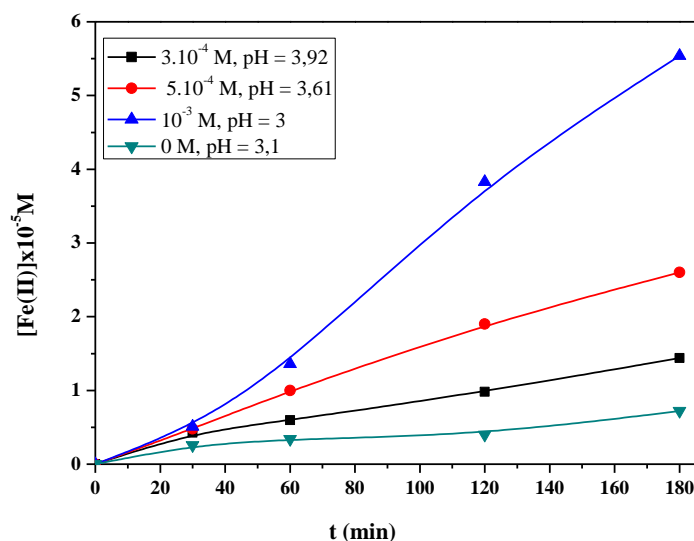


Figure III.61 Formation du Fe(II) lors de l'irradiation des mélanges NPX-GO en présence de différentes concentrations en AOx (pH imposé par l'acide)

Dans le souci de mettre en évidence la contribution des acides carboxyliques dans la production des radicaux $\cdot\text{OH}$, il nous a paru nécessaire de conduire un mélange NPX-AOx (10^{-5}M ; 10^{-3}M à pH libre = 3) et l'exposer à une irradiation à 365 nm. Les résultats obtenus (**figure III.62**) montrent que l'acide oxalique contribue individuellement de façon non négligeable à la dégradation du NPX sous irradiation lumineuse à 365nm.

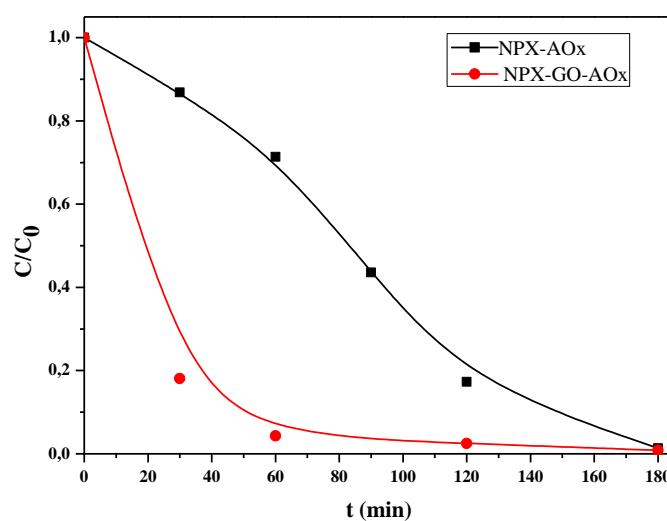
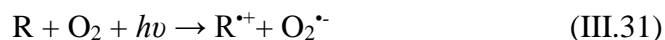


Figure III.62 Disparition du NPX dans le mélange (NPX-AOx) (10^{-5}M ; 10^{-3}M ; pH libre 3) lors de la photolyse directe à 365 nm

Cette dégradation est attribuée par Tianming Chen et al [23] aux radicaux $\cdot\text{OH}$ générés par la photolyse de l'acide oxalique et le taux de dégradation du NPX au cours de cette réaction était de 99% au bout de 180 minutes. Seraghni et al [24] ont montré que le 3-méthylphénol est également dégradé par l'acide oxalique et l'ont expliqué par la photolyse de l'acide oxalique par les rayons UV à 365 nm (Eq III.31-34).



Où R présente ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)



✓ Influence de la nature de l'acide carboxylique

L'effet des acides oxalique (AOx), citrique (ACit), malique (AMali) et malonique (AMalo) sur la dégradation du NPX en présence de la GO sous irradiation a été testé. Le choix de ces acides est lié à leurs présences dans l'environnement. La photodégradation du mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L) a été étudiée en présence de 10^{-3} M d'acides carboxyliques sous rayonnement UV monochromatique avec $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm.

Les résultats représentés sur la **figure III.63** montrent que la meilleure efficacité est obtenue par l'acide oxalique. En revanche, l'acide citrique n'a pas beaucoup influencé la réaction. Un effet inhibiteur a été observé dans les cas des acides malique et malonique.

Dans les 60 minutes, les pourcentages d'élimination sont de 99,1%, 47,71%, 33,97% et 33,18% pour les systèmes GO/AOx, GO/ACit, GO/Amalo et GO/Amal respectivement.

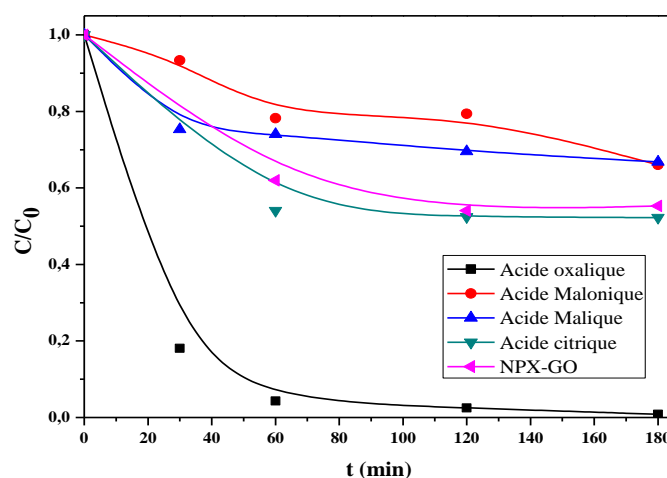


Figure III.63 Influence des acides carboxyliques (10^{-3} M) sur la cinétique de disparition du NPX (10^{-5} M) en présence d'une suspension de GO (1 g/L) à 365 nm (pH imposé par les acides)

Pour expliquer ce fait nous avons examiné la formation du complexe Fe (III)-carboxylate dans chaque cas. La différence d'efficacité des acides carboxyliques peut être expliquée par leurs degrés d'acidité et leur capacité à former des complexes avec les ions ferriques. En effet, en présence du Fe(III) et l'acide oxalique présente la capacité de former le complexe Fe-oxalate d'une grande stabilité [25].

Selon la littérature, l'agent idéal pour former des complexes avec les oxydes de fer (III), favorisant la dissolution de ces derniers, devrait être un acide fort ayant un anion qui est un bon ligand pour le Fe(III). Le composé qui se rapproche de ces exigences est l'acide oxalique qui présente une acidité modérée ($pK_{a1} = 1,25$; $pK_{a2} = 4,27$) et forme des complexes de Fe(III) de grande stabilité (ayant des constantes de stabilité $\beta_1 = 7,53$; $\beta_2 = 13,64$ et $\beta_3 = 18,49$) [26-27], par rapport aux autres acides ACit, Amal et AMalo ($\beta = 19,12$; $\beta = 20,85$ et $\beta = 13,13$) [28].

La formation et la photodécomposition des complexes de Fe(III)-carboxylate génèrent des espèces radicalaires oxydantes qui améliorent la dégradation du NPX.

D'après la littérature, la photolyse de ces complexes contribue significativement à la génération des radicaux hydroxyyles qui réagissent par la suite d'une façon non sélective avec tous les polluants organiques.

Dans le cas de la dissolution des oxydes de fer induite par la lumière, l'oxalate se distingue par son double rôle dans le processus photocatalytique. En effet il agit à la fois comme un donneur d'électron et comme un complexant de surface qui favorise le détachement des centres métalliques de la surface. Suivant l'intensité de la lumière et l'énergie des photons, différentes réactions peuvent se produire (Eq III35-36) :

- Une photolyse des complexes Fe(III)-oxalate en solution.



Le pH a été suivi au cours de la réaction puisque chaque acide carboxylique ajouté dans le mélange impose son pH dans le milieu et qui risque de modifier le comportement de la Goethite où une forte acidité la solubilise. Nous avons relevé alors le pH de la solution dans le cas de chaque acide carboxylique. Les résultats sont regroupés dans le **tableau III.8**.

Tableau III.8 pH du mélange NPX-GO-AC (10^{-5}M ; 1g/L ; 10^{-3}M) lors de l'irradiation

	AOx	ACit	AMali	AMalo
pH initial (t=0 min)	3	3.5	3.8	4.2
pH final (t=0 min)	3.2	4.3	4.8	4.9

Il ressort dans cette exploration le AOX en concentration 10^{-3} M, confère le pH libre 3 ; cette valeur semble être la plus favorable pour la dégradation du NPX par le processus Acides-GO-UV.

Une autre manière de comparer l'efficacité photochimique de ces complexes est d'examiner la formation du Fe(II) provenant de la photoréduction des complexes Fe(III)-carboxylate.

D'après la **figure III.64** on peut observer que la concentration du Fe(II) dissous dépend fortement de la nature des acides utilisés. En effet, elle croît dans le sens : acide maléique < acide malonique < acide citrique < acide oxalique.

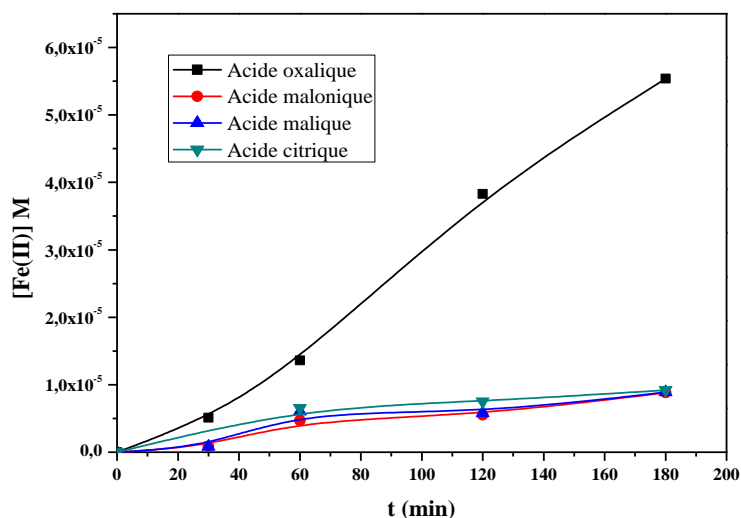


Figure III.64 formation du Fe(II) dans le mélange NPX-GO-AC (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M)

A travers ces aspects, la nature de l'acide organique a une influence sur la cinétique de la réaction photochimique catalysée par ce type de photocatalyseur.

III.2.3.2.4 Etude mécanistique

✓ Implication des radicaux hydroxyle

Les oxydations photocatalytiques peuvent faire intervenir soit des mécanismes entre les trous positifs soit des réactions entre un radical photogénéré ($\cdot\text{OH}$ en particulier).

Afin confirmer le rôle des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le système NPX-GO-AOX, des solutions de NPX ont été irradiées en présence de 2% (v / v) d'isopropanol.

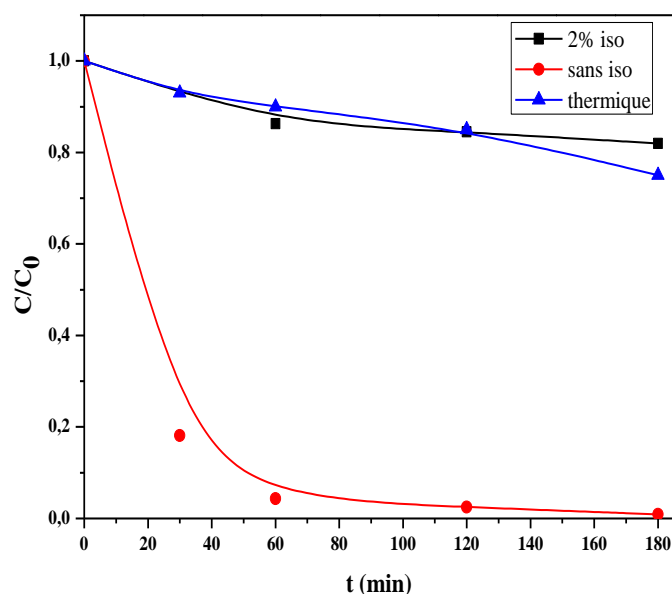
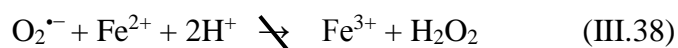
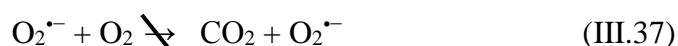


Figure III.65 Disparition du NPX dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3) en présence 2% d'isopropanol

Les résultats illustrés dans la **figure III.65** ont montré clairement que les $\cdot\text{OH}$ sont majoritairement impliqués dans la réaction.

✓ Effet de l'oxygène

Le mélange NPX-GO-AOx à pH libre suivi pendant l'irradiation à 365 nm en milieu aéré et désaéré révèle qu'une carence en O_2 engendre une limitation de la réaction (**figure III.66**). La formation du radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ qui joue un rôle important dans la génération des radicaux hydroxyle est alors bloquée au cours du processus de photodégradation.



La faible dégradation observée dans ce cas est assurée par le radical $\text{CO}_2 / \text{CO}_2^{\cdot-}$ ($E_0 \approx -1,9$ V) dont l'efficacité se révèle moins importante que $\cdot\text{OH}$.

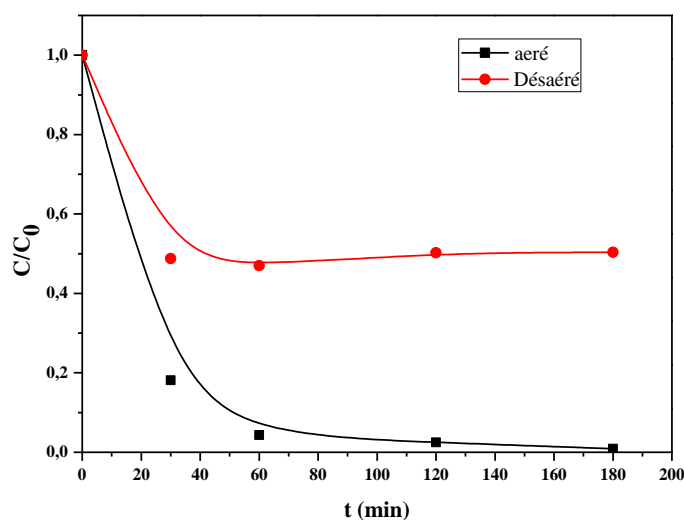


Figure III.66 Disparition du NPX dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3) en présence de l'oxygène

Ces résultats sont en bon accord avec certains auteurs qui expliquent ce phénomène par la génération d'espèces réactives ($O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , puis $\cdot OH$) dans des solutions oxygénées [29-30] (voir Eq III.37-38). Il est à noter que dans un milieu dépourvu d'oxygène, une teneur plus élevée a été trouvée (**figure III.67**). Ce résultat est expliqué par l'absence de la réaction de ré-oxydation du Fe(II) en Fe(III). Cette expérience confirme également la forte implication du Fenton et Fenton-like dans le processus photocatalytique qui, pour être opérationnel, la présence des deux éléments constitutionnels (Fe(II), H_2O_2) est recommandée.

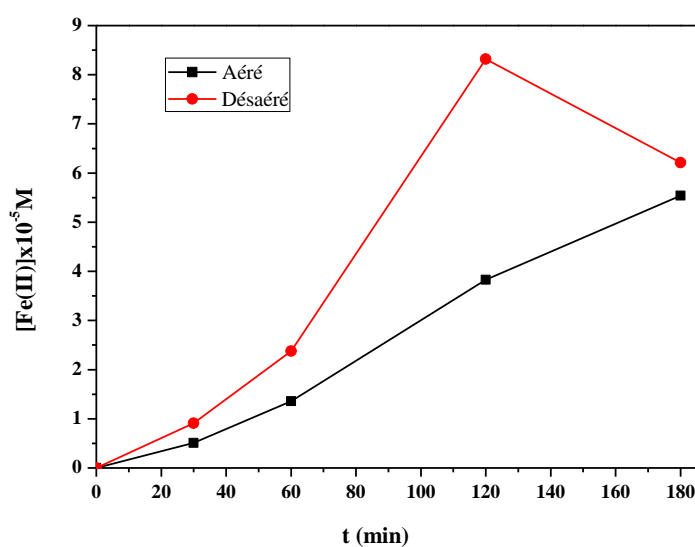


Figure III.67 formation du Fe(II) dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3) en fonction de l'oxygène du milieu

Minéralisation

La surveillance de la DCO a été effectuée dans le système NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L) en présence d'acide oxalique (10^{-3} M) et sous irradiation à 365 nm (**figure III.68**). Le degré de minéralisation est de l'ordre de 85% après 08 heures d'irradiation même si dans ce cas le mélange contient aussi AOx qui interfère par sa nature organique.

On peut constater que le taux de minéralisation est rapide au début du traitement et diminue ensuite. En effet, au début du traitement, le polluant et ses dérivés aromatiques sont facilement oxydés par les radicaux hydroxyle pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) résistants à l'oxydation par rapport aux radicaux hydroxyle. Des travaux ultérieurs sur la dégradation de diverses molécules organiques par le procédé photo-Fenton [31-32] ont montré que l'oxydation par des radicaux hydroxyles génère la formation d'acides carboxyliques.

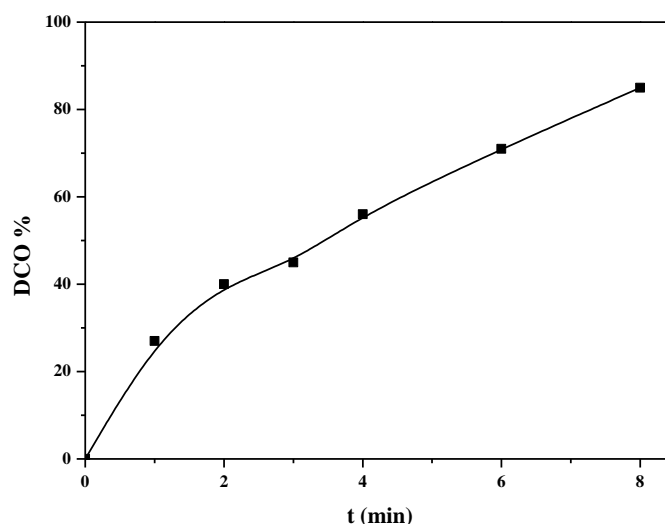


Figure III.68 Suivi de la minéralisation de la solution du NPX lors de l'irradiation du mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3)

D'après ces résultats, le processus hétérogène de photo-Fenton en présence de Goethite et l'acide oxalique est efficace pour la dégradation de NPX.

Réutilisabilité du Catalyseur

Il nous a semblé nécessaire d'étudier la stabilité et la possibilité de réutilisation de la Goethite. Du point de vue environnemental, les ions de fer lessivés du catalyseur pourraient causer une pollution secondaire dans l'environnement. Le catalyseur garde ces performances à 100% pour les quatre tours. Toutes les expériences ont été effectuées en 60 minutes de réaction (**figure III.69**).

