

N° d'ordre : 3809

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et développement Durable

Structure de recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement

Discipline : Chimie

Spécialité : Sciences Analytiques et environnement

Présentée et soutenue le : 15/07/2023 par :

Ibtihal MIMOUNI

Élimination photocatalytique de résidus médicamenteux par des matériaux synthétisés à base de fer : cas de l'ibuprofène et du diclofenac

JURY

| | | |
|-----------------------------|---|--------------------------|
| Souad EL HAJJAJI | PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences - Rabat | Présidente |
| Ahde EL IMACHE | PH, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Ecole Supérieure de technologie-Fès | Rapporteuse/Examinatrice |
| Hanane BENZEID | PH, Université Mohammed V, Faculté de médecine et de pharmacie - Rabat | Rapporteuse/Examinatrice |
| Mouloud EL MOUDANE | PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences – Rabat | Rapporteur/Examinateur |
| Lotfi RGHIOUI | PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences - Rabat | Examinateur |
| Mohammed EL AZZOUZI | Professeur Expert, Université Mohammed V, Faculté des Sciences, - Rabat | Co-directeur de Thèse |
| Mohammed ALAOUI EL BELGHITI | PES, Université Mohammed V Faculté des Sciences - Rabat | Directeur de Thèse |
| Asmae BOUZIANI | Docteur expert Attaché de recherche, Université technique du Moyen-Orient, Faculté d'ingénierie –Ankara Turquie | Invitée |

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicace

Louange et Gloire à Allah qui m'a accordé l'aboutissement de ce travail.

À ma très chère mère, Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je te porte, ni la profonde gratitude que je te témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

À ma fille, mon trésor le plus précieux, que Dieu te protège et te garde en bonne santé

À mon cher mari, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitude.

À ma sœur merci d'être là quand ça ne va pas. Merci de me prêter ton épaule quand j'en ai de besoin.

À mon frère, qui a toujours les mots qu'il faut et qui sait reconnaître les moments où j'ai simplement besoin d'une oreille attentive pour m'écouter.

À ma grand-mère, mes tantes, mes oncles, et mes cousins, à ma belle-famille que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

À Mon amie, ma sœur, Fatima Ezzahra, tu sais comme personne me remonter le moral quand je ne vais pas bien. Et tu sais surtout m'accompagner dans toutes les étapes de ma vie.

À mon amie, mon Co-encadrante, Asmae, les mots ne seront te donner justice parce que je suis sûre que je ne serais pas arrivée où j'en suis sans toi, merci de m'avoir encouragé et soutenu pendant toutes ces années, sans jamais faillir

Remerciements

Ce travail est effectué au laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement de la faculté des sciences de Rabat sous la direction du Professeure **Souad El HAJJAJI**.

Je voudrais remercier tout particulièrement le professeur **Mohammed ALAOUI EL BELGHITI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Rabat, mon encadrant, qui m'a dirigé tout au long de ces années de thèse. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant. Enfin, ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

Monsieur **Mohammed El AZZOUZI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Rabat, mon Co-encadrant pour sa haute culture scientifique, son encouragement, son soutien et l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches. Merci de m'honorer en assistant à cette thèse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

C'est avec un grand plaisir, que je remercie Madame **Souad El HAJJAJI**, Professeure de l'enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté la présidence cette thèse, malgré ses lourdes préoccupations, qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Madame **Ahde El IMACHE**, Professeur Habilité au département Génie des procédés à l'école supérieure de technologie de Fès, pour avoir très aimablement accepter de faire partie de ce jury, pour l'aide scientifique qu'elle a bien voulu apporter à ce travail, pour avoir accepté de l'examiner et de le rapporter et pour ses précieuses discussions scientifiques, merci infiniment.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame **Hanane BENZEID**, Professeur Habilité à la faculté de médecine et de pharmacie de Rabat, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être rapporteur de ce travail et de le juger.