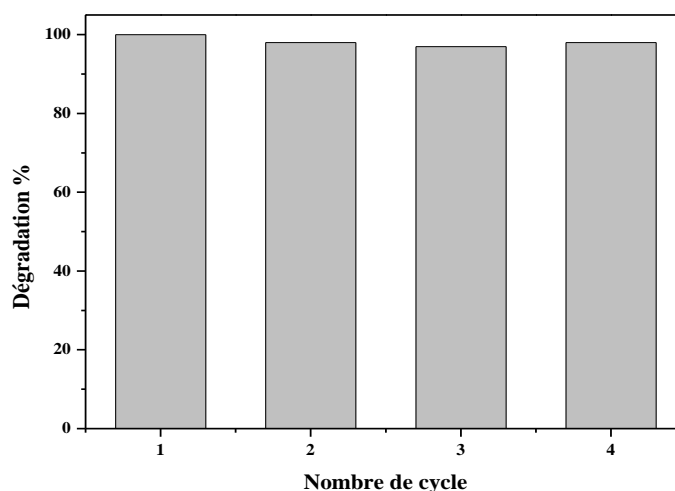


Figure III.69 Réutilisation de la GO dans la photodégradation du NPX par le système NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3)

Conclusion

Dans cette étude, un oxyhydroxyde de fer (III) (GO) a été utilisée comme photocatalyseur en solution aqueuse en phase hétérogène et ses performances ont été étudiées vis-à-vis de la dégradation du Naproxène, un médicament, utilisé en tant qu'anti-inflammatoire non stéroïdien.

Lors de la mise en mélange, une étude en absence de lumière a été réalisée dans différentes conditions opératoires pour mettre en évidence la contribution d'éventuelles interactions quand ces mélanges vieillissent à température ambiante.

Les résultats permettent de conclure que le mélange NPX-GO en absence de lumière dans un milieu acide (pH = 3) a conduit à une transformation du NPX à la surface de la Goethite avec la formation d'intermédiaires réactionnels. Ainsi, du Fe(II) est dissoute avec un maximum de concentration de 4,23 μ M mettant en évidence la dissolution de l'oxyde de Fer(III). Cependant dans des conditions proches de la neutralité cette transformation est de moindre envergure.

Sous irradiation lumineuse émise par une lampe émettant principalement à 365nm, la photodégradation du NPX dans le mélange NPX-GO en solution aqueuse en phase hétérogène a été suivie par spectrophotométrie pour mettre en évidence l'évolution du mélange au cours de l'irradiation, et par HPLC pour la quantification du substrat. Les résultats révèlent que ce processus est relativement lent à pH libre, cependant sa cinétique évolue plus rapidement à pH = 3.

L'influence des principaux paramètres réactionnels, comme la quantité de catalyseur et la concentration du NPX montre que :

- La concentration de la GO a été optimisée à 1 g/L.
- L'augmentation de la concentration du NPX diminue l'efficacité de la réaction.

Par ailleurs l'aspect mécanistique du processus photocatalytique gouvernant la disparition du NPX a été également pris en compte. En effet, le suivi de la formation du Fe(II) montre que le Fe(III) est réduit par le transfert de charge ligand-Métal provoqué par l'absorption de photons au cours de l'irradiation de la Goethite. De plus, l'effet de l'oxygène montre que ce paramètre influe partiellement sur la réaction photochimique. Par ailleurs, des expériences réalisées en présence d'isopropanol ont montré que la réaction photochimique se fait majoritairement par les radicaux hydroxyles.

Une seconde partie a été consacrée au système NPX-GO-H₂O₂ pour la photodégradation de NPX dans une tentative d'accélérer la réaction photochimique.

Le mélange NPX-GO-H₂O₂, en absence de lumière étudié préliminairement, a conduit à une diminution de la concentration du NPX quand le mélange vieillit. Cette réaction a été identifiée à la réaction de Fenton hétérogène où son optimum est observé à pH = 3.

Sous irradiation à 365nm, une élimination très rapide du NPX avec un taux de 100 % obtenu au bout de 3 heures à pH = 6,4. Outre cela le milieu acide améliore encore plus cette disparition. L'effet de l'augmentation de la concentration de l'H₂O₂ se distingue par une amélioration de la performance de la réaction mais au-delà de 10⁻² M, un effet inhibiteur est observé. L'étude mécanistique révèle que la dégradation du NPX s'effectue également par le biais des radicaux [•]OH.

Le suivi de la minéralisation en termes de DCO a montré que les intermédiaires réactionnels dans le système combiné nécessitent des temps plus longs que le substrat de départ. En effet, une réduction de 85 % de DCO a été acquise après 8 heures de traitement.

Une autre partie a été consacrée à l'amélioration de l'activité photocatalytique par différents acides carboxyliques et les résultats obtenus montrent que l'AOx est meilleur que tous les acides carboxyliques testés. De la même manière que H₂O₂, AOx a été ajouté à un mélange NPX-GO et le suivi de la réaction en absence de lumière montre une régression de la cinétique de disparition du NPX. La concurrence avec NPX pour la formation des complexes à la surface de la Goethite explique ce fait. La fonction carboxylique du NPX lui confère la possibilité de former des complexes à la surface de la Goethite en compétition avec l'AOx.

Au cours de la réaction photochimique, nous avons observé que la dissolution de la Goethite donnait lieu à la formation du Fe(II) et H₂O₂ et par conséquent un Fenton et un photo-Fenton ont été mis en évidence par une formation plus importante de [•]OH dans ce cas.

Les radicaux [•]OH ont été également quantifiés et leur concentration semblent être essentiellement tributaire de la dose initiale de l'AOx. L'optimisation des conditions expérimentales a fait ressortir les conclusions suivantes :

- Le pH optimal est de 3.
- Concentration en acide oxalique est de 10⁻³ M.
- Le milieu aéré est plus favorable à processus photochimique

Vu que l'acide oxalique peut provoquer la photodissolution de la GO, des tests de stabilité ont été effectués et montrent que la GO reste stable et efficace même après 4 fois d'utilisation.

Références

- [1] Mameri, Y., Debbache, N., el mehdi Benacherine, M., Seraghni, N., & Sehili, T. (2016). Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H₂O₂ and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315, 129-137.
- [2] El mehdi Benacherine, M., Debbache, N., Ghoul, I., & Mameri, Y. (2017). Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 335, 70-77.
- [3] Belattar, S., Debbache, N., Ghoul, I., Sehili, T., & Abdessemed, A. (2018). Photodegradation of phenol red in the presence of oxyhydroxide of Fe (III)(Goethite) under artificial and a natural light. *Water and environment journal*, 32(3), 358-365.
- [4] Vasudevan, D., & Stone, A. T. (1996). Adsorption of catechols, 2-aminophenols, and 1, 2-phenylenediamines at the metal (hydr) oxide/water interface: effect of ring substituents on the adsorption onto TiO₂. *Environmental science & technology*, 30(5), 1604-1613.
- [5] Mameri, Y. (2018). Comportements thermique et photochimique de produits pharmaceutiques par les oxyhydroxydes de fer (III) en solution aqueuse en phase hétérogène.
- [6] Belattar, S., Mameri, Y., Seraghni, N., Debbache, N., & Sehili, T. (2012). Catalytic degradation of 3, 5-dimethylphenol with goethite and hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering and Technology*, 1(3), 21-28.
- [7] Tseng, D. H., Juang, L. C., & Huang, H. H. (2012). Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous suspension. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- [8] Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of hazardous materials*, 112(3), 269-278.
- [9] Saquib, M., Tariq, M. A., Faisal, M., & Muneer, M. (2008). Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination*, 219(1-3), 301-311.
- [10] Liou, M. J., & Lu, M. C. (2008). Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous materials*, 151(2-3), 540-546.
- [11] He, J., Ma, W., He, J., Zhao, J., & Jimmy, C. Y. (2002). Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/α-FeOOH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 211-220.

- [12] Mazellier, P., & Bolte, M. (2000). Heterogeneous light-induced transformation of 2, 6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132(1-2), 129-135.
- [13] Lan, Q., Li, F. B., Sun, C. X., Liu, C. S., & Li, X. Z. (2010). Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination. *Journal of hazardous materials*, 174(1-3), 64-70.
- [14] Do, S. H., Kwon, Y. J., & Kong, S. H. (2010). Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe (II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. *Journal of hazardous materials*, 182(1-3), 933-936.
- [15] Yen, C. H., Chen, K. F., Kao, C. M., Liang, S. H., & Chen, T. Y. (2011). Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 2097-2102.
- [16] Osgerby, I. T. (2006). ISCO technology overview: do you really understand the chemistry? In *Contaminated soils, sediments and water* (pp. 287-308). Springer, Boston, MA.
- [17] Huang, K. C., Couttenye, R. A., & Hoag, G. E. (2002). Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 49(4), 413-420.
- [18] Brown, R. A., Robinson, D., Skladany, G., & Loeper, J. (2004, May). Response to naturally occurring organic material: permanganate versus persulfate. In *Proceedings of the Fourth International Conference of Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Monterey, CA).
- [19] Mechakra, H., Sehili, T., Kribeche, M. A., Ayachi, A. A., Rossignol, S., & George, C. (2016). Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. *Journal of photochemistry and photobiology a: chemistry*, 317, 140-150.
- [20] Mammeri, L., Sehili, T., Belaidi, S., & Djebbar, K. (2015). Heterogeneous photodegradation of 1-naphthol with natural iron oxide in water: influence of oxalic acid. *Desalination and water treatment*, 54(8), 2324-2333.
- [21] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762-787.
- [22] Balmer, M. E., & Sulzberger, B. (1999). Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate. *Environmental Science & Technology*, 33(14), 2418-2424.

- [23] Chen, T., Zhang, Y., Yan, J., Ding, C., Yin, C., & Liu, H. (2015). Heterogeneous photodegradation of mesotrione in nano α -Fe₂O₃/oxalate system under UV light irradiation. *RSC Advances*, 5(17), 12638-12643.
- [24] Seraghni, N. (2016). Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée.
- [25] Feng, W., Nansheng, D., & Yuegang, Z. (1999). Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions. *Chemosphere*, 39(12), 2079-2085.
- [26] Chiarizia, R., & Horwitz, E. P. (1991). New formulations for iron oxides dissolution. *Hydrometallurgy*, 27(3), 339-360.
- [27] Ambikadevi, V. R., & Lalithambika, M. (2000). Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied Clay Science*, 16(3-4), 133-145.
- [28] Dekkiche, B. A., Seraghni, N., Debbache, N., Ghoul, I., & Sehili, T. (2019). Effect of Natural and Artificial Light on Fe (III) Organic Complexes Photolysis: Case of Fe (III)-Malonate and Fe (III)-Malate. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(2).
- [29] Wang, L. (2008). Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-caoxylate complexes in aqueous solution (Doctoral dissertation, Clermont-Ferrand 2).
- [30] Abida, O. (2005). Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [31] Boye, B., Dieng, M. M., & Brillas, E. (2002). Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environmental Science & Technology*, 36(13), 3030-3035.
- [32] Hanna, K., Chiron, S., & Oturan, M. A. (2005). Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Research*, 39(12), 2763-2773.

III.3 Photocatalyse en présence de nanoparticules de Goethite (nGO)

Les nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer sont considérées comme des matériaux avantageux pour la photocatalyse hétérogène en raison de leur stabilité chimique dans les conditions environnementales et leur non toxicité. L'intérêt de ces petites particules semiconductrices provient de leurs propriétés photophysiques et photocatalytiques uniques [1]. Des études ont montré l'importance du contrôle de la morphologie grâce à l'existence d'un gradient de potentiel électrique en surface à travers le cristal lorsqu'il y a deux ou plusieurs faces de structures distinctes exposées à la solution [2]. La photochimie des nanoparticules semiconductrices a été l'un des domaines de recherche en chimie physique et chimie de l'environnement qui a connu la croissance la plus rapide au cours de la dernière décennie [3]. Les photocatalyseurs nanocristallins sont des particules semiconductrices ultra-minces de quelques nanomètres. En effet, les propriétés physiques et catalytiques des particules peuvent varier avec la variation de leurs tailles, leurs morphologies et leurs cristallinités.

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à la synthèse de NPs de la Goethite vu l'importance de la morphologie et de la taille des NPs et pour l'amélioration de leurs performances. L'activité photocatalytique des nGO a été évaluée et comparée aux résultats trouvés avec la GO particulaire dans le domaine de dépollution des eaux contaminées.

Comme il a été rapporté dans le chapitre III que ces nanoparticules synthétisées au niveau du laboratoire ont des caractéristiques qui leur permettent d'assurer la catalyse de la réaction photochimique, avec une structure cristalline, une taille de nanoparticules allant de 10 à 40 nm et une surface spécifique de 17,99 m²/g. Ces nanoparticules ont été testées pour vérifier leur efficacité dans la dégradation du NPX.

III.3.1 Etude du mélange NPX-nGO en solution aqueuse :

Dans la littérature, les procédés photocatalytiques intègrent une étape d'adsorption, dans l'obscurité, durant laquelle le composé cible est transféré depuis la matrice jusqu'au photocatalyseur pour s'y adsorber. Après un certain temps, l'équilibre d'adsorption est atteint et la concentration en composé à dégrader n'évolue plus tant que la réaction photocatalytique ne démarre pas (mise en route du rayonnement UV).

Le principe est légèrement différent dans notre cas en particulier puisque les phénomènes d'adsorption dans le cas des oxydes de Fe(III) sont complexes puisque ces derniers présentent

des réactivités de différentes natures qui vont de l'adsorption physique aux réactions de complexation et d'oxydoréduction spécifique aux Fe(III). En effet, le comportement dans phase nanoparticulaire diffère de la phase particulaire en terme cinétique. En effet, on constate que l'élimination du NPX dans le mélange NPX-nGO (10^{-5}M ; 1g/L ; $\text{pH} = 3$) est moins importante dans la seconde phase que celle observée dans le cas où la Goethite est sous forme particulaire comme il est illustré sur la **figure III.70**. En effet, le taux d'élimination a régressé de 25,64% à 11,85%. Ceci laisse penser à une présence simultanée de deux phénomènes dont le premier est palpable dans les deux formes de la GO cependant dans la seconde phase c'est la forme particulaire qui englobe le second phénomène.

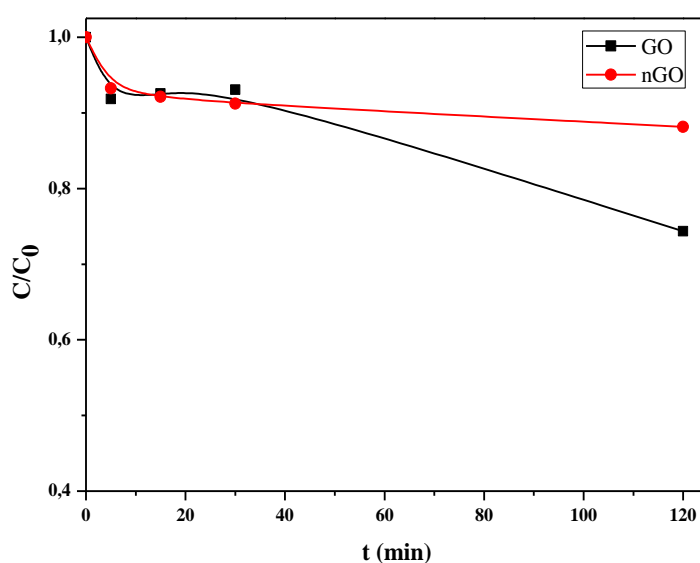


Figure III.70 Disparition de NPX dans le mélange NPX-nGO et NPX-GO (10^{-5}M ; 1g/L) lors de la réaction thermique à $\text{pH} = 3$

Par ailleurs l'examen des chromatogrammes obtenus au cours de cette réaction ne montre aucune formation de produit intermédiaire (**figure III.71**) contrairement à ce qui a été obtenu dans la phase particulaire (cf III.3.1). Ces résultats concordants sont en faveur d'une simple adsorption à la surface du nGO.

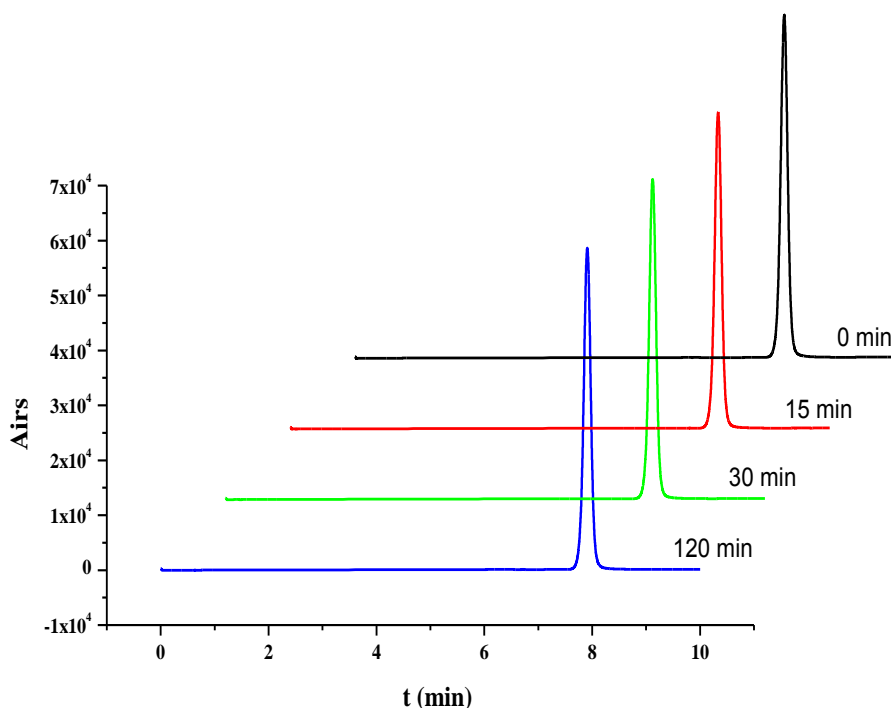


Figure III.71 chromatogrammes enregistrés lors de la réaction thermique du mélange NPX-nGO (10^{-5} M ; 1g/L à pH = 3 ; $\lambda = 230$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique)

Formation du Fe(II)

La formation de Fe(II) a été également suivie dans la même période, par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline lors de l'évolution thermique et montre l'absence totale de cet élément en solution. Ceci confirme l'absence d'un processus d'oxydoréduction significatif entre le substrat et le fer quand il est sous la forme de nanoparticule.

III.3.2 Etude paramétrique

Les conditions opératoires ont été investigués pour repérer l'amplitude du phénomène observé et ceci est réalisé en examinant de près l'effet de chaque composante du mélange.

✓ Influence du pH

Pour mettre en évidence l'effet du pH, nous avons donc entrepris une étude sur l'influence de ce paramètre sur le déroulement de la réaction thermique. Les mélanges NPX – nGO (10^{-5} M ; 1g/L) à pH = 3 et pH = 6,3 ont été suivis à différents temps de vieillissement (**figure III.72**).

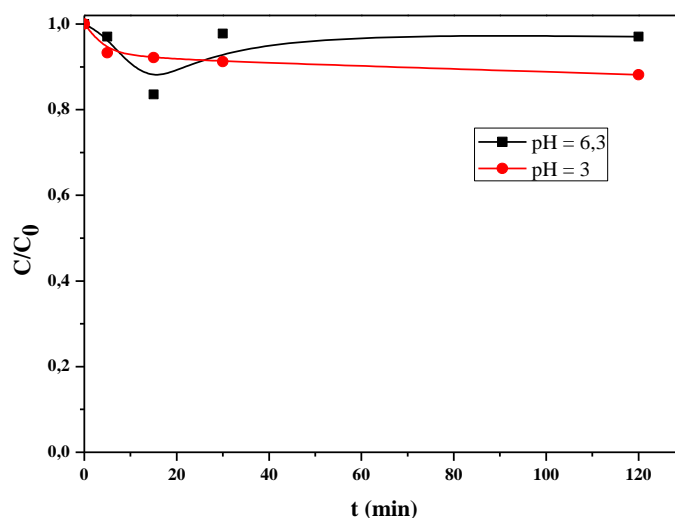


Figure III.72 Disparition de NPX dans le mélange NPX - nGO (10^{-5} M ; 1 g/L) lors de la réaction thermique à différents pH

Les cinétiques de disparition entre les différents pH n'ont pas le même comportement et cela peut être expliqué par :

- Une adsorption est physique à pH = 6 a eu lieu et ceci est confirmé par la désorption après 30 minutes d'agitation.
- A pH = 3, l'adsorption est chimique.

✓ Influence du dosage de nGO

Pour optimiser la dose du catalyseur, un mélange du NPX-nGO (10^{-5} M ; 0,2-1g/L ; pH = 6,3) a été étudié dans les mêmes conditions.

Il apparait sur la **figure III.73**, qu'au bout de 2 heures d'agitation, environ 10 % de la masse de NPX présente initialement dans la solution s'adsorbe pour les quantités de nGO allant de 0,2-1 g/L.

En effet, on a pu remarquer qu'une assez forte diminution du NPX avait lieu durant les premières minutes d'adsorption sans pour autant atteindre un équilibre. Une désorption plus lente est alors observée.

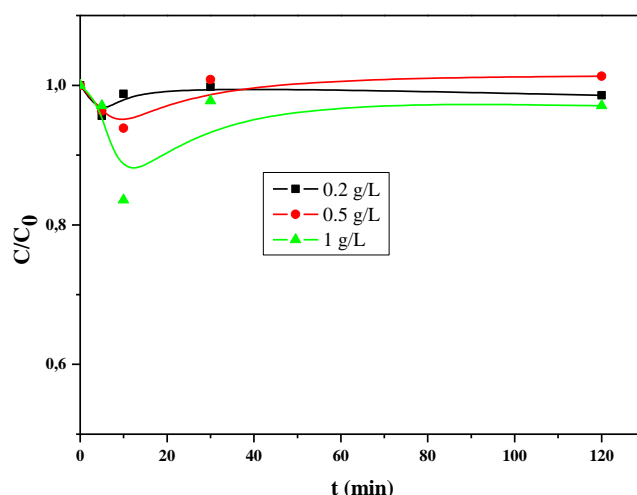


Figure III.73 Disparition de NPX dans le mélange NPX-nGO (10^{-5} M ; 0,2-1 g/L à pH = 6,3) lors de la réaction thermique

III.3.3 Dégradation du NPX en présence de nGO à 365 nm

Pour mener les expériences photochimiques, une solution du NPX (10^{-5} M) en présence du 1g/L nGO à pH = 3 a été laissée sous agitation pendant 30 minutes à l'obscurité et à température ambiante avant irradiation.

Les résultats illustrés dans la **figure III.74** indiquent un pourcentage de dégradation de 69% au bout de 4 heures. Le processus reste long par rapport à la GO, cela peut être attribué à la faible surface spécifique du catalyseur à la forme nanoparticulaire ($17,99 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à celle particulaire ($127,99 \text{ m}^2/\text{g}$), ainsi qu'à l'agrégation de ces nanoparticules qui a empêché la lumière diffusé.

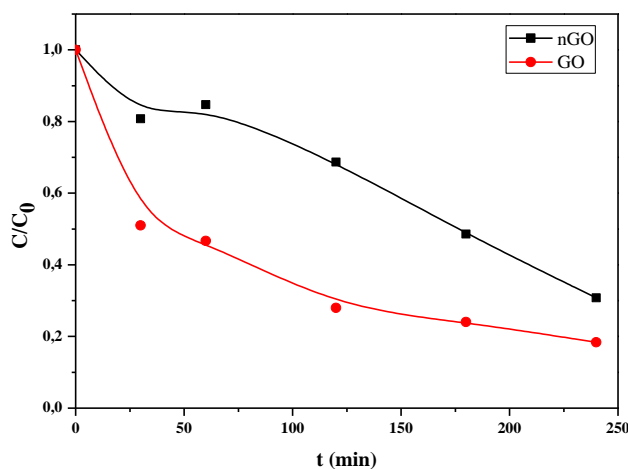


Figure III.74 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX - nGO et NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3)

Dosage du Fe(II)

Nous avons également suivi la formation de Fe(II) lors de l'irradiation du mélange (NPX – nGO) pendant 4 heures à pH = 3 (**figure III.75**) et par rapport à ceux obtenus en présence de GO, car l'agrégation des nanoparticules gêne l'illumination de la solution et réduit ainsi l'efficacité photocatalytique de ces nanoparticules.

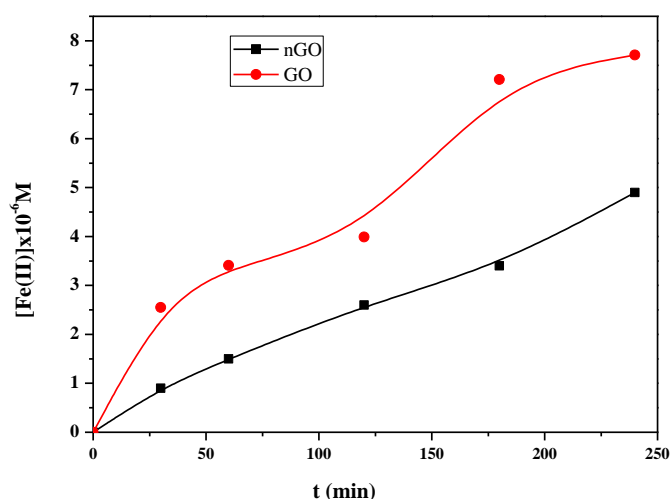


Figure III.75 Formation du Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX-nGO et NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3)

Etude analytique

L'examen du chromatogramme montre la disparition du NPX au cours de l'irradiation conjuguée à la formation croissante d'un seul sous-produit à $t_r = 7,5$ minutes détecté dans nos conditions. Ce dernier figure également au cours du processus de la photocatalyse quand la Goethite est utilisée sous forme de particule.

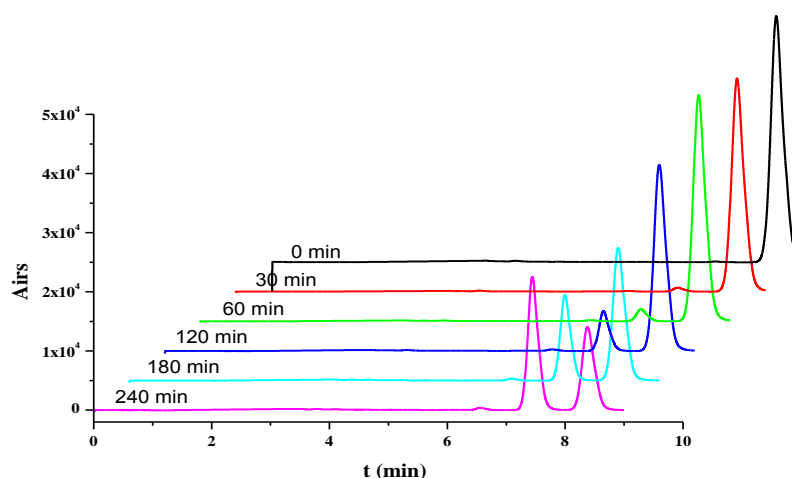


Figure III.76 Chromatogrammes enregistrés lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX-nGO (10^{-5} M ; 1g/L à pH = 3 ; $\lambda = 230$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique)

III.3.4 Étude paramétrique

✓ Effet du pH sur l'activité photocatalytique des nGO

Le pH influe directement sur la charge de nGO et donc sur son comportement vis à vis du substrat. Pour mettre en évidence l'amplitude de l'effet de ce paramètre comme le cas de GO, nous avons donc entrepris une étude pour voir si une modification est parvenue sur le déroulement de la réaction photochimique.

Les mélanges NPX-nGO (10^{-5} M ; 1g/L) à différents pH (6 et 3) ont été irradiés à 365nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure III.77**.

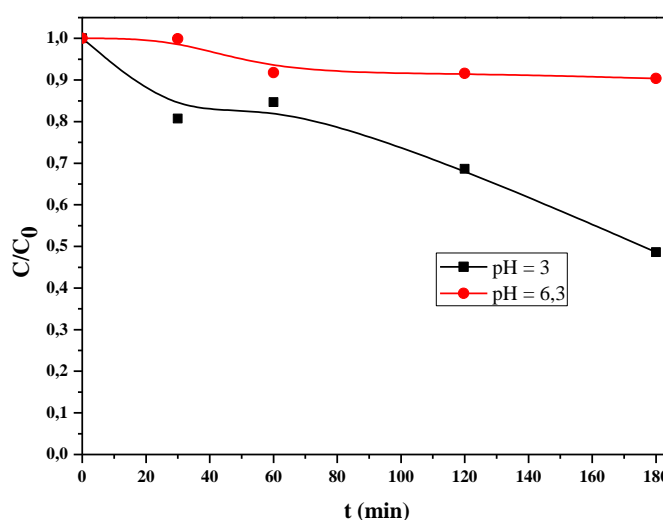


Figure III.77 Disparition du NPX lors l'irradiation du mélange NPX - nGO (10^{-5} M ; 1g/L) à 365 nm à pH = 3 et 6,3.

On constate d'après les résultats que le pH acide accélère la réaction photocatalytique au même titre que la GO, avec un pourcentage de 69% au bout de 4 heures.

✓ Influence de la concentration du nGO

Après agitation à l'obscurité pendant 30 minutes, le mélange NPX - nGO (10^{-5} M ; 0,2-1g/L ; pH libre 6,3) a été irradié en utilisant une lampe émettant à 365 nm pendant 180 minutes. Les cinétiques de dégradation du NPX en présence de nGO à différentes concentrations, sont alors mesurées et reportées en fonction du temps d'irradiation (**figure III.78**).

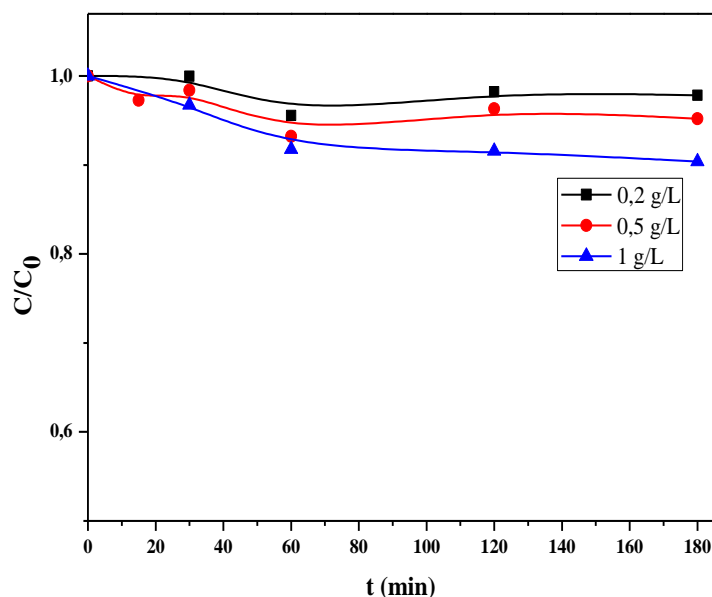


Figure III.78 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX - nGO ($10^{-5}M$; 0,2-1g/L ; pH libre 6,3)

D'après ces résultats, il ressort que le système nGO/UV est un processus très lent. Le meilleur pourcentage est obtenu avec une dose de 1g/L.

III.3.5 Système combiné

De la même manière que la partie précédente le système simple a été également trouvé lent, c'est pour la même raison que nous avons utilisé un activateur.

- **Cas du système NPX-nGO-H₂O₂**

Avant de commencer l'étude photochimique il faut mentionner que le processus thermique du mélange NPX-nGO-H₂O₂ ($10^{-5}M$; 1g/L ; $5 \times 10^{-3}M$) est négligeable.

Inspiré par l'effet Like-Fenton dans les systèmes photocatalytiques précédents, nous avons vérifié l'effet du peroxyde d'hydrogène sur le comportement photocatalytique des nGO. Nous avons suivi la disparition du NPX dans le système NPX-nGO-H₂O₂ ($10^{-5}M$; 1g/L ; $5 \times 10^{-3}M$) sous excitation directe à 365 nm en lumière monochromatique à pH = 6,2.

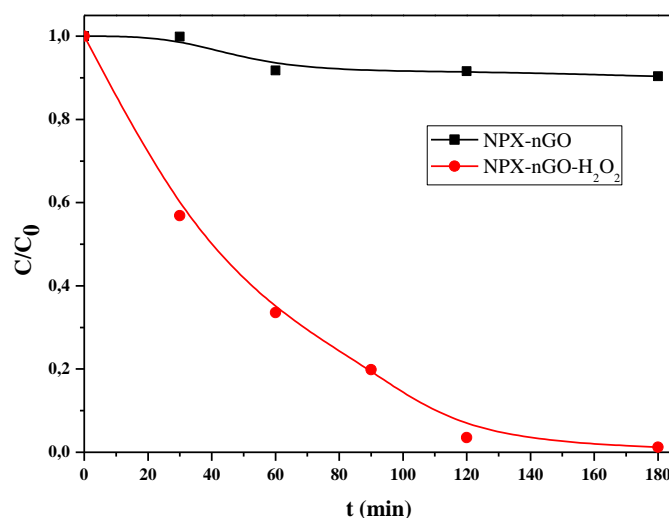


Figure III.79 Disparition du NPX lors l'irradiation du mélange NPX – nGO – H₂O₂ (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M) à 365 nm à pH = 6,3.

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout du peroxyde d'hydrogène en présence de la lumière améliore nettement la cinétique de la réaction photochimique. En effet une disparition de 99,6% du NPX est atteinte au bout de 3 heures contre 10 % dans le système nGO/UV seul (**figure III.79**).

- **Cas du système NPX-nGO-AOx**

Afin d'étudier l'influence de l'acide oxalique sur la cinétique de disparition du NPX en présence du nGO, nous avons suivi l'évolution de la concentration du substrat dans le système NPX-nGO-oxalate (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M) à 365 nm et à pH libre = 3, il faut mentionner qu'en absence de lumière la réaction est négligeable. Il ressort des cinétiques de disparition présentées sur la (**figure III.80**) que la présence d'acide oxalique améliore nettement le rendement de la réaction comparativement à la photocatalyse par le nGO seul. En effet une disparition de 99,1% de NPX est atteinte au bout d'une heure alors qu'en son absence elle est négligeable.

La cinétique de dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse apparente de réaction de $1,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,996$).

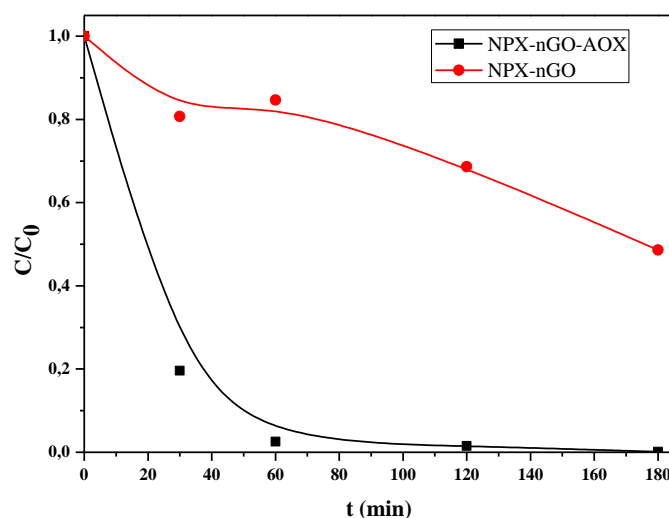


Figure III.80 Disparition du NPX lors de l'irradiation du mélange NPX-nGO-AOX (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M) à 365 nm à pH = 3.

La quantité de Fe(II) formée lors de l'irradiation du mélange NPX-nGO-AOX (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M) est plus importante comparée à celle obtenue par le système NPX-nGO (10^{-5} M ; 1g/L) avec un maximum de 4×10^{-5} M.

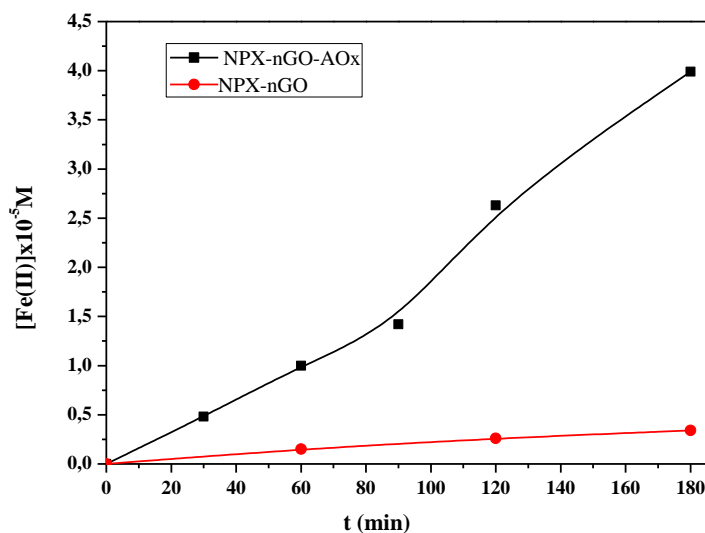


Figure III.81 Formation du Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges NPX-nGO-AOX et NPX-nGO (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M ; pH = 3)

Puis le comportement photochimique de la Goethite particulaire est identique à la forme nanoparticulaire, nous avons comparé alors les cinétiques de disparition entre la GO et nGO en présence de l'AOx. D'après la **figure III.82**, on constate que les deux cinétiques sont similaires.

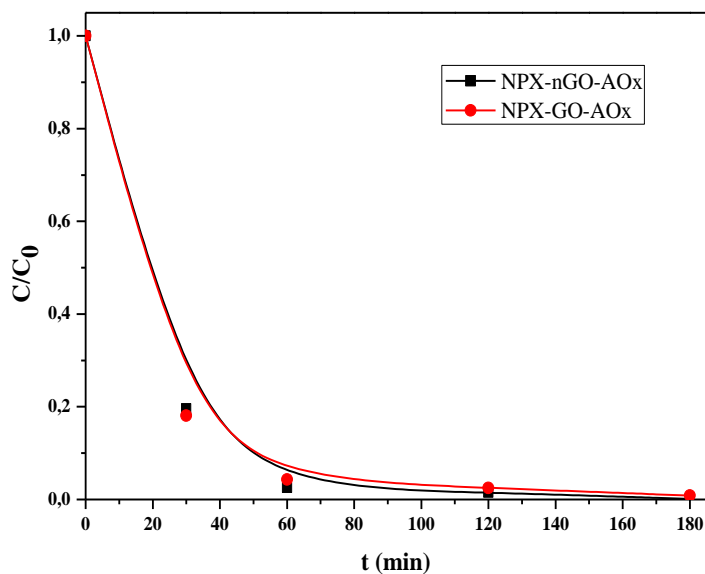


Figure III.82 Disparition du NPX lors de l'irradiation du mélange NPX – nGO – AOx et NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M) à 365 nm à pH = 3.