C'est avec un grand plaisir, que je remercie Monsieur **Mouloud EL MOUDANE** Professeur Habilité au département de chimie à la faculté des sciences de Rabat, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury, d'avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur **Lotfi RGHIOUI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur au département de chimie à la faculté des sciences de Rabat, d'avoir bien voulu accepter d'être examinateur de cette thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à Madame **Asmae BOUZIANI**, Docteur attaché de recherche à la Faculté d'ingénierie, Université technique du Moyen-Orient Ankara Turquie, Je tiens à lui formuler mon estime et ma profonde gratitude pour le soutien et l'appui qu'elle n'a cessé de me prodiguer et des échanges scientifiques fructueux qu'on a eu ensemble ainsi que pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à mes recherches. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements les plus chers.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancées en particulier la photocatalyse en milieux hétérogène (photocatalyse à base de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de FePO_4). La diffraction des rayons X (XRD), (TGA), la spectroscopie infrarouge (IRTF), la physisorption, (DRS), (XPS), (SEM) ont été utilisées pour étudier l'influence de diverses températures de calcination sur la structure cristalline, la morphologie et les propriétés optiques de FePO_4 ainsi que de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. L'efficacité de dégradation photocatalytique la plus élevée pour le diclofénac a été obtenue avec le photocatalyseur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 300 °C (96 %). Dans cette contribution, FePO_4 a été synthétisé à l'aide d'une méthode sol-gel inorganique modifiée et utilisée pour éliminer l'ibuprofène. Les résultats ont indiqué que FePO_4 a une activité élevée sous irradiation artificielle de la lumière du soleil, et l'élimination de l'IBP était de 97 % après 120 min.

Mots clés : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FePO_4 , diclofénac, photocatalyse, ibuprofène, sol-gel inorganique, procédés d'oxydations avancées.

Abstract

This work deals with the study of water depollution by advanced oxidation processes in particular photocatalysis in heterogeneous media (photocatalysis based on α -Fe₂O₃ and FePO₄). X-ray diffraction (XRD), (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), physisorption, (DRS), (XPS), (SEM) were used to study the influence of various calcination temperatures on the crystal structure, morphology and optical properties of FePO₄ as well as α -Fe₂O₃. The highest photocatalytic degradation efficiency for diclofenac was obtained with the α -Fe₂O₃ photocatalyst calcined at 300 °C (96%). In this contribution, FePO₄ was synthesized using a modified inorganic sol-gel method and used to remove ibuprofen. The results indicated that FePO₄ has high activity under artificial sunlight irradiation, and the removal of PBI was 97% after 120 min

Keywords : α -Fe₂O₃, FePO₄, diclofenac, photocatalysis, Ibuprofen, Inorganic sol-gel, advanced oxidation processes.

Liste des abréviations

| | |
|---------------|--|
| ISO | : Organisation internationale de normalisation |
| DCF | : Diclofénac |
| AINS | : Anti inflammatoire non stéroïdien |
| IBP | : Ibuprofène |
| Kd | : Coefficient de distribution solide-eau |
| logKow | : Coefficient octanol-eau |
| POA | : Procédés d'Oxydation Avancée |
| pKa | : Constante de dissociation |
| t1/2 | : Demi-vie |
| STEP | : Station d'épuration |
| CE50 | : Concentration efficace médiane |
| C | : Concentration |
| POA | : Procédés d'oxydation avancée |
| STEP | : Station d'épuration |
| RdM | : Résidus des médicaments |
| IUPAC | : Union Internationale de chimie pure et Appliquée |
| DRX | : Diffraction des rayons X |
| JCPDS | : Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| LMH | : Largeur à mi -hauteur |
| OCDE | : Organisation de coopération et de développement économiques. |
| COX | : Cyclooxygénase |
| COV | : Composé organique volatil |
| NOx | : Oxyde d'azote |
| BET | : Brunauer, Emmett et Teller |
| MEB | : Le microscope électronique à balayage |
| DRFTIS | : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry |
| IRTF | : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| XPS | : Les spectroscopies de photoélectrons X |
| SEAC | : La spectroscopie électronique pour l'analyse chimique. |

SDE : La spectroscopie à dispersion d'énergie
SEM : Scanning electron microscope
ESR : Electron spin resonance
DFT : Density functional theory
TDOS : Total density of state
ATG : Analyse thermogravimétrique
ATD : analyse thermique différentielle
FP : Phosphates de fer
ARS : Courbe d'absorption en réflexion diffuse
BI : Bande interdite
BV : Bande de valence
BC : Bande de conduction