La formation du Fe(II) lors de l'irradiation du mélange NPX – nGO – AOx (10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M) a été également comparée et montre que la concentration du Fe(II) est faible par rapport à celle observée avec la GO, cela est comme mentionné précédemment est attribué à l'agrégation des nanoparticules.

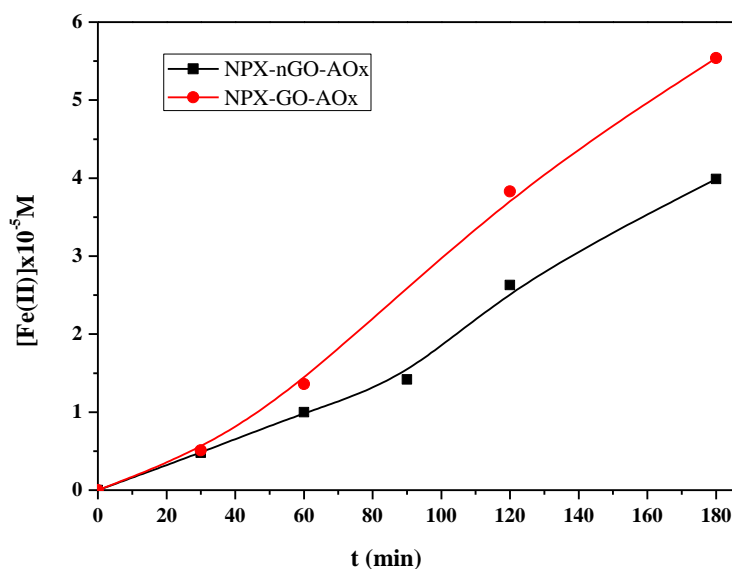


Figure III.83 Formation du Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges NPX-nGO-AOx et NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3)

III.3.6 Comparaison : nGO/ GO

Afin de comparer les rendements photocatalytiques des nGO et GO, des essais utilisant 1 g/L de catalyseur ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires, $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$ et sous irradiation artificielle (365 nm). Les rendements de dégradation du médicament à $t = 60$ minutes au cours des différents procédés étudiés en présence de nGO ou GO sont représentés graphiquement sur l'histogramme de la **figure III.84**.

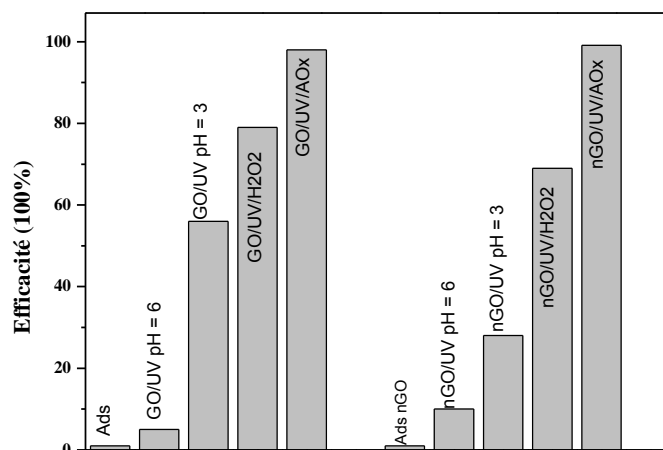


Figure III.84 Comparaison de dégradation des différents systèmes photocatalytique du NPX (10^{-5}M) en présence de la GO et nGO (1 g/L).

La dégradation du NPX sous lumière artificielle fait ressortir des taux de disparition dépendant du procédé utilisé.

Il est généralement admis que le procédé catalytique est principalement lié à l'adsorption et à la désorption des molécules organiques à la surface du photocatalyseur. A l'obscurité, un faible taux d'adsorption du NPX a été observé sur les catalyseurs où le pH est voisin de la neutralité ($\text{pH} = 6$).

Par ailleurs, la taille nanométrique a démontré son efficacité photocatalytique en termes d'élimination des polluants [4], [5-7]. Mais dans notre cas, les nGO obtenus possèdent une faible surface spécifique d'où la méthode de synthèse utilisée devrait être améliorée.

Conclusion

Dans le cadre de la recherche de nouveaux catalyseurs dans le domaine des UVA, notre recherche s'est orientée vers les nanoparticules d'oxyde de fer. Dans ce domaine, la taille nanométrique a démontré son efficacité en termes d'élimination. Dans ce travail, nous avons voulu confirmer ce constat en photocatalyse. La synthèse de ces nanoparticules a été effectuée au niveau de notre laboratoire et caractérisée par différentes techniques, nous a autorisé à les prendre comme photocatalyseur. En suivant la même méthodologie que la GO particulaire nous avons obtenus des résultats qui peuvent se résumer comme suit :

Lors de la mise en mélange des constituants, une interaction en absence de lumière a été mise en évidence par UV-Visible et HPLC provoquant la disparition du substrat. Cette interaction différente de celle observée dans le cas du GO, a été attribuée à une adsorption physique. Le faible pourcentage d'adsorption du NPX à la surface des nanoparticules de Goethite est dû à leurs faibles surfaces spécifiques.

L'influence du pH a été étudiée et montre qu'à pH = 3 l'adsorption est de nature différente de celle qui a été observée à pH = 6. L'effet de la concentration des nanoparticules est similaire dans l'intervalle 0,2 – 1 g/L.

Sous irradiation lumineuse le suivi du mélange par HPLC à pH libre montre une dégradation très lente, avec un taux de d'élimination de 10 % au bout de 3 heures respectivement comparée à celle obtenue par GO (2%). Par ailleurs, le milieu acide est le plus favorable à ce processus.

La formation du Fe(II) a été également suivie et montre une dissolution moins importante que dans le cas du GO. L'agrégation des nanoparticules gêne la diffusion de la lumière à travers la solution et réduit ainsi le rendement photocatalytique du Fer(III).

L'étude analytique montre la formation d'un seul sous-produit majoritaire.

L'effet de la dose du catalyseur est 1g/l.

De la même manière que la partie précédente, le système simple a été également trouvé lent et l'introduction d'activateurs (H_2O_2 , acide oxalique) améliore fortement le rendement du processus photocatalytique du nGO.

Références

- [1] Bahnemann, D. W. (1993). Ultra-small metal oxide particles: preparation, photophysical characterization, and photocatalytic properties. *Israel Journal of Chemistry*, 33(1), 115-136.
- [2] Yanina, S. V., & Rosso, K. M. (2008). Linked reactivity at mineral-water interfaces through bulk crystal conduction. *Science*, 320(5873), 218-222.
- [3] Henglein, A. (1997). Nanoclusters of semiconductors and metals: Colloidal nano-particles of semiconductors and metals: Electronic structure and processes. *Berichteder Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 101(11), 1562-1572.
- [4] Yin, Q., Qiao, R., Zhu, L., Li, Z., Li, M., & Wu, W. (2014). α -Fe₂O₃ decorated ZnO nanorod-assembled hollow microspheres : Synthesis and enhanced visible-light photocatalysis. *Materials Letters*, 135, 135-138.
- [5] Teoh, W. Y., Scott, J. A., & Amal, R. (2012). Progress in heterogeneous photocatalysis : from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(5), 629-639.
- [6] Wen, X., Wang, S., Ding, Y., Wang, Z. L., & Yang, S. (2005). Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of α -Fe₂O₃ nanobelts and nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(1), 215-220.
- [7] Gotić, M., Dražić, G., & Musić, S. (2011). Hydrothermal synthesis of α -Fe₂O₃ nanoring with the help of divalent metal cations, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺. *Journal of Molecular Structure*, 993(1-3), 167-176.

III.4 Dégradation du NPX en présence de nanocomposite (MGO)

Comme les nanoparticules n'ont pas amélioré le processus de dégradation du NPX lors de l'irradiation car leur agrégation contribue à la diminution de la surface spécifique qui est facteur essentiel dans la réussite du processus photocatalytique. L'amélioration de l'efficacité de ces espèces repose donc sur l'augmentation de cette surface spécifique. En effet, de nombreuses études ont été réalisées pour les greffer sur divers supports, notamment les zéolites, les argiles, le charbon actif et la résine. Ces supports sont minutieusement choisis parmi d'autres pour améliorer l'efficacité de la photocatalyse [1].

Le choix du support de catalyseur est également crucial au moment de la pratique du catalyseur hétérogène. Récemment, l'utilisation de catalyseurs solides et hétérogènes, comprenant de l'oxyde de fer (III), immobilisé sur de la montmorillonite (MMT), peut constituer une alternative pour la fixation d'espèces du fer, la formation d'oxyde de fer et d'hydroxydes et l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur [2].

Dans cette partie, des nanoparticules de Goethite ont été synthétisées et immobilisées à la surface de la montmorillonite K10. Le choix de cette argile est basé sur sa grande surface spécifique, à son faible coût, à son aptitude à fixer et à supporter les nanoparticules de catalyseurs métalliques dans un environnement actif et stable. En outre, éviter l'agglomération et l'agrégation des nanoparticules et augmenter leurs surfaces spécifiques.

III.4.1 Etude du mélange NPX-MGO en solution aqueuse

Le MGO est un nanocomposite à base d'un oxyhydroxyde de Fe(III) soutenu sur la montmorillonite, d'une taille nanométrique et une surface spécifique de 183,99 m²/g.

Avant de commencer l'étude du système NPX-MGO, il est nécessaire de vérifier l'interaction entre la montmorillonite et le substrat pour cela, un mélange NPX-MMT (10⁻⁵M - 1g/L) à pH = 4,5 a été suivi en absence de lumière et à température ambiante quand le mélange vieillit.

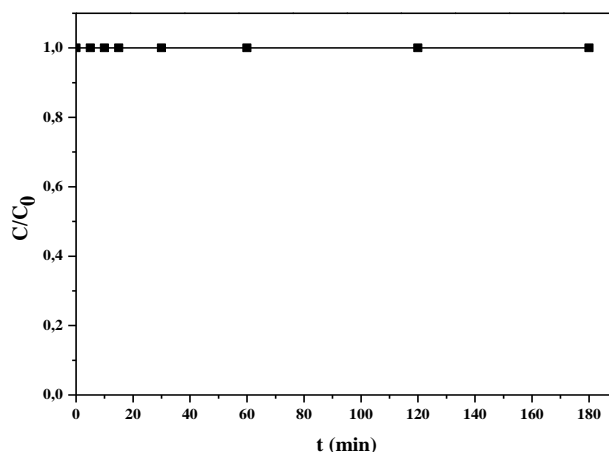


Figure III.85 Cinétique de disparition du NPX en présence d'une suspension de MMT (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 4,5)

D'après la **figure III.85**, on constate une interaction quasi-nulle entre le NPX et la MMT. Ceci peut s'expliquer par la répulsion électrostatique entre le NPX et la MMT. En effet la charge du NPX dont, le pKa est évalué à 4,15, dans un milieu ayant un pH est voisin de 4,5, cette molécule est alors sous la forme anionique de plus l'argile (MMT) est chargée négativement puisque son $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3,75$ [3]. D'autre part, nous avons suivi le vieillissement du mélange NPX-MGO afin de mettre en évidence l'existence d'une éventuelle interaction entre le produit pharmaceutique et le semi-conducteur à température ambiante et en absence de lumière.

Durant cette expérience des quantités allant de 0,5 - 1,5 g/L à pH libre ont été choisies et qui restent généralement utilisées dans la photocatalyse. Le vieillissement du mélange NPX-MGO (10^{-5} M - 1g/L) à température ambiante et à l'abri de la lumière a été suivi par HPLC.

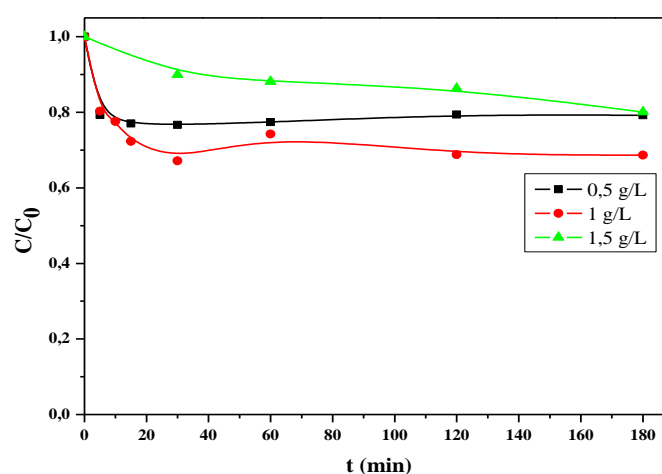


Figure III.86 Disparition de NPX dans le mélange NPX-MGO (10^{-5} M ; 0,5-1,5 g/L ; pH = 4) lors de la réaction thermique

Il apparaît clairement sur la **figure III.86** que la cinétique de disparition augmente quand la masse de MGO augmente jusqu'à atteindre une valeur limite (1 g/L) au-delà de laquelle on remarque un ralentissement de la dégradation du NPX. La masse optimale de MGO a été évaluée à 1 g/L et sera désormais utilisée dans les mélanges destinés à l'irradiation.

III.4.2 Dégradation du NPX en présence de MGO à 365 nm

Pour évaluer la photoactivité du semi-conducteur synthétisé, la dégradation du NPX photoinduite par MGO a été étudiée sous irradiation monochromatique.

Le suivi de la dégradation du mélange NPX-MGO (10^{-5} M ; 1g/L) par spectrophotométrie UV-visible montre une augmentation de l'absorbance, ainsi que la présence d'un point isobestique à 246 nm (**figure III.87**).

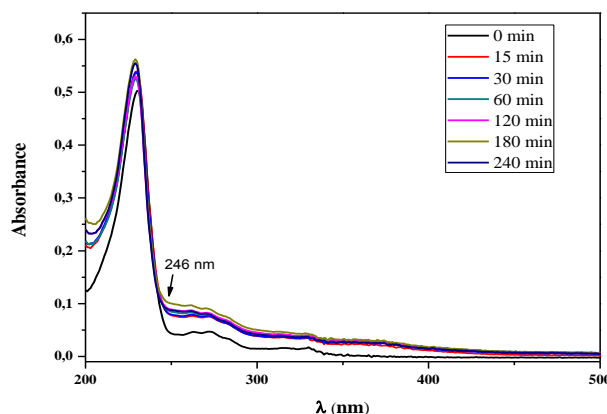


Figure III.87 Evolution spectrale du NPX lors l'irradiation du mélange NPX-MGO (10^{-5} M ; 1 g/L) à 365 nm

Suite à ça, nous avons été amenés à suivre l'étude de la disparition du NPX par la HPLC.

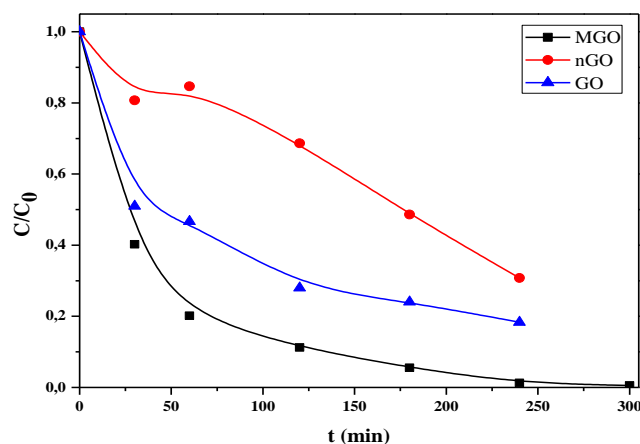


Figure III.88 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges NPX – (MGO, GO, nGO) (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 3)

Il ressort des cinétiques obtenues et illustrées sur la **figure III.88** que la dégradation du NPX en phase hétérogène atteint 99,5% au bout de 5 heures en présence du MGO par rapport aux celles obtenues par la GO et nGO. Ceci qui confirme, que l'augmentation appréciable de la surface spécifique de la MGO ($183,99 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à ceux de la nGO ($17,99 \text{ m}^2/\text{g}$) et la GO ($127,99 \text{ m}^2/\text{g}$) est à l'origine de cette amélioration.

Le chromatogramme du mélange NPX-MGO (10^{-5}M ; 1g/L) montre la disparition du NPX et l'apparition d'un sous-produit majoritaire à $t_r = 8$ minutes, alors que en présence la nGO, 1 sous-produit ont été apparus à $t_r = 7,5$ minutes. Il faut noter que dans le cas de la GO 3 sous-produits à $t_r = 4, 5,3$ et 9 minutes ont été détectés. Cette dissimilitude met en exergue l'implication de plusieurs mécanismes quand la structure de semiconducteurs varie.

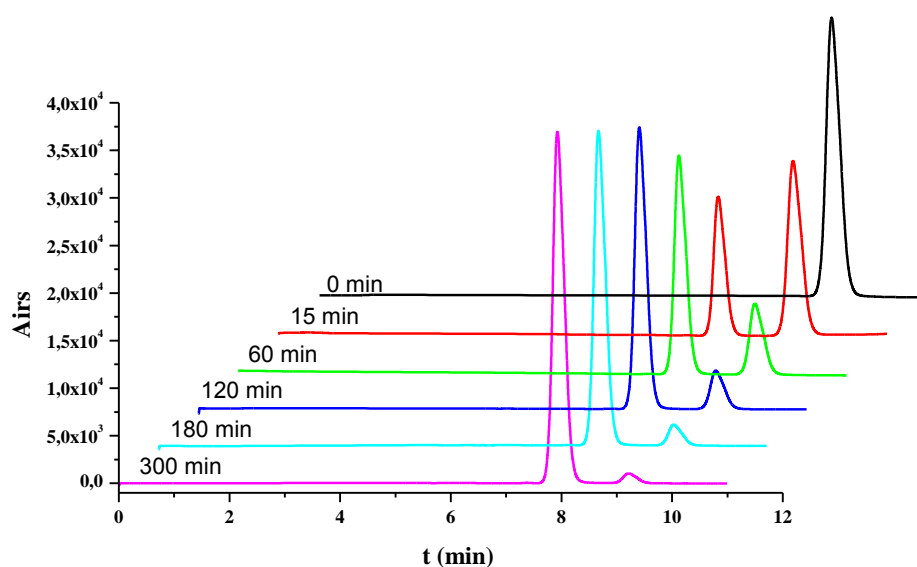


Figure III.89 Chromatogrammes enregistrés lors de l'irradiation à 365 nm du mélange NPX-MGO (10^{-5}M ; 1g/L ; $\text{pH} = 3$; $\lambda = 230 \text{ nm}$; $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ 50/50 + 0,01% acide acétique)

Dosage du Fe(II)

La formation du Fe(II) au cours de processus photochimique révèle des concentrations plus fortes lorsque le MGO est utilisé (**figure III.90**).

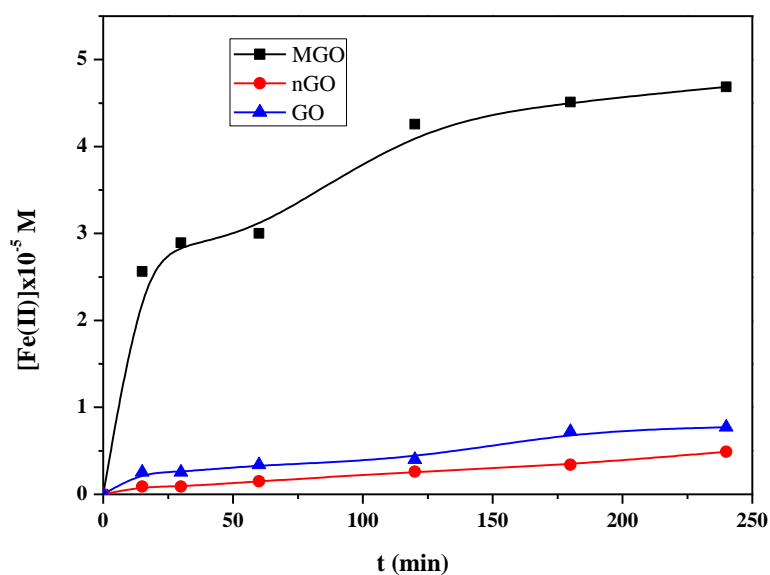


Figure III.90 formation du Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges
 NPX-MGO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3)
 NPX-nGO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3)
 NPX-GO (10^{-5} M ; 1g/L ; pH = 3)

III.4.2.1 Etude paramétrique

✓ Influence de concentration initiale de la MGO

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale de la MGO sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier la concentration de la MGO de 0,5 – 1,5 g/L en gardant la concentration initiale du NPX constante et égale à 10^{-5} M.