Liste des figures

CHAPITRE I : Généralités Bibliographiques

| | |
|---|-----------|
| <i>Figure I- 1-médicament - composition, origine et formes.....</i> | <i>5</i> |
| <i>Figure I- 2-Processus de suivi de la molécule au médicament</i> | <i>6</i> |
| <i>Figure I- 3-le parcours du médicament de la fabrication à la distribution</i> | <i>8</i> |
| <i>Figure I- 4-Métabolisme et réactions de phase I et II.....</i> | <i>9</i> |
| <i>Figure I- 5-Sources et voies d'entrée des résidus pharmaceutiques dans l'environnement [15].....</i> | <i>12</i> |
| <i>Figure I- 6-Structure chimique du diclofénac</i> | <i>17</i> |
| <i>Figure I- 7-Structure chimique de l'ibuprofène</i> | <i>18</i> |
| <i>Figure I- 8-Métabolisation de l'ibuprofène [59].</i> | <i>20</i> |
| <i>Figure I- 9-les principaux métabolites du diclofénac lors de la phase I et II de son métabolisme [64].</i> | <i>21</i> |

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

| | |
|--|-----------|
| <i>Figure II- 1-Structure chimique de l'hématite (α-Fe₂O₃).....</i> | <i>30</i> |
| <i>Figure II- 2-Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires. P1, P2, P3, sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg.....</i> | <i>31</i> |
| <i>Figure II- 3-chambre Debye Scherrer.....</i> | <i>32</i> |
| <i>Figure II- 4-Schéma d'un diffractomètre à compteur.</i> | <i>33</i> |
| <i>Figure II- 5-Principe de fonctionnement du MEB.</i> | <i>35</i> |
| <i>Figure II- 6-Principe de spectrophotomètre en mode réflectance diffuse.....</i> | <i>36</i> |
| <i>Figure II- 7-Schéma de principe d'un FTIR.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Figure II- 8-Schéma du principe d'un spectromètre.</i> | <i>40</i> |

CHAPITRE III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| Figure III- 1-Diffractogramme pour les poudres α -Fe ₂ O ₃ calcinés à différentes températures..... | 44 |
| Figure III- 2-Spectres FTIR de α -Fe ₂ O ₃ calciné à différentes températures. | 45 |
| Figure III- 3-Images MEB de α -Fe ₂ O ₃ calciné à différentes températures ; (a) 300 °C ; (b) 400 °C ; (c) 500 °C ; (d) 600 °C. | 46 |
| Figure III- 4-EDS de α -Fe ₂ O ₃ calciné à différentes températures ; (a) 300°C ; (b) 400°C ; (c) 500 °C ; (d) 600 °C. | 47 |
| Figure III- 5-Spectre d'absorption UV-visible en mode réflexion diffuse. | 47 |
| Figure III- 6-Courbes ESR facteur g en fonction de l'intensité (a), champ magnétique en fonction de l'intensité (b)..... | 49 |
| Figure III- 7-Structure de bande (a), Densité d'état de α -Fe ₂ O ₃ (b)..... | 50 |
| Figure III- 8- a) Photolyse du DCF en présence de lumière UV uniquement, b) Dégradation photocatalytique du DCF en présence de α-Fe₂O₃ calciné à différentes températures à l'obscurité..... | 51 |
| Figure III- 9-Courbes de conversion pour la photodégradation du DCF en présence de α -Fe ₂ O ₃ calciné à différentes températures (a), le taux de dégradation de différents échantillons à 120 min (b)..... | 52 |
| Figure III- 10-Isothermes L-H d'adsorption. | 53 |
| Figure III- 11-Courbes de distribution des bandes interdites de l' α -Fe ₂ O ₃ calciné à différentes températures. | 55 |
| Figure III- 12-Génération schématique de radicaux OH• dans α -Fe ₂ O ₃ | 56 |
| Figure III- 13-Courbes de dégradation photocatalytique du DCF en présence de 10 ml de H ₂ O ₂ et α -Fe ₂ O ₃ calciné à différentes températures (a), Comparaison du % de vitesse de dégradation du DCF en présence et absence de H ₂ O ₂ (b)..... | 57 |
| Figure III- 14- Diffractogramme du phosphate de fer calciné à 600 ° C..... | 59 |
| Figure III- 15-Analyse TG-ATD de FePO ₄ ·xH ₂ O. | 60 |
| Figure III- 16-Spectres IRTF du PF calciné à 600 °C | 61 |

| | |
|--|----|
| Figure III- 17-Les spectres de réflectance UV-vis de FePO ₄ . Graphique inséré : graphique Tauc. | 62 |
| Figure III- 18-Isotherme d'adsorption/désorption d'azote, avec l'insertion de la taille des pores de FePO ₄ | 63 |
| Figure III- 19-(a) images MEB et (b) EDS du FePO ₄ calciné à 600 °C..... | 63 |
| Figure III- 20-Résultats XPS de (a) spectres d'enquête de FePO ₄ ; Spectres haute résolution de (b) Fe 2p, (c) P 2p et (d) O 1s. | 65 |
| Figure III- 21-(a)Tracés de conversion de la photodégradation de l'IBP pour les photocatalyseurs préparés sous le soleil. (b) Courbes cinétiques ($\ln(C/C_0) = f(t)$) de la photodégradation de l'IBP. | 66 |
| Figure III- 22-Réutilisation de FePO ₄ pour la dégradation photocatalytique de l'IBP sous illumination solaire. | 67 |
| Figure III- 23-Dégradation photocatalytique de l'IBP par FePO ₄ sous éclairage solaire artificiel en présence de piègeurs : C ₃ H ₈ O, CH ₂ O ₂ et BQ. | 68 |
| Figure III- 24-Mécanisme photocatalytique de la dégradation de l'IBP par le FePO ₄ sous irradiation solaire artificielle..... | 69 |
| Figure III- 25-Taux de germination des graines de maïs en solution aqueuse IBP et IBP traitée..... | 70 |

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités

| | |
|---|-----------|
| Tableau I- 1-Concentrations en résidus pharmaceutiques (en µg/L) dans les influents et effluents de STEPs et rendements d'élimination | 11 |
| Tableau I- 2-Propriétés physico-chimiques du DCF et de l'IBP..... | 19 |
| Tableau I- 3-Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques. | 23 |

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | |
|--|-----------|
| Tableau III- 1-Taille des cristallites des photocatalyseurs synthétisés. | 44 |
| Tableau III- 2-Bande interdite des photocatalyseurs synthétisés. | 48 |
| Tableau III- 3-Efficacité de la dégradation et la constante de vitesse. | 53 |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Dédicace..... | i |
| Remerciement..... | ii |
| Résumé..... | iv |
| Abstract..... | v |
| Liste des abréviations..... | vi |
| Liste des figures..... | viii |
| Liste des Tableaux..... | xi |
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Étude bibliographique | 4 |
| I- Généralités sur les substances pharmaceutiques | 4 |
| I-1- Composition du médicament..... | 4 |
| I-2- Synthèse industrielle des produits pharmaceutiques | 5 |
| I-3- Développement du médicament | 5 |
| I-4- Mise au point d'un médicament | 6 |
| I-5- Processus de fabrication d'un médicament | 6 |
| I-6- La consommation des médicaments..... | 8 |
| I-7- Métabolisme (biotransformation)..... | 8 |
| I-8- L'origine des molécules pharmaceutiques | 9 |
| I-9- Risques associés aux résidus des médicaments dans l'environnement | 13 |
| I-10- Caractérisation de l'élimination des RdM..... | 14 |
| II- Ibuprofène et Diclofénac | 17 |
| II-1- Définitions des termes..... | 17 |
| II-2 - Propriétés physico-chimiques de DCF et l'IBP | 18 |
| II-3- Métabolisme et mode d'action du DCF et de l'IBP | 20 |
| II-4- Impacts sur les organismes et l'environnement | 21 |
| III- Procédés d'oxydation avancée (POA) | 22 |
| IV- Photocatalyse | 24 |
| VI-1- Domaines d'application..... | 25 |
| VI-2- photocatalyse hétérogène..... | 26 |
| VI-3- Oxydation photon- fenton hétérogène | 27 |
| Chapitre II : Matériels et Méthodes..... | 29 |
| I. Synthèse des matériaux | 29 |