Comme la montre la **figure III.91**, les cinétiques de disparition obtenues pour les différentes concentrations de la MGO ont des allures similaires. De plus notons que, l'augmentation de la concentration de la MGO de 0,5 à 1 g/L entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation, toutefois une dose de 1,5 g/L a fait régresser la vitesse de dégradation. Cette observation, peut s'expliquer par le fait qu'à forte concentration les particules du nanocomposite gênent la diffusion de la lumière.

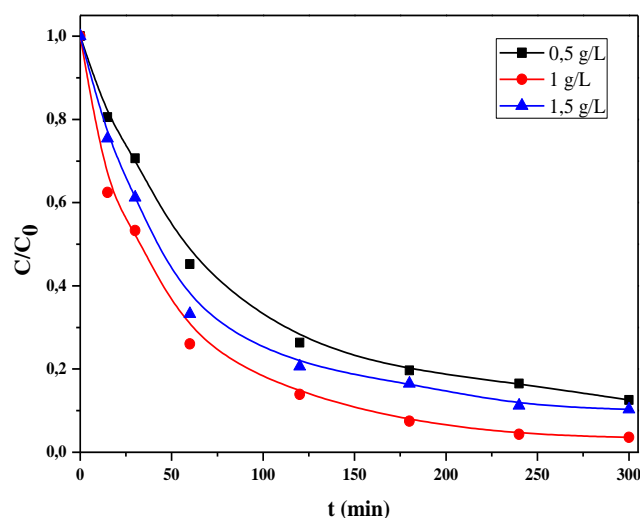


Figure III.91 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365nm du système NPX-MGO (10^{-5} M ; 0,5-1,5 g/L ; 5×10^{-3} M)

Ces différents résultats nous ont amené à utiliser désormais une suspension de 1 g/L de MGO dans la transformation photocatalytique pour les différents systèmes.

✓ Influence du pH

Le pH de la solution influence la charge de surface des oxydes de fer où le point de charge nulle pzc de MGO se situe autour de $\text{pH} = 3,9$. Si le pH de la suspension est inférieur au pzc, la surface de MGO est globalement chargée positivement et inversement. Il est évident que si le polluant et la surface portent la même charge, l'adsorption sera très faible. Nous avons effectué alors des irradiations du mélange NPX-MGO (10^{-5} M ; 1 g/L) à 365 nm à différentes valeurs du pH (valeurs inférieures et supérieures au pzc) (**figure III.92**).

D'après les courbes représentant la cinétique de disparition du NPX en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH, nous constatons que le pH influence la cinétique de dégradation du NPX. En effet, en milieu acide $\text{pH} = 3$, l'élimination du NPX est optimale puisque un pourcentage de 99.5% a été obtenu dans ce cas.

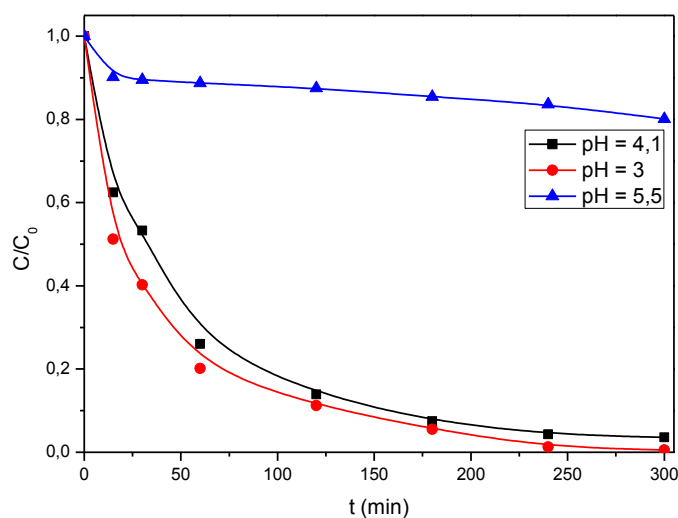


Figure III.92 Disparition du NPX lors de l'irradiation à 365 nm du système NPX-MGO (10^{-5} M ; 1g/L) à différents pH

Une répulsion entre la charge de surface négative de MGO et la charge négative du NPX ionisée explique la régression de l'efficacité du processus photocatalytique dans le cas du pH = 5,5. Alors qu'en milieu acide également (pH = 3 et pH = 4,1), la dégradation résulte de la photodissolution de MGO qui sous irradiation UV supérieure à 300 nm génèrent les ions ferreux Fe(II) et les radicaux hydroxyle (**figure III.92**).

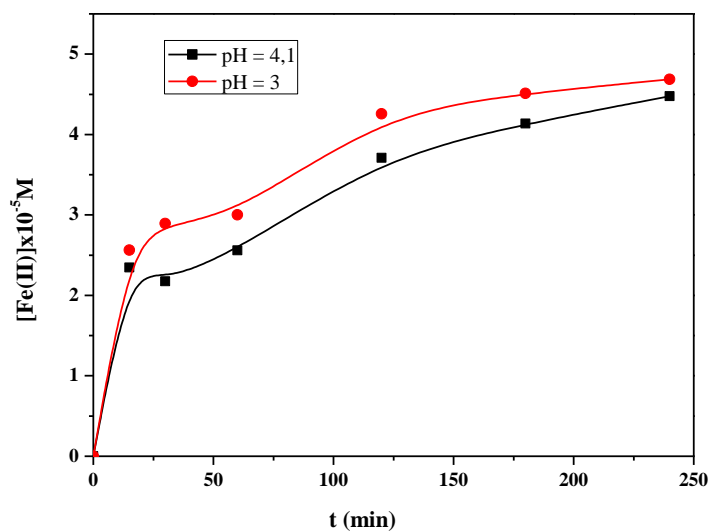


Figure III.93 Formation de Fe(II) dans le mélange NPX-MGO (10^{-5} M ; 1g/L) à différent pH

Le **tableau III.9** présente les constantes de vitesse, coefficients de corrélation et les $t_{1/2}$.

Tableau III.9 : Constante cinétique (k) dégradation de NPX dans le mélange NPX-MGO (10^{-5} M ; 1g/L) à différents pH

pH	3	4,1	5,5
k (min ⁻¹)	1.77×10^{-2}	1.2×10^{-2}	8.4×10^{-4}
R ²	0.990	0.966	0.837
t _{1/2} (min)	39.16	54.15	825.17

- **Mise en évidence des radicaux hydroxyle**

Le rôle des radicaux hydroxyle dans la dégradation du NPX a été mis en évidence grâce à l'introduction d'un piège à radical (l'isopropanol 1 à 2%). Ce dernier a été choisi parce qu'il n'absorbe pas au-delà de 260 nm.

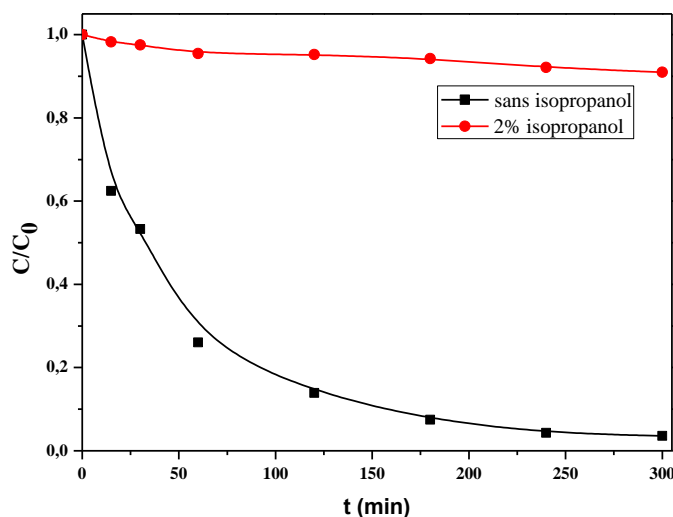


Figure III.94 Cinétique de photodégradation du NPX dans les mélanges NPX – MGO (10^{-5} M; 1 g/L; pH = 4) NPX – MGO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 4) en présence du l'isopropanol

A travers la **figure III.94**, on remarque que l'ajout de 2% d'isopropanol au système NPX-MGO (10^{-5} M ; 1g/L) cause une inhibition totale de la réaction. Les radicaux hydroxyle jouent également un rôle important dans la dégradation du NPX dans ce système.

III.4.3 Comportement du NPX dans le mélange NPX-MGO-H₂O₂

Comme nous l'avons vu dans les cas précédents l'ajout de H₂O₂ au système accélère le processus, nous avons vérifié si dans le cas de nanocomposite cette constatation reste valable.

Nous avons gardé la même concentration de H_2O_2 pour pouvoir la comparer avec les résultats précédents.

Nous avons suivi l'évolution du système NPX-MGO- H_2O_2 (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M à pH = 3) en solution aqueuse par spectrophotométrie UV-visible et la disparition de NPX a été quantifiée par HPLC.

- **Etude par spectrophotométrie**

L'étude du système NPX-MGO- H_2O_2 (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 3) a été réalisée en absence de lumière et à température ambiante. L'évolution du spectre UV-visible du NPX pendant 2 heures a montré une diminution de l'absorbance à 230 nm, ce qui indique une chute de la concentration de NPX, comme il est illustré sur **figure III.95**. De plus, une augmentation de l'absorbance entre 260 et 300 nm pourrait être attribuée à la formation de sous-produits. La présence de point isobestique à 239 nm confirme la transformation dans le mélange qui diffère du système simple.

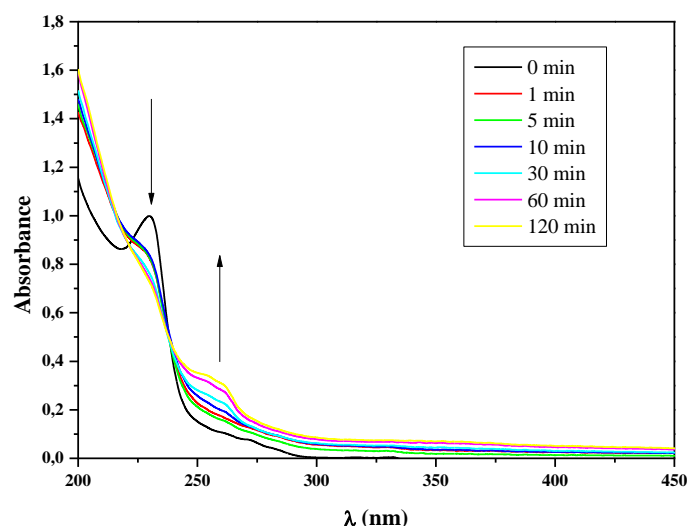


Figure III.95 Evolution du spectre UV-Visible du mélange NPX-MGO- H_2O_2 (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 3)

- **Etude cinétique par HPLC**

La cinétique de dégradation de NPX dans ce mélange est rapide où un maximum de disparition est obtenu après 30 minutes. Comme le montre la **figure III.96** Ce résultat est correctement corrélé avec la formation maximale de Fe (II) au cours de ce processus. La présence de H_2O_2 et de Fe (II) a favorisé processus de Fenton.

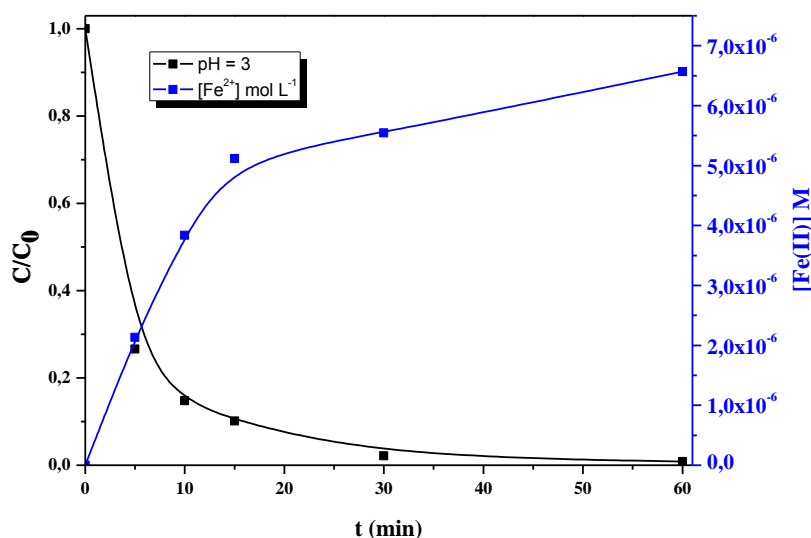


Figure III.96 Disparition et formation de Fe(II) dans le mélange NPX-MGO-H₂O₂ (10⁻⁵ M ; 1 g/L ; 5 × 10⁻³ M ; pH = 3)

En milieu hétérogène également, il a été démontré que la présence de H₂O₂ avec la Goethite favorise un Fenton hétérogène. Par conséquent, la décomposition de H₂O₂ dans ce système dépend également de l'affinité de cette dernière pour les surfaces d'oxyde de fer, de la disponibilité des sites de surface pour l'adsorption de H₂O₂ et du taux de réduction de ≡Fe (III) [4].

S. Lin et M. D. Gurol [4] ont estimé que l'oxydation des polluants par le procédé Fenton se produit avec les radicaux hydroxyles produits de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer dissous présents dans la solution. Tous ces processus ont contribué à la dégradation de NPX.

III.4.3.1 Etude paramétrique

✓ Implication des radicaux [•]OH

Pour étudier la contribution des radicaux hydroxyles dans le mécanisme de dégradation du NPX, l'addition d'isopropanol à 1% (v / v) a totalement inhibé la dégradation du NPX (**figure III.97**). Ce fait indique que la dégradation du NPX est également gouvernée par les radicaux [•]OH.

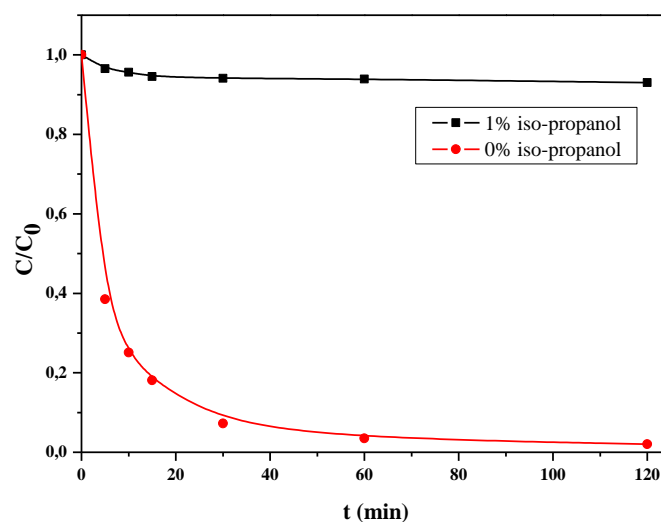


Figure III.97 Dégradation du NPX dans le mélange NPX-MGO-H₂O₂ en présence 1% d'isopropanol (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 4)

✓ Effet de la valeur du pH

Dans les procédés de type Fenton, le pH est un paramètre très important pour l'efficacité du procédé, il convient de mentionner que dans de nombreuses études, les chercheurs ont fait ressortir différentes conclusions sur le pH [5].

Les courbes obtenues lors des expériences effectuées avec le mélange NPX-MGO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M) avec un pH variant de 3 à 5 indiquent une similitude dans l'allure avec une cadence plus prononcée quand le milieu est plus acide. Outre cela, l'efficacité d'élimination la plus élevée, estimée à 100%, est atteinte en 60 minutes dans ces conditions.

Comme dans l'environnement cette acidité n'est pas observée l'examen de ce processus dans des milieux moins acides mérite d'être exploré. En effet, la comparaison entre les valeurs des constantes cinétiques illustrées dans le **tableau III.10** montre que dans l'intervalle de pH 3 à 5 la cinétique a grandement régressé.

Tableau III.10 : Constante cinétique (k) dégradation de NPX dans le mélange MGO-H₂O₂-NPX (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M) à différents pH

pH	3	4	5
k (min ⁻¹)	1.0×10^{-1}	6.5×10^{-2}	2.8×10^{-3}
R ²	0.996	0.992	0.853

L'observation que la constante de vitesse était plus élevée à pH = 3 est probablement due à :

- 1- La concomitance de la réaction de Fenton en phase hétérogène et homogène. Cette dernière opère à des pH acide ($2.8 < \text{pH} < 4$). La contribution de la réaction Fenton homogène résulte de la dissolution de la MGO en milieu acide.
- 2- L'auto-décomposition de H_2O_2 s'accélère et le potentiel d'oxydation des radicaux $\cdot\text{OH}$ diminue lorsque le pH est élevé [6]. Si le pH est supérieur à 3, l'efficacité de l'oxydation diminue rapidement en raison de la stabilité de H_2O_2 qui commence à se décomposer rapidement en oxygène moléculaire sans formation de quantités appréciables de radicaux hydroxyle.

✓ Effet de la concentration en H_2O_2

Comme il a été démontré dans la partie (cf III.3), la présence de H_2O_2 avec la Goethite libère le radical $\cdot\text{OH}$. Nous avons alors voulu vérifier si dans l'état de nanocomposite cette constatation est aussi valable. Le mélange MGO-NPX- H_2O_2 (10^{-5}M ; 1 g/L ; $5 \times 10^{-3}\text{M}$) a été étudié en augmentant la concentration en H_2O_2 de $5 \times 10^{-4}\text{M}$ à 10^{-2}M et en gardant la concentration du substrat et du catalyseur constantes. Il ressort que l'augmentation de la concentration en H_2O_2 a eu un impact positif sur l'efficacité de la dégradation puisque le taux d'abattement du NPX est passé de 75,3% à 98% en 120 min. Le **tableau III.11** montre également une amélioration de la constante de vitesse.

Tableau III.11 Constantes cinétiques (k) de disparition du NPX dans le processus MGO- H_2O_2 à différentes concentrations de H_2O_2

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
k (min^{-1})	1.5×10^{-3}	4.6×10^{-2}	6.5×10^{-2}	5.2×10^{-2}
R ²	0.932	0.964	0.992	0.944

Cependant, dans des milieux plus concentrés en peroxyde d'hydrogène (10^{-2}M) une limitation du processus a été constatée. En fait, la diminution de l'efficacité d'élimination du NPX à une concentration élevée en H_2O_2 (10^{-2}M) était principalement due à la réaction de dismutation déjà décrite dans les systèmes précédents (Eq III.39) [7].



De plus, la recombinaison de $\cdot\text{OH}$ a également contribué à la diminution de l'efficacité de la dégradation du NPX. Hassan et al [8] ont également constaté le même résultat dans l'élimination

de l'Acid Red 1 (AR1) à l'aide d'un catalyseur hétérogène à base d'argile ; ils ont observé qu'avec une augmentation continue de la concentration en H_2O_2 supérieure à $1,2 \times 10^{-2}$ M, le taux de décoloration de AR1 a été réduit.