| | |
|---|-----------|
| a- Synthèse de l'oxyde de fer | 29 |
| b- Synthèse des phosphates de fer | 30 |
| II. Méthodes de caractérisations | 30 |
| 1- Diffraction des rayons x | 30 |
| 2- La physisorption d'azote (BET) | 33 |
| 3- Microscope électronique à balayage (MEB) | 34 |
| 4- Spectroscopie à réflexion diffuse (DRS) | 35 |
| 5- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) | 37 |
| 6- Les spectroscopies de photoélectrons X (XPS) | 38 |
| 7- Spectroscopie d'absorption UV- Visible | 39 |
| III. Test photocatalytique | 40 |
| IV. Cinétique photocatalytique | 41 |
| V. Test de germination (IBF) | 42 |
| VI. Identification des espèces actives par expérience de piégeage des radicaux | 42 |
| Chapitre III : Résultats et Discussion | 43 |
| Partie A : Effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique de l'oxyde de fer | 43 |
| I- Caractérisations de l'oxyde de fer | 43 |
| I-1- Diffraction des rayons X | 43 |
| I-2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR | 45 |
| I-3- Microscope électronique à balayage | 45 |
| I-4- Spectrométrie d'absorption en réflexion diffuse | 47 |
| I-5- Résonance de spin électronique | 48 |
| I-6- Calcul théorique | 49 |
| II- Activité photocatalytique | 50 |
| II-1- Tests de photolyse et adsorption | 50 |
| II-2- Photocatalyse du DCF en présence de α -Fe ₂ O ₃ calciné à différentes températures | 51 |
| II-3- Étude cinétique | 52 |
| II-4- Mécanisme photocatalytique | 53 |
| II-5- Effet du peroxyde d'hydrogène | 56 |
| Partie B : Activité photocatalytique du phosphate de Fer : Photodégradation de l'Ibuprofène | 58 |
| I- Caractérisations du phosphate de fer | 58 |
| I-1- Diffraction des rayons X | 58 |
| I-2- Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle | 59 |
| I-3- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier IRTF | 60 |
| I-4- Spectrométrie d'absorption en réflexion diffuse | 61 |

| | |
|--|-----------|
| I-5- N ₂ Adsorption-désorption..... | 62 |
| I-6- Microscopie électronique à balayage | 63 |
| I-7- Analyse XPS..... | 64 |
| II- Activité photocatalytique..... | 65 |
| II-1- Photocatalyse de L'IBP en présence de FePO ₄ calciné à différentes températures | 65 |
| II-2- Réutilisation du photocatalyseur | 66 |
| II-3-Identification des espèces actives par expérience de piégeage des radicaux | 67 |
| II-4- Mécanisme photocatalytique..... | 68 |
| II-5- Expérience de phototoxicité..... | 70 |
| CONCLUSION | 71 |
| Références bibliographiques | 73 |

Introduction

En raison de l'énorme augmentation de la population mondiale et d'importantes activités industrielles, le rejet de quantités importantes des polluants dans l'environnement est devenu un grave problème mondial [1,2].

Les eaux usées urbaines sont des eaux altérées principalement par l'activité humaine (domestique et commerciale) et par le ruissellement des eaux pluviales. Ces eaux dites polluées contiennent de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de nuire gravement à l'environnement. Le rejet des eaux usées urbaines dans le milieu récepteur est ainsi à l'origine de multiples problèmes environnementaux. Parmi les nombreux polluants qui ont été détectés dans les eaux naturelles et les eaux souterraines, on cite les produits pharmaceutiques qui sont consommés et utilisés quotidiennement. L'utilisation prolongée de produits pharmaceutiques dangereux s'accompagne d'une pollution accrue des surfaces, des sols et de l'eau potable par ces substances [3]. De plus, les produits pharmaceutiques sont hautement toxiques et non biodégradables, même à faible concentration, ils contiennent des substances actives, leur utilisation est destinée à la prévention, le diagnostic ou le traitement des maladies ainsi que pour restaurer, corriger ou modifier des fonctions organiques. Lors de la consommation des produits pharmaceutiques, la plupart d'entre eux n'est pas totalement métabolisée dans le corps humain et leur excrétion constitue l'une des principales sources de résidus pharmaceutiques dans l'environnement,

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens en vente libre, tels que le Diclofénac, l'Ibuprofène, figurent parmi les contaminants émergents les plus étudiés et les plus rencontrés à des concentrations pertinentes dans l'environnement [4,5].

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier. Même si l'ibuprofène peut être dégradé par voie biologique, le risque environnemental de sa présence dans l'eau reste toujours élevé à cause de la formation des produits intermédiaires générés au cours de la dégradation biologique. Ainsi que Le diclofénac (acide 2-(2-(2,6-dichlorophénylamino) phényl) acétique) (DCF) qui est un anti-inflammatoire fréquemment trouvé dans les eaux usées et les eaux de surface [6], à cause de sa dégradation incomplète au cours du traitement. Dernièrement, DCF était ajouté à la liste de vigilance des substances nécessitant un contrôle par les États membres de l'Union européenne (Conseil de l'Union Communautés 2013).

Il est donc urgent de développer des techniques efficaces pour éliminer les polluants émergents des eaux usées [7–12].

Diverses techniques avancées de traitement des eaux usées ont été mises en œuvre au fil des ans pour éradiquer ces polluants nocifs [13]. Parmi eux, la photocatalyse est une technique prometteuse pour éliminer les contaminants dans les eaux usées [14-17].

Le processus de la photocatalyse produit des espèces actives oxydées comme les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et le superoxyde ($\bullet\text{O}_2^-$), qui peuvent dégrader complètement les polluants organiques [18–20]. Les principaux avantages de la photocatalyse est la haute performance, photocatalyseur recyclable, peu coûteux et respectueux de l'environnement [21–26]. Plusieurs matériaux ont été développés pour les utiliser comme photocatalyseurs [27–29], comme le TiO_2 [30], Fe_2O_3 , et SnO_2 [31]. L'oxyde de fer (Fe_2O_3) existe sous différentes phases, parmi eux, la phase α appelée hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ayant la structure rhomboédrique du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, est la forme la plus stable qui a une très haute résistance à la corrosion, avec un faible cout, non toxique, et qui respecte l'environnement.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un semi-conducteur de type n, sa bande interdite est de (2–2,4 eV) et absorbance de la lumière UV allant jusqu'à 600 nm, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [32,33].

Dans notre étude $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été obtenu par une méthode simple, puis caractérisé par DRX, IRTF, SEM, ESR et SRD, ensuite on a effectué un calcul théorique pour étudier ses propriétés optiques. Afin de tester son efficacité photocatalytique pour la dégradation du DCF. Plusieurs types de matériaux à base de phosphates ont été largement utilisés dans le domaine de la photocatalyse pour éliminer les polluants organiques [34].

Le phosphate de fer a attiré l'attention en raison de sa photoactivité améliorée, de sa stabilité et de son faible coût [35,36]. Le phosphate de fer (FePO_4), un composé de type n, est principalement utilisé pour produire des batteries au lithium en raison de sa stabilité thermique et de sa facilité de recyclage. Cependant, peu d'articles ont rapporté l'utilisation de FePO_4 comme photocatalyseur [37–38]. Notant qu'aucune étude antérieure ne rapporte l'utilisation de FePO_4 comme photocatalyseur pour la dégradation de l'IBP. Ainsi, dans cette contribution, FePO_4 a été synthétisé via la technique des micro-ondes, des investigations méthodiques ont été réalisées sur sa structure cristalline, sa micro-morphologie, et ses propriétés optiques, afin d'étudier l'efficacité photocatalytique du FePO_4 , l'ibuprofène (IBP) a été sélectionné comme un modèle de contaminant pharmaceutique organique.

Le manuscrit a été charpenté après l'introduction générale qui décrit le thème de recherche abordé et décline les objectifs à atteindre, autour de trois chapitres.

- Dans le premier chapitre nous présentons une synthèse bibliographique qui englobe les généralités sur les substances pharmaceutiques et les procédés d'oxydation avancée (POA) que nous avons utilisés dans le cadre de cette étude.
- Le deuxième chapitre définit la synthèse des matériaux, les méthodes de caractérisations, ainsi que les produits et le matériel utilisés et les méthodes expérimentales.
- Le troisième chapitre contient deux parties : la première partie présente les résultats de la photodégradation du DCF par photocatalyse hétérogène en utilisant l'hématite (α - Fe_2O_3) calciné à différentes températures comme catalyseur. la deuxième partie présente les résultats de la photodégradation de l'IBF sous un éclairage de type solaire par le FePO_4 calciné à différentes températures comme catalyseur.