III.4.3.2 Dégradation du NPX en présence d'irradiation à 365 nm

- **Etude par spectrophotométrie**

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange NPX-MGO- H_2O_2 (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M ; pH=4) lors de l'irradiation artificielle à 365 nm est présentée dans la **figure III.98**.

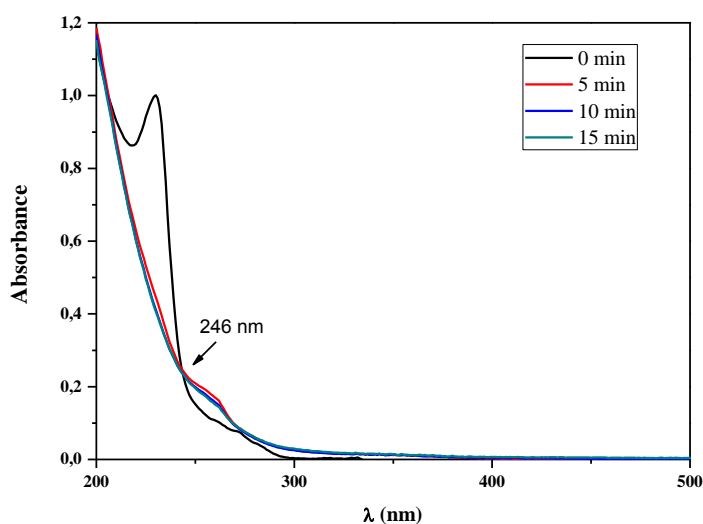


Figure III.98 Evolution du spectre UV-Visible du mélange NPX-MGO- H_2O_2 (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 3) lors de l'irradiation à 365 nm

L'étude spectrale a permis de montrer une diminution de la bande caractéristique à 230 nm durant cette période de temps, outre cela la présence du point isobestique à une longueur d'onde (246 nm) distincte de celle trouvée pour le même système en obscurité (239 nm). Ceci reflète une transformation des constituants plus rapide impliquant des voies supplémentaires que celles observées dans le système simple.

- **Quantification de la disparition par HPLC**

Pour mettre en évidence l'effet de la lumière sur le mélange MGO-NPX- H_2O_2 , l'expérience a été réalisée dans les mêmes conditions et sous éclairage UV à 365 nm. Il apparaît qu'en présence de lumière ultraviolette, le NPX a disparu plus rapidement que dans l'obscurité. La dégradation augmente de 74,9 à 98,4% en 5 minutes (**figure III.99**).

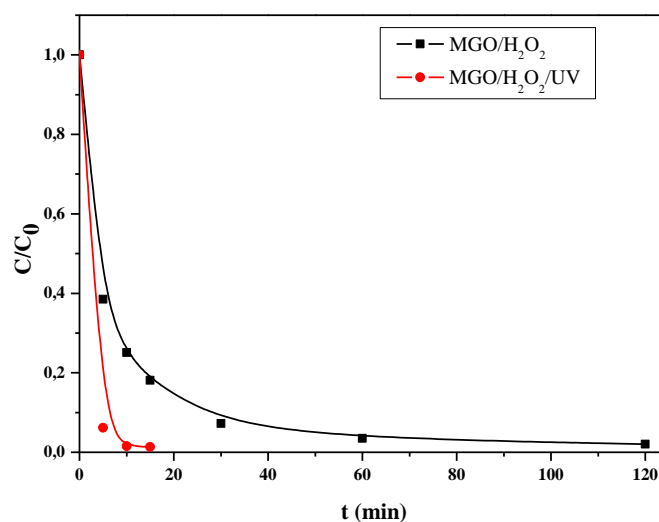
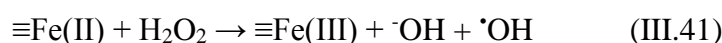
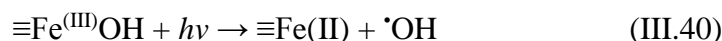


Figure III.99 Disparition du NPX dans le mélange NPX-MGO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 4) à l'obscurité et lors de l'irradiation UV

En présence de lumière l'élimination du substrat est améliorée par l'intervention de plusieurs processus en phase hétérogène comme en phase homogène mettant en jeu le cycle $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. En effet, l'irradiation peut améliorer le processus en présence des particules contenant du fer, en promouvant la photoréduction de $\equiv\text{Fe}(\text{III})$ en $\equiv\text{Fe}(\text{II})$ (Eq. III.40) qui réagit ensuite avec H_2O_2 pour générer des radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface des particules (Eq. III.41).



Ce résultat est aussi conforté par le suivi de la formation du $\text{Fe}(\text{II})$ au cours de l'irradiation du mélange par dosage complexométrique à l'orthophénanthroline et qui montre une formation de cet élément avec un maximum de $7,02 \times 10^{-6}$ M (**figure III.100**).

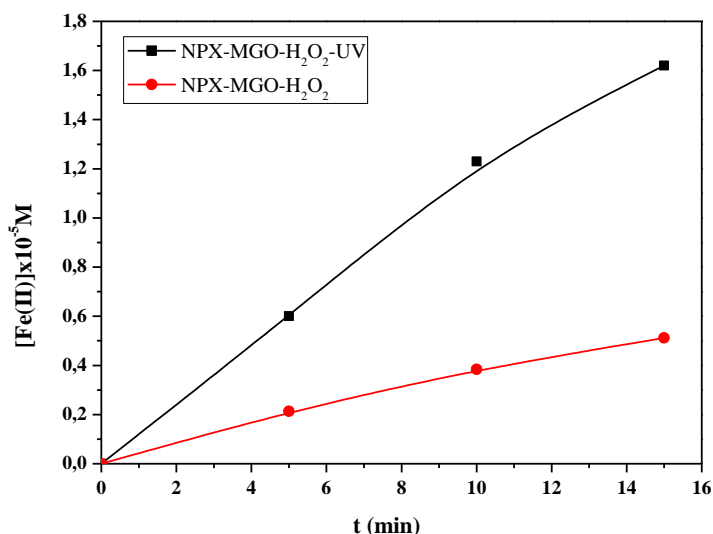


Figure III.100 Formation de Fe(II) dans le mélange NPX-MGO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M) lors de l'irradiation à 365 nm

L'examen du chromatogramme représenté sur la **figure III.101** révèle l'apparition d'un nouveau pic à $t_r = 3,5$ min. La présence de ce sous-produit a été attribuée à la photodécomposition du NPX.

En comparant le système NPX-MGO et NPX-MGO-H₂O₂ il s'avère que ces intermédiaires ne sont pas identiques. Cette différence s'explique par des processus photochimique dépendant du système utilisé.

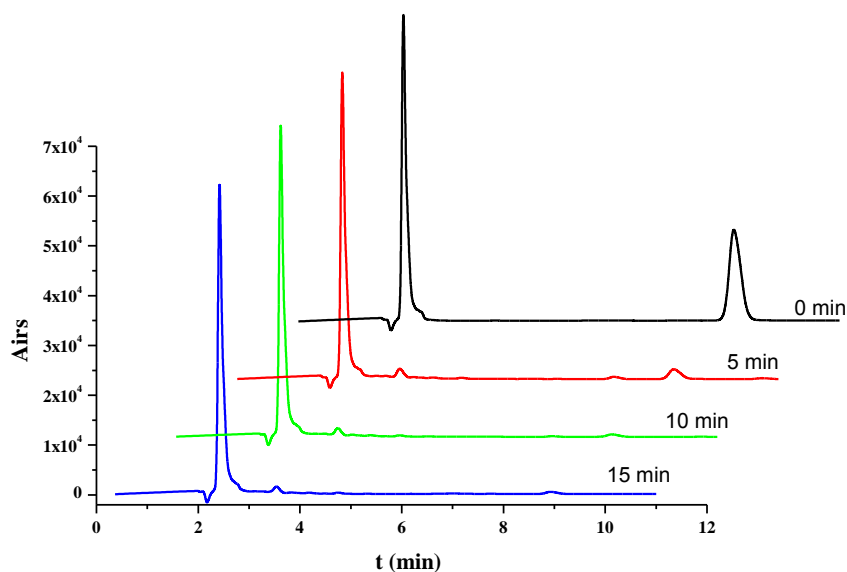


Figure III.101 Chromatogramme enregistré lors de l'irradiation à 365 nm du système NPX-MGO-H₂O₂ (10^{-5} M ; 1g/L ; 5×10^{-3} M ; pH = 3 ; $\lambda = 230$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique)

III.4.3.3 Etude de la minéralisation

Le suivi du carbone organique total (COT) ou de la demande chimique en oxygène (DCO) est d'un intérêt primordial, car ces paramètres nous informent sur la présence de toute la matière organique, y compris le NPX. La DCO a été sélectionnée pour évaluer l'activité catalytique des intermédiaires du NPX puisque ce dernier a disparu complètement en moins de 10 minutes. Le MGO-NPX-H₂O₂ (1 g/L ; 5x10⁻³ M ; 10⁻⁵ M) a été choisi pour se placer dans conditions optimales d'élimination du substrat.

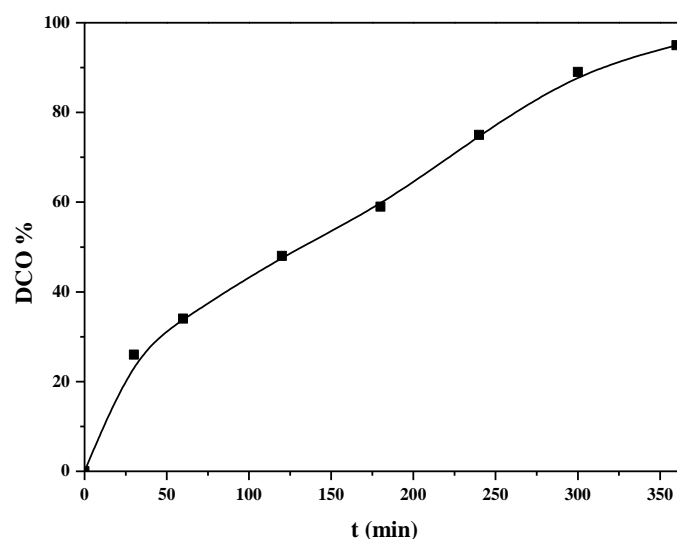


Figure III.102 Minéralisation du NPX dans le système Like-Fenton NPX-MGO-H₂O₂ (10⁻⁵ M ; 1 g/L ; 5x10⁻³ M ; pH =4)

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'abattement d'intermédiaires traduits par la DCO est de 90% en 5 heures (**figure III.102**). Les intermédiaires réfractaires à l'oxydation dans les conditions opératoires nécessitent plus temps pour atteindre la minéralisation totale. Ce travail démontre également que ce système est une méthode encourageante pour le traitement des polluants organiques dans l'environnement naturel.

III.4.3.4 Réutilisation de MGO

D'un point de vue pratique, l'un des traits les plus importants d'un catalyseur est sa réutilisabilité et sa stabilité dans l'utilisation à long terme. Par conséquent, le nanocomposite MGO a été appliqué pendant 4 essais répétés. Après chaque processus de traitement, le nanocomposite de MGO a été séparé par centrifugation, lavé à l'eau distillée, séché et utilisé dans le cycle suivant. Le rendement de dégradation (DE%) au cours de ces quatre applications est illustré à la **figure III.103**. Les résultats obtenus montrent que le support reste stable et efficace même après 4 utilisations. L'excellente stabilité de l'activité catalytique pourrait être

attribuée à la faible perte de fer lors des cycles d'oxydation et à la stabilité structurale du solide [9].

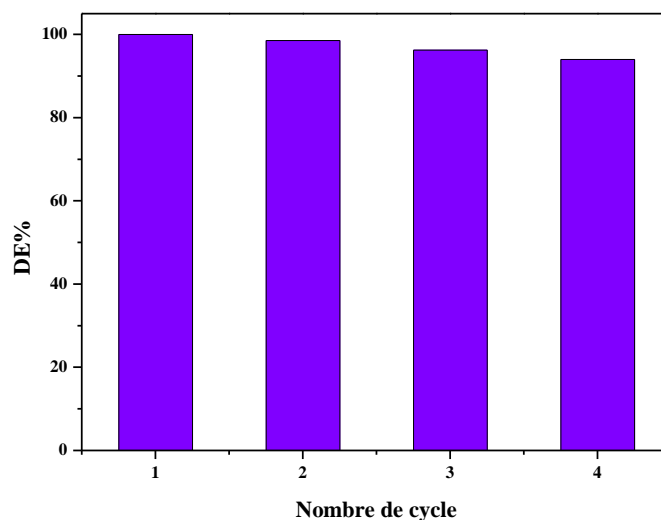


Figure III.103 Dégradation du NPX dans le mélange NPX-MGO-H₂O₂ (10⁻⁵ M ; 1 g/L ; 5x10⁻³ M ; pH = 4)

Conclusion

Dans le but d'améliorer l'efficacité des nanoparticules de la Goethite, la montmorillonite a été utilisée comme support pour augmenter la surface spécifique des nanocomposite (MGO).

La synthèse de ces nanocomposites a été effectuée au niveau de notre laboratoire et caractérisée par différentes techniques l'a qualifiée à la prendre comme photocatalyseur.

Lors de la mise en mélange du NPX avec la MGO en absence de lumière, nous avons montré la présence d'une interaction entre ces constituants en fonction du temps. Cette interaction est attribuée au phénomène d'adsorption du NPX à la surface de la MGO, avec un pourcentage de 33% au bout de 30 minutes.

En présence de lumière, la photodégradation du substrat induit par MGO en solution aqueuse en phase hétérogène, mise en évidence par spectrophotométrie et par HPLC, montre une évolution du spectre plus rapide et la présence du point isobestique à 248 nm. La cinétique de disparition évolue rapidement avec une constante de vitesse de 1,2 x 10⁻² min⁻¹. La formation du Fe(II) en présence du MGO est la plus importante.

Le chromatogramme résultant du mélange NPX-MGO (10⁻⁵M ; 1g/L) montre la disparition du NPX et l'apparition d'un seul sous-produit majoritaire (t_r = 8 minutes), contrairement en présence de GO où 3 sous-produits (tr = 4, 5,3 et 9 minutes) ont été détectés. Ce résultat conforte

l'hypothèse de la formation du complexe observée seulement dans le cas où la GO est utilisé sous la forme particulaire.

L'influence des principaux paramètres réactionnels (comme le pH et la quantité de catalyseur) a été étudiée et montre que :

- La dégradation du NPX en présence de la MGO est optimale à $\text{pH} = 3$ et particulièrement peu affectée à un $\text{pH} = 5,5$.
- La concentration optimale de la MGO est égale à 1 g/L.

L'étude mécanistique a été abordée pour mettre en évidence l'implication des radicaux $\cdot\text{OH}$ en effet l'inhibition complète de la réaction en présence de 2% d'isopropanol confirme leur rôle dans cette réaction.

Dans la seconde partie, l'efficacité du catalyseur MGO pour la dégradation du NPX dans le système combiné NPX-MGO- H_2O_2 a été étudiée en absence et en présence de lumière, les résultats obtenus montrent qu'en absence de lumière :

- Dans les conditions optimales ($\text{pH} = 3$; 1 g/L de dosage de MGO et 3×10^{-5} M de H_2O_2), une dégradation de 100% est acquise au bout de 60 minutes.
- La quantité de Fe(II) formée au cours de ce processus est $6,6 \times 10^{-6}$ M.
- Une inhibition totale après l'ajout de l'isopropanol, qui confirme que le mécanisme réactionnel est dominé par les radicaux hydroxyle.

Le couplage de la lumière avec le système précédent permet d'améliorer l'efficacité de la réaction par l'implication du photo-Fenton hétérogène où :

- Seulement 10 min sont nécessaires pour 100% d'élimination du NPX.
- Le suivi de la formation du Fe(II) au cours de la réaction, montre la formation de ce dernier avec un maximum de $7,02 \times 10^{-6}$ M.

Le suivi de la minéralisation en termes de DCO a montré que les intermédiaires réactionnels nécessitent des temps plus longs que le substrat de départ. En effet, une réduction de 90 % de DCO a été obtenue après 5 heures de traitement.

En outre, le catalyseur MGO pourrait facilement être régénéré et présente une excellente stabilité à long terme.

Références

- [1] Gou, X., Cheng, Y., Liu, B., Yang, B., & Yan, X. (2015). Fabrication and photocatalytic properties of TiO₂/reduced graphene oxide/Ag nanocomposites with UV/Vis response. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(13), 2222-2228.
- [2] Daud, N. K., & Hameed, B. H. (2010). Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron–Montmorillonite K10 catalyst. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 1118-1121.
- [3] Wang, Z., Wang, C., Wang, P., Qian, J., Hou, J., & Ao, Y. (2014). Process optimization for microcystin-LR adsorption onto nano-sized montmorillonite K10: application of response surface methodology. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(9), 2124.
- [4] Lin, S. S., & Gurol, M. D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1417-1423.
- [5] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762-787.
- [6] Fida, H., Zhang, G., Guo, S., & Naeem, A. (2017). Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of colloid and interface science*, 490, 859-868.
- [7] Xiao, C., Li, J., & Zhang, G. (2018). Synthesis of stable burger-like α -Fe₂O₃ catalysts: formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance. *Journal of cleaner production*, 180, 550-559.
- [8] Hassan, H., & Hameed, B. H. (2011). Fenton-like oxidation of acid red 1 solutions Using Heterogeneous catalyst based on ball clay. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2(3), 218.
- [9] Belaidi, S., Setifi, N., Mammeri, L., Remache, W., Benhamouda, K., Sehili, T., & Djebbar, K. (2018). Natural iron oxide as catalyst for heterogeneous photocatalysis and Fenton-like process: kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, 113, 171-178.

III.5 Projection dans l'environnement

L'énergie solaire, inépuisable, gratuite et disponible en très grandes quantité dans notre pays peut constituer une alternative très intéressante pour augmenter l'efficacité du procédé et réduire le coût de traitement (achat de lampes UV, consommation énergétique et entretien du matériel). Pour cela nous avons vérifié la faisabilité de ce système où les mêmes mélanges ont été exposés à la lumière solaire au niveau de la plateforme du laboratoire LSTE.

Les irradiations solaires ont été réalisées durant le mois juillet 2017. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée, la valeur moyenne avoisine $2,840 \text{ mw/cm}^2$. Lors de cette étude nous avons suivi la dégradation du substrat dans les mélanges NPX-semiconducteurs (10^{-5} M ; 1 g/L) sous la lumière solaire par HPLC, la formation du Fe(II) issu de la photoxydoréduction a été également suivie.

III.5.1 Système simple

➤ Cas de la Goethite particule

Une solution de NPX (10^{-5} M) en présence de GO (1 g/L) à $\text{pH} = 3$ a été exposée à la lumière solaire avec une température moyenne de 25°C . Notons que le milieu acide a été sélectionné dans cette expérience pour des raisons de rapidité de la réaction dans ces conditions.

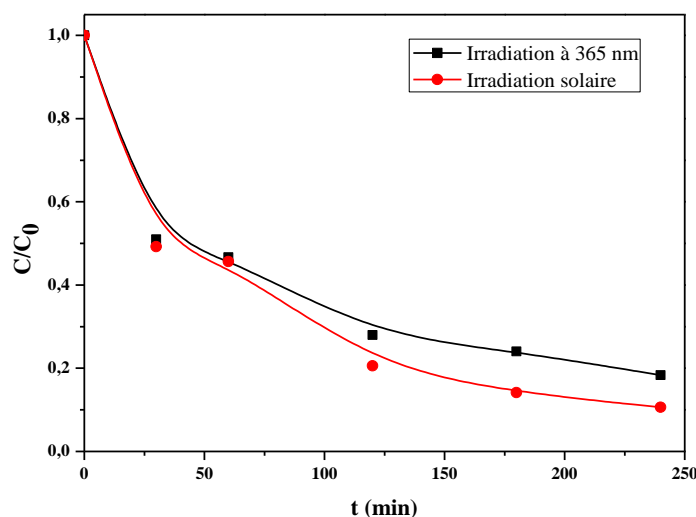


Figure III.104 Cinétique de disparition du NPX dans le mélange NPX-GO (10^{-5} M ; 1 g/L ; $\text{pH} = 3$) lors d'irradiation artificielle à 365 nm et solaire

En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que l'allure des cinétiques est similaire. En effet au début les cinétiques sont superposées et ceci pour la première heure. Cependant, pour des temps plus long le système sous irradiation solaire

est accéléré présentant un taux d'élimination plus élevé. Ce résultat révèle que le processus observé en lumière artificielle peut également être vérifié dans le milieu naturel avec une cadence plus accéléré.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III.1, la Goethite ayant un large spectre d'absorption, une fois exposée au soleil dont le spectre d'émission se trouve constitué d'un nombre infini des rayons UV et visibles donne naissance à des photons susceptibles d'exciter la Goethite et pourrait entraîner par la suite sa photodissolution [1].

Dans le but de voir l'influence de l'irradiation solaire dans la photodissolution de la Goethite, le Fe(II) photogénéré en solution dans le mélange NPX-Goethite lors de l'exposition en lumière solaire a été dosé par complexométrie à l'orthophénanthroline **figure III.105**.

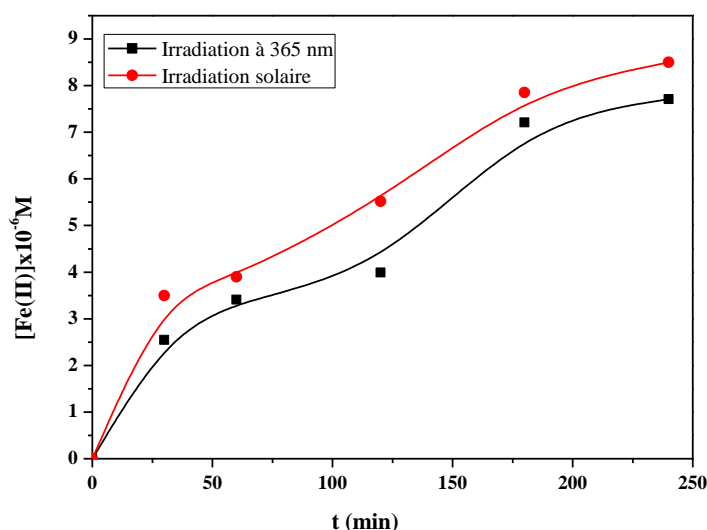


Figure III.105 Formation du Fe(II) dans le mélange NPX– Goethite (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 3) lors d'irradiation artificielle à 365 nm et solaire.

A partir de ces résultats, on peut voir que la dissolution de la Goethite est dépendante aussi de la source d'irradiation. En effet, la cinétique de formation de Fe(II) montre que la quantité formée en irradiation solaire est plus importante par rapport à l'irradiation artificielle.

➤ Cas de la Goethite nanoparticule

Afin de tester la réactivité photochimique des nGO synthétisées dans les conditions environnementales, une étude cinétique de disparition du NPX en solution aqueuse dans le système nGO-UV en milieu naturel a été réalisée dans les mêmes conditions que la GO particulaire. Vu la variabilité de l'intensité lumineuse en fonction des jours le mélange de NPX-nGO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 6) a été exposé au rayonnement solaire naturel pendant le mois de

juillet 2017. L'intensité moyenne du rayonnement solaire mesurée au cours de la réaction est de 2,575 mw/cm².

La **figureIII.106** montre la cinétique de dégradation du NPX en présence d'irradiation naturelle a également la même allure que l'irradiation à 365 nm.

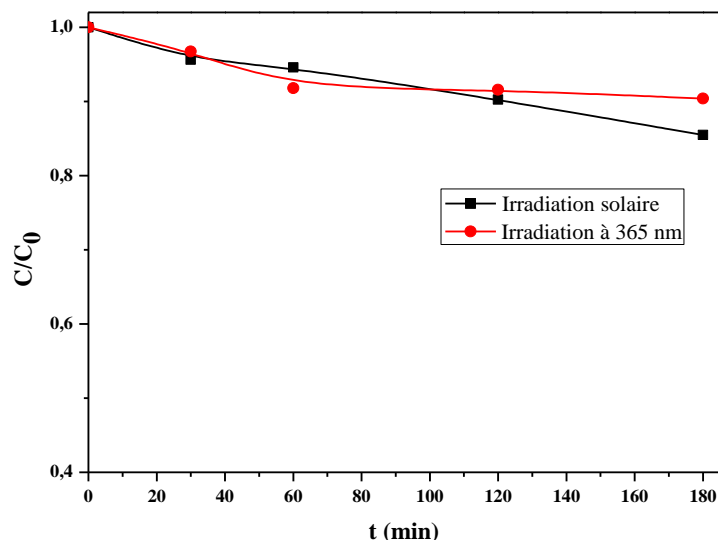


Figure III.106 Cinétique de disparition du NPX en présence d'une suspension de nGO (10^{-5} M, 1 g/L, pH = 6,1) lors de l'exposition en lumière solaire

Une accélération de la vitesse de réaction n'est décelable qu'à partir de 120 minutes et le taux de 17% est atteint au bout de 180 minutes. Ce résultat attendu montre que la lumière même si elle est largement disponible n'a pas amélioré la réaction quand le pH n'est pas à sa valeur optimale.

➤ Cas de la MGO

Dans le cas de ce nouveau matériau un intérêt particulier a été donné à cette étude en lumière naturelle où l'effet de pH a été examiné. Par ailleurs l'effet de la présence de quelques cations métalliques a été également étudié. Le suivi la réaction du mélange NPX-MGO (10^{-5} M ; 1 g/L) a été quantifié par HPLC.

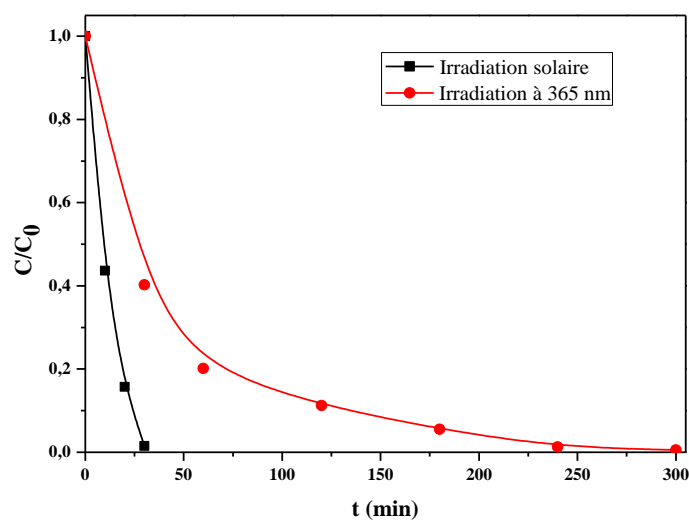


Figure III.107 Cinétique de disparition du NPX en présence d'une suspension de MGO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 4,2) lors de l'exposition en lumière solaire.

D'après la **figure III.107**, il s'avère que le taux de dégradation est plus important sous irradiation solaire où 99% du substrat sont éliminés au bout de 30 minutes.

Comme nous avons mentionné précédemment, la source d'irradiation a un rôle dans la formation du Fe(II).

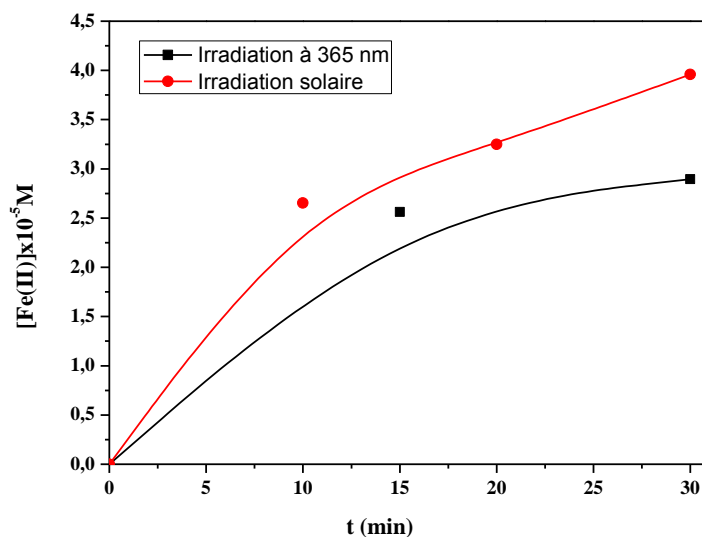


Figure III.108 Formation de Fe (II) dans le mélange NPX– MGO (10^{-5} M ; 1 g/L) lors d'irradiation artificielle à 365 nm et solaire change

Effet du pH de la solution

Pour se rapprocher des conditions environnementales, la disparition photocatalytique du NPX sous irradiation solaire a été étudiée à pH = 6. D'après la **figure III.109**, on constate un ralentissement dans la cinétique de dégradation avec un taux de 59,77% dans 30 minutes.

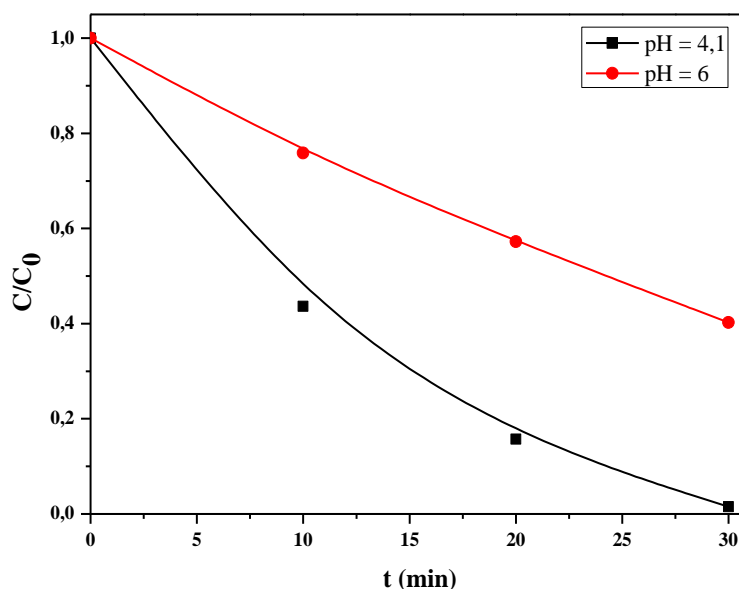


Figure III.109 Cinétique de disparition du NPX en présence d'une suspension de MGO (10^{-5} M, 1 g/L) à différent pH

Ce fait peut être expliqué par la répulsion entre la molécule et la surface du MGO, mais malgré cette répulsion on distingue que le support est efficace pour l'élimination du NPX à pH = 6, ce qui convient avec les conditions environnementales.

Effet de la présence de quelques ions métalliques

Il est admis que la coprésence de certains ions avec NPX peut influencer sur le traitement photocatalytique. Dans la perspective d'évaluer leurs effets sur le rendement de la photodégradation du NPX, la présence des ions fréquemment rencontrés dans les eaux usées ont été évalués. Une solution du NPX en présence du MGO et quelques cations métalliques à une concentration de 2×10^{-5} M a été irradiée pendant 30 minutes. Les résultats sont présentés dans la **figure III.110**.

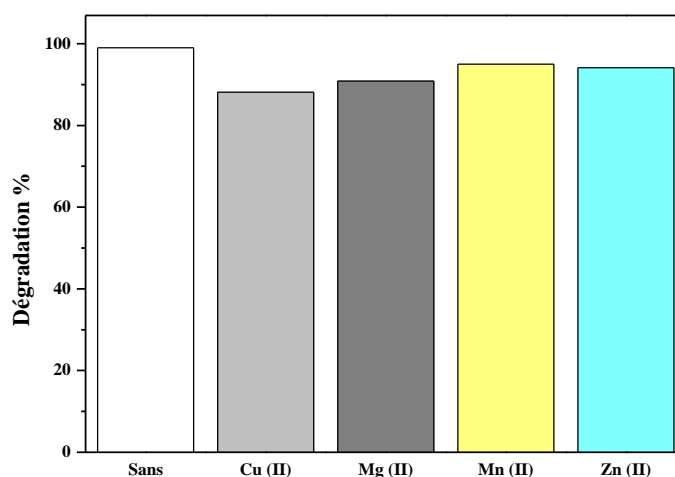


Figure III.110 histogrammes de disparition du NPX en présence d'une suspension de MGO (10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 4,2) en présence de quelques cations métalliques

Nous pouvons noter que la présence des cations inhibe la dégradation du NPX. Cet effet négatif peut s'expliquer par :

- (i) Ces cations peuvent être adsorbés sur la surface du MGO et bloquer ainsi ses sites actifs [2].
- (ii) Piégeage des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et les trous positifs par la réaction d'oxydation avec les cations [3].
- (iii) Les aqua-complexes de ces cations formés dans la solution peuvent également absorber une partie des photons UV (effet d'écran) [2-5]. En effet, le Cu(II) a le taux d'inhibition le plus élevé, ce qui peut être attribué à la photoréduction de ce cation par les électrons du MGO, ceci mène à sa déposition sur la surface du semi-conducteur [5].

III.5.2 Système combiné

Dans le système combiné, nous nous sommes limités à présenter les résultats obtenus avec la GO particulière vu les similitudes comportementales observées avec les autres supports observés au cours de ce travail. La faisabilité du système combiné sous irradiation solaire permet d'expliquer certaines réactions photochimiques vu que le H_2O_2 et les acides carboxyliques sont naturellement présents dans le milieu aquatique

➤ Cas du système NPX-GO- H_2O_2

Afin de tester l'efficacité de l'élimination du NPX de l'eau, lorsque la dégradation est photoinduite par la GO et le peroxyde d'hydrogène dans des conditions environnementales, une

étude cinétique comparative des processus de photodégradation en milieu naturel et artificiel a été réalisée. Les cinétiques de dégradation du NPX dans les systèmes GO/H₂O₂/UV et GO/H₂O₂/lumière solaire où le mélange de NPX, GO et H₂O₂ (10^{-5} M ; 1 g/L ; 5×10^{-3} M) exposé au rayonnement solaire naturel a révélé que le soleil est plus performant quand il est utilisé comme source d'irradiation (**figure III.111**).

Les deux systèmes montrent une efficacité voisine dans la dégradation du NPX.

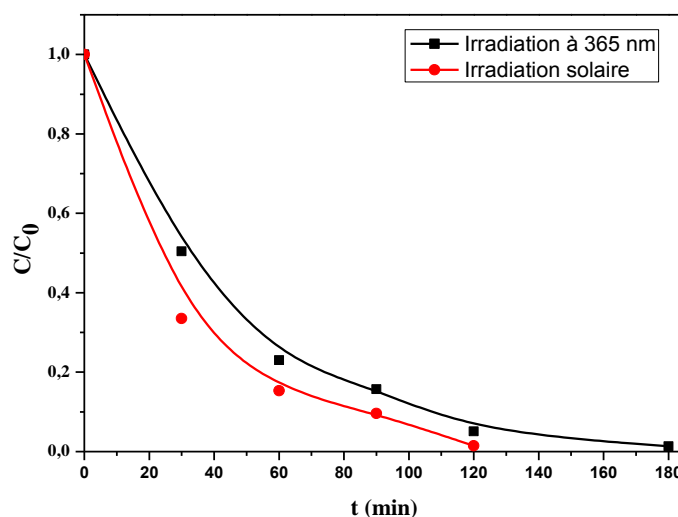


Figure III.111 disparition du NPX dans mélange NPX-GO-H₂O₂ (10^{-5} M, 1 g.L^{-1} , $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH libre 6,3) lors de l'irradiation solaire.

D'un point de vue économique, l'utilisation de la lumière solaire est donc une bonne alternative dans la dégradation des polluants organiques. Le rayonnement solaire peut remplacer avec succès l'irradiation artificielle dans le procédé GO/H₂O₂/UV pour la dégradation des polluants contenus dans les systèmes aqueux dilués, y compris les médicaments.

➤ Cas du système NPX-GO-AOx

Les irradiations solaires ont été également effectuées durant le mois de juillet 2017. L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée ; la valeur moyenne est d'environ 2840 mw/cm^2 . Un mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M) exposé au soleil et la cinétique d'élimination du polluant montre également une amélioration observée après 40 minutes d'irradiation.

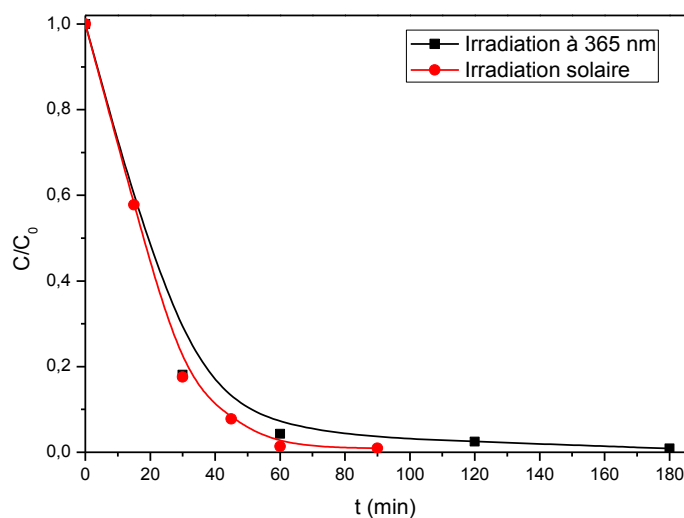


Figure III.112 Disparition du NPX dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M) lors de l'irradiation solaire et artificielle à pH=3

Le taux d'élimination a atteint 99% au bout de 60 minutes (**figure III.112**).

La formation du Fe(II) montre une augmentation dans la quantité formée avec un maximum de $3,5 \times 10^{-5}$ M en 90 minutes.

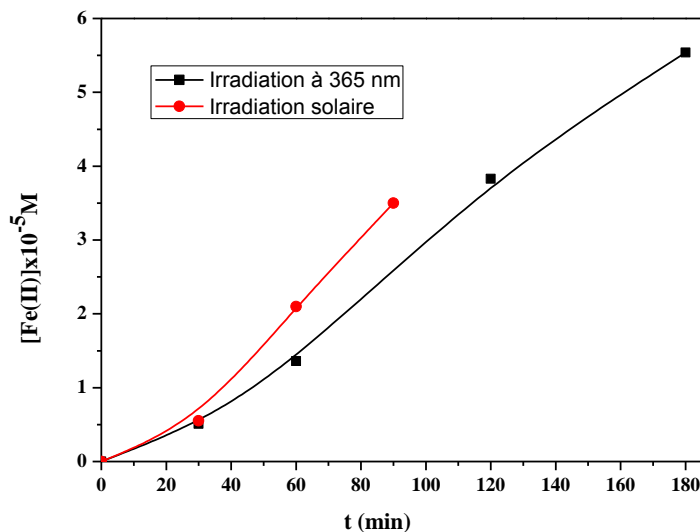


Figure III.113 Formation de Fe (II) dans le mélange NPX-GO-AOx (10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M) lors d'irradiation artificielle à 365 nm et solaire.

Conclusion

L'application des semiconducteurs synthétisés par différents procédés en présence de lumière solaire a été vérifiée dans l'environnement.

L'exposition à la lumière solaire du système simple NPX-photocatalyseurs a montré une faisabilité satisfaisante dans l'élimination du substrat et améliore la performance du processus photocatalytique vu la grande diversité du spectre d'émission solaire. Dans le cas de GO et nGO, une similitude comportementale a été observée, cependant, MGO se distingue par une élimination la plus importante (l'élimination était de 99% au bout de 30 minutes).

Dans le but de voir l'influence de l'irradiation solaire dans la photodissolution de la Goethite, le Fe(II) photogénéré en solution confirme que la dissolution de la Goethite est dépendante aussi de la source d'irradiation.

L'influence de quelques paramètres comme le pH et les cations métalliques a été étudiée pour simuler le milieu environnemental et montre que le pH du milieu a eu la même tendance que celle observée en irradiation artificielle.

L'introduction des métaux a un faible effet inhibiteur sur l'élimination du NPX qui peut s'expliquer par leur adsorption sur la surface du MGO et bloquer ainsi ses sites actifs. En effet, le Cu(II) a eu le taux d'inhibition le plus élevé.

Le système NPX-GO-H₂O₂ a été vérifié seulement dans sa structure particulière vu que la réaction de Fenton et photo-Fenton a dominé quel que soit la nature de la Goethite utilisée. En effet, les cinétiques de disparition du NPX dans le mélange NPX-GO-H₂O₂ sous irradiation naturelle et artificielle présentent des tendances similaires mais se trouvent accélérées par rapport à l'irradiation artificielle. Ceci est attribué au flux photonique solaire dont l'intensité est supérieure à la lampe sans oublier le large spectre du rayonnement solaire.

Le système NPX-GO-AOx a été également examiné dans l'environnement et a montré une faisabilité satisfaisante. Les cinétiques ont été faiblement accélérées par rapport à l'irradiation artificielle.

Références

- [1] Siffert, C. (1989). L'effet de la lumière sur la dissolution des oxydes de fer (III) dans les milieux aqueux (Doctoral dissertation, ETH Zurich).
- [2] Burns, R. A., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Selzer, V. H., Sutter, L. L., & Salman, S. R. (1999). Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE. *Journal of Environmental Engineering*, 125(1), 77-85.
- [3] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
- [4] Kanki, T., Yoneda, H., Sano, N., Toyoda, A., & Nagai, C. (2004). Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 97(1), 77-81.
- [5] Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied catalysis B : environmental*, 23(2-3), 89-114.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a porté essentiellement sur la dégradation du Naproxène par les procédés photocatalytiques, utilisant 3 semi-conducteurs à base oxy(hydroxyde) de Fer(III), dans un contexte d'application d'un procédé écologique sans post-traitement pour éliminer le Fer(II) dissous, ni neutralisation du milieu acide.

Les trois semi-conducteurs synthétisés au laboratoire ont été caractérisés par différentes méthodes spectrales (IR, DRX, MEB /EDX, FRX, BET, SRD, ...). Les résultats obtenus ont bien confirmé leurs structures. Dans une seconde étape les différentes propriétés physico-chimiques ont été présentées. L'étude de la stabilité a montré que ces semi-conducteurs en solution aqueuse sont stables à pH naturel, alors qu'une faible dissolution a été notée en milieu acide.

Lors de la mise en mélange des différents constituants, une étude en absence de la lumière a été réalisée pour déterminer la présence d'éventuelles interactions thermiques. En effet, une interaction entre la Goethite et NPX a été mise en évidence et a été attribuée à une complexation du NPX à la surface de la Goethite ayant comme conséquence la formation d'intermédiaires.

Lors de l'irradiation à 365nm du NPX dans le mélange NPX-Goethite, une transformation du mélange a été mise en évidence par spectrophotométrie UV-Visible et la quantification de la disparition du substrat a permis de montrer une cinétique lente.

L'optimisation des principaux paramètres réactionnels (comme le pH, la quantité de catalyseur et la concentration de substrat) a été réalisée sur le NPX et montre que :

- Dans un domaine de pH compris entre (3-6), la réaction de dégradation s'améliore à pH = 3.
- La vitesse de disparition du NPX progresse avec l'augmentation de la concentration en Goethite jusqu'à une concentration optimale de 1g/L.
- L'augmentation de la concentration du NPX réduit sa vitesse d'élimination

Par ailleurs l'aspect mécanistique du processus photocatalytique gouvernant la disparition du NPX a été également pris en compte. En effet, le suivi de la formation du Fe(II) montre que le Fe(III) est réduit par le transfert de charge ligand-Métal provoqué par l'absorption de photons au cours de l'irradiation de la Goethite. De plus, l'effet de l'oxygène montre que ce paramètre influe partiellement sur la réaction photochimique. Par ailleurs, des expériences réalisées en présence d'isopropanol ont montré que la réaction photochimique se fait majoritairement par les radicaux hydroxyles.

En présence de H₂O₂, la dégradation du NPX par la GO est accéléré où 38 % de dégradation en 3 h ont été obtenus suite à la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ par la réaction de Fenton.

Dans le système combiné NPX-Goethite-H₂O₂-UV, la photodégradation du NPX montre une dégradation très rapide avec une élimination de 100 % obtenue au bout de 90 minutes à pH = 3, ceci en utilisant une concentration en H₂O₂ égale à 5×10^{-3} M. Cette amélioration trouve son origine dans la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ par le processus Fenton hétérogène ainsi que le like-Fenton assistés par l'introduction du H₂O₂ dans le mélange.

L'influence sur le cours de la réaction des paramètres physico-chimiques tels que le pH, la concentration GO et la concentration en peroxyde d'hydrogène ont été abordés.

Le suivi de la minéralisation en termes de DCO a montré que les intermédiaires réactionnels nécessitent des temps plus longs que le substrat de départ.

Les résultats obtenus lors de la dégradation du NPX par le système GO-AOx-UV montrent que la dégradation suit une cinétique de premier ordre avec $k = 5,3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ dans les conditions expérimentales ([NPX] = 10^{-5} M, [AOx] = 10^{-3} M et avec 1 g/L de Goethite). La dégradation du NPX s'accompagne d'une augmentation du pH et la formation de H₂O₂ et Fe(II).

L'utilisation d'isopropanol comme piège à radicaux hydroxyle a montré que le processus de dégradation fait intervenir ces radicaux. Le taux de dégradation dépend des paramètres expérimentaux tels que le pH et la concentration du l'acide oxalique.

Ensuite, la conception et la mise en œuvre d'un nouveau catalyseur de taille nanométrique a été présentée. Le support à base de Goethite a été utilisé en termes d'efficacité cinétique de dégradation du NPX. L'activité photocatalytique du catalyseur a été quantifiée et comparée à celle de la GO en suspension en présence ou non de peroxyde d'hydrogène et l'acide oxalique.

Il en résulte une efficacité de dégradation assez proche de celle de la GO avec tout de même un avantage pour la GO.

Dans le but d'améliorer l'efficacité des nanoparticules de la Goethite, la montmorillonite a été utilisée comme support pour augmenter la surface spécifique du nanocomposite (MGO). La synthèse de ces nanocomposites a été effectuée au niveau de notre laboratoire et caractérisés par différentes techniques l'a qualifiée à la prendre comme photocatalyseur.

Lors de l'étude du système NPX – MGO à l'obscurité et à température ambiante en phase hétérogène, la disparition du NPX mise en évidence par spectrophotométrie UV-Visible et par HPLC, montre que 33% de la concentration en NPX s'est adsorbé au bout de 30 minutes.

Sous irradiation monochromatique à 365 nm, les expériences réalisées en phase hétérogène ont montré l'efficacité du MGO à dégrader ce genre de polluant. En effet, un pourcentage de 96,5% d'élimination a été obtenu au bout de 5h dans les conditions suivantes : $[\text{NPX}] = 10^{-5}$ M, $[\text{MGO}] = 1$ g/L et $\text{pH} = 4$. L'influence de quelques paramètres tels que le pH, dosage du MGO été examinée.

L'ajout d'isopropanol a montré que le procédé passe par un mécanisme radicalaire où les radicaux hydroxyle sont impliqués.

Les procédés Fenton et photo-Fenton hétérogène ont été mis en évidence et les résultats montrent que les conditions optimales du processus ($\text{pH} = 3$, $[\text{MGO}] = 1$ g/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-5}$ M) ont donné une efficacité de dégradation de 100% de la solution contenant 10^{-5} M du NPX en seulement 60 minutes. L'utilisation d'inhibiteurs de radicaux libres a montré que le mécanisme réactionnel est dominé par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Le couplage de la lumière avec le système précédent permet d'améliorer le rendement de la réaction.

Enfin, la minéralisation totale nécessitait une durée beaucoup plus longue que celle observée lors de la disparition de NPX où 90% de la DCO était obtenue après 5 heures. Outre cela, le catalyseur MGO pourrait facilement être régénéré et présente une excellente stabilité à long terme.

Les expériences en plein soleil démontrent que le traitement photocatalytique est réalisable sous irradiation solaire avec une efficacité améliorée pour la purification de l'eau contaminée par le NPX.

Quel que soit leur taille, tous les catalyseurs ont montré une activité photocatalytique. Il apparaît que dans nos conditions expérimentales, l'utilisation du rayonnement solaire reste la solution la plus efficace pour dégradation et la minéralisation du NPX. La bonne utilisation de cette source d'irradiation pourrait constituer une piste d'amélioration des procédés.

Résumé

La photodégradation sous irradiation artificielle et solaire du Naproxène (NPX), induite par 3 semi-conducteurs à base d'oxyde de Fer (III) (Goethite) a été étudiée en solution aqueuse en phase hétérogène. La phototransformation du substrat a été suivie par spectrophotométrie et par HPLC dans les différents systèmes.

Les semi-conducteurs dont la Goethite particulaire (GO), nanoparticulaire (nGO) et le nanocomposite (MGO) ont été synthétisés au niveau du laboratoire et caractérisés par différentes méthodes (DRX, BET, MEB, MET...). Les résultats du DRX montrent une bonne cristallinité. Outre cela, l'analyse par MEB et MET ont révélé que les tailles des particules du GO, nGO et MGO sont : 5 μ m, 37,64 nm et 45,79 nm respectivement.

L'élimination du NPX induite par la GO, en absence et en présence de lumière, a montré une concomitance de deux processus thermique et photochimique agissant avec une cadence plus rapide en présence de lumière. L'optimisation des paramètres importants dans le processus photochimique a été également entreprise dans le but quantifier les réactifs nécessaires à l'accomplissement de la réaction. L'ajout d'activateurs tels que le peroxyde d'hydrogène et l'acide oxalique dans le mélange NPX-GO améliore nettement la disparition du substrat.

Dans une seconde partie, la dégradation du NPX par la GO nanoparticulaire a été entreprise de façon similaire que le système précédant. Une interaction différente de celle observée dans le cas du GO, a été attribuée à une adsorption physique. Cependant, en présence de lumière, la faible amélioration de la cinétique est expliquée par le problème de l'agrégation des nanoparticules. Par ailleurs les systèmes combinés correspondants (nGO/H₂O₂/UV et nGO/AOx/UV) sont plus efficaces en termes cinétiques et génération de \cdot OH.

Enfin, la performance d'un nouveau catalyseur MGO obtenu par l'introduction d'un support à ces nanoparticules a nettement amélioré la dégradation du NPX en absence et en présence de lumière. L'augmentation de la surface spécifique de 17,99 à 183,40 m²/g explique cette amélioration. Le Fe(II) formé dans le mélange montre également la dissolution photocatalytique du MGO. L'efficacité de dégradation du NPX en mélange (NPX-MGO-H₂O₂, pH = 3) a permis d'améliorer le taux de dégradation du NPX à 100% au bout de 60 minutes. La formation de Fer (II) dans le mélange en présence H₂O₂ crée le procédé Fenton dans ces conditions. Les radicaux hydroxyles ont été mis en évidence par l'utilisation de 1% d'isopropanol.

L'illumination de ce mélange a considérablement progressé la réaction avec 100% de dégradation du substrat en seulement 10 minutes.

L'exposition à la lumière solaire du système NPX-photocatalyseurs a montré une faisabilité satisfaisante dans l'élimination du substrat et améliore la performance du processus photocatalytique vu la grande diversité du spectre d'émission solaire. Dans le cas de GO et nGO, une similitude comportementale a été observée, cependant MGO se distingue par une élimination la plus importante (l'élimination était de 99% au bout de 30 minutes).

L'effet du pH et de la présence de métaux permet d'envisager ce procédé de faible cout dans l'élimination de ce genre de polluants émergents.

Mots clés : Naproxène ; Photodégradation ; Nanoparticule ; Nanocomposite ; Goethite ; Fenton.

Abstract

The photodegradation under artificial and solar irradiation of Naproxen (NPX, induced by 3 iron (III) oxy (hydroxide) based semiconductors (Goethite) was studied in aqueous solution in heterogeneous phase. The phototransformation of the substrate was followed by spectrophotometry and HPLC in the different systems.

Semiconductors including particulate Goethite (GO), nanoparticle (nGO) and nanocomposite montmorillonite - Goethite (MGO) were synthesized at laboratory, and characterized by different methods (RDX, BET, SEM, TEM ...). The results of the XRD show good crystallinity. In addition, SEM and TEM analysis revealed that the particle sizes of GO, nGO and MGO are: 5 μm , 37.64 nm and 45.79 nm respectively.

The removal of NPX in the presence of GO, in the absence and in the presence of light, has shown that the NPX is eliminated by both processes with a faster rate in the presence of light and seems closely dependent on the PH. The optimization of important parameters in the photochemical process was also undertaken in order to quantify the reagents necessary for the completion of the reaction. The addition of activators such as hydrogen peroxide and oxalic acid in the NPX-GO mixture significantly improves the disappearance of the substrate.

In a second part, the degradation of NPX by nGO was undertaken in a similar way comparing with GO. It appeared in the systems nGO-H₂O₂-UV and nGO- AO_x-UV are more efficient than the corresponding simple system.

Finally, the performance of the new MGO catalyst has been demonstrated in the degradation of NPX.

In the absence of light, an interaction between NPX and MGO was found where 33% of NPX was eliminated for a quantity of MGO of 1 g / L. Under light irradiation, 96.5% of NPX was degraded after 5 hours. The Fe (II) formed exclusively in the mixture shows the photocatalytic dissolution of the MGO. The influence of some parameters has been treated.

The degradation efficiency of NPX in mixture (NPX-MGO- H₂O₂, pH = 3) made it possible to improve the rate of degradation to 100% NPX in 60 minutes. The formation of iron (II) in the H₂O₂-containing mixture creates the Fenton process under these conditions. The hydroxyl radicals have been demonstrated by the use of 1% isopropanol. Illumination of this mixture significantly advanced the reaction with 100% substrate degradation in only 10 minutes.

Several parameters affecting this process have been optimized: pH, MGO dosage and H₂O₂ concentration.

Under solar irradiation, the results showed that 30 minutes were sufficient for complete degradation of NPX at free pH. The effect of pH and some cationic metals allows considering this low-cost process in the elimination of this kind of emerging pollutants.

Keywords : Naproxène ; Photodégradation ; Nanoparticule ; Nanocomposite ; Goethite ; Fenton.

ملخص

تمت دراسة التحلل الضوئي لنابروكسين (NPX) أثناء التحليل الطبيعي و الاصطناعي، الناجم عن 3 انواع من محفزات أوكسي (هيدروكسيد) الحديد الثلاثي (الجيوثيت) في محلول مائي و في طور غير متجانس. وقد تمت متابعة التفكك الضوئي للمركب بواسطة spectrophotométrie و HPLC في مختلف الخلائط.

تم تحضير المحفزات بما في ذلك: الجيوثيت (GO) ، جسيمات الجيوثيت النانومترية (nGO) والجسيمات النانومترية (MGO) على مستوى المختبر و تمت دراسة خصائصها الفيزيوكيميائية بعدة طرق (DRX ، BET ، MEB ، MET). أظهرت نتائج DRX تبلورًا جيدًا ، و كشفت تحاليل DRX أن أحجام جزيئات GO ، nGO و MGO هي: 5 ميكرون ، 37.64 نانومتر و 45.79 نانومتر على التوالي.

تم تخصيص جزء لدراسة القضاء على NPX في وجود GO في الظلام و تحت إشعاع 365 نانومتر. تدهور الصورة من NPX الناجم عن GO يظهر الحركية بطيئة وتعتمد على الرقم الهيدروجيني. إضافة المنشطات مثل بيروكسيد الهيدروجين و حمض الأكساليك في خليط NPX-GO يحسن بشكل كبير من اختفاء الركيزة. التعرض لأشعة الشمس يحسن بشكل طفيف التدهور.

تم اختبار تدهور NPX من قبل المنظمات غير الحكومية في الجزء الثاني. لقد ظهر في أنظمة nGO / H₂O₂ / UV و nGO / AOx / UV ، وهو مشابه للنتائج التي توصل إليها. goethite (GO). أخيرًا ، تم عرض أداء محفز MGO الجديد لتدهور NPX. في غياب الضوء ، أظهرت النتائج وجود تفاعل بين NPX و MGO ، وتم القضاء على 33 ٪ من التركيز الأولي لكمية من 1 جرام / لتر من MGO. تحت إشعاع الضوء ، تم تدهور 96.5 ٪ من NPX بعد 5 ساعات. يُظهر Fe (II) الذي تم تشكيله حصريًا في الخليط الذوبان الضوئي لحركة MGO. تم علاج تأثير بعض المعلمات.

جعلت كفاءة تحلل NPX في الخليط (10-5) (NPX-MGO-H₂O₂) مول L-1 ، 1 جم L-1 ، 3-5.10 مول L-1 عند درجة الحموضة = 3 من الممكن القضاء عليها عند 100 ٪ NPX في 60 دقيقة مع معدل ثابت $k = 10^{-1}$ دقيقة⁻¹. يوضح تكوين الحديد (II) تورط عملية فنتون ، التي تم تنفيذها في درجة الحموضة = 3. وقد أثبتت جذور الهيدروكسيل من خلال استخدام 1 ٪ من الأيزوبروبانول كمستشعر. حسنت الأشعة فوق البنفسجية التفاعل بشكل كبير مع تدهور بنسبة 100 ٪ في 10 دقائق فقط. تم الحصول على درجة تمعدن تصل إلى 90 ٪ بعد 5 ساعات. تم تحسين العديد من المعلمات التي تؤثر على هذه العملية: درجة الحموضة ، جرعة MGO وتركيز H₂O₂.

تم فحص تأثير الأس الهيدروجيني وبعض المعادن الكاتيونية تحت إشعاع الشمس ، وأظهرت النتائج أن 30 دقيقة كانت كافية لتحطيم 100 ٪ من NPX في درجة الحموضة الحرة.

الكلمات المفتاحية: نابروكسين. التحلل الضوئي. جسيمات متناهية الصغر. بمركب متناهي في الصغر. الجيوثايت. فنتون.