Enfin, le manuscrit est achevé par une conclusion générale

Chapitre I : Étude bibliographique

I- Généralités sur les substances pharmaceutiques

Le terme « substances pharmaceutiques » couvre une classe complexe des composés largement utilisés. Actuellement des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les plantes médicinales et aromatiques [39]. Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), un médicament est présenté comme une substance possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales. Ainsi que toute composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, afin d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en entraînant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique.

I-1- Composition du médicament

La formulation d'un médicament correspond à l'ensemble des substances qui entrent dans sa composition.

Dans la formulation on distingue deux sortes de composés : le principe actif qui généralement est responsable des effets sur l'organisme et les excipients qui sont généralement inactifs (Figure. I.1).

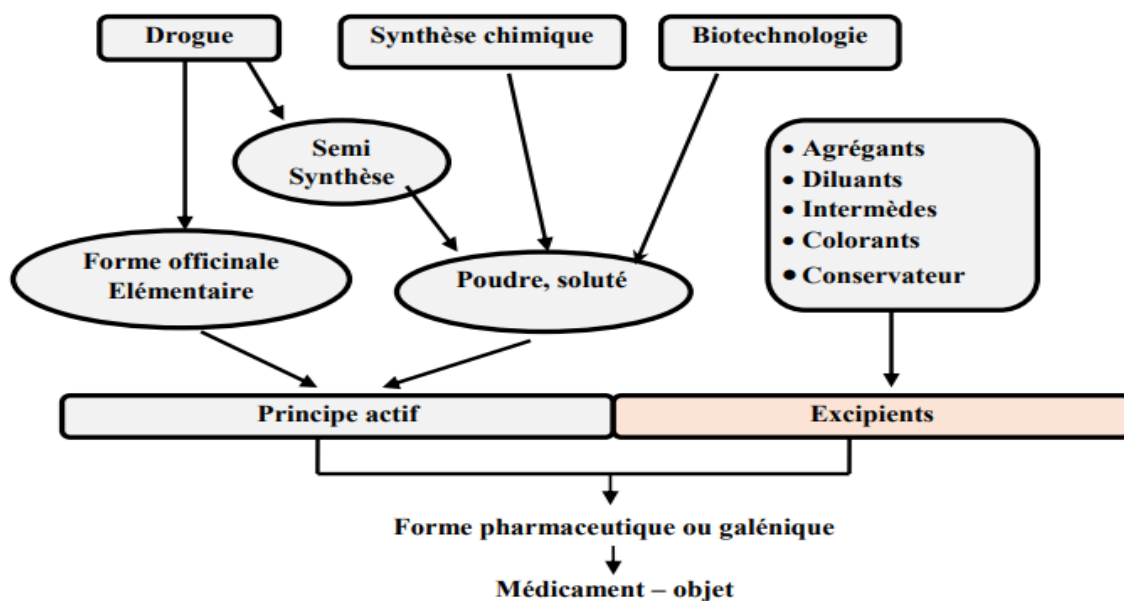


Figure I- 1-médicament - composition, origine et formes

Les médicaments existent sous plusieurs formes (comprimé, ampoule, suppositoire, pommade ou sirop). Ils peuvent être administrés par plusieurs voies (orale, injection, voie rectale ou cutanée). Certains médicaments nécessitent une prescription médicale pour être délivrés, notamment en raison de leurs effets secondaires, de leur toxicité ou de leurs propriétés additives.

I-2- Synthèse industrielle des produits pharmaceutiques

L'industrie pharmaceutique est, dans le monde entier, un élément important des systèmes de santé. Elle comprend de nombreux services et entreprises, publics ou privés, qui découvrent, fabriquent et commercialisent des médicaments au service de la santé humaine et animale [40]. Les progrès scientifiques et technologiques accélèrent la découverte et la mise au point de produits pharmaceutiques plus efficaces et aux effets secondaires réduits. Les spécialistes de biologie moléculaire, de chimie médicale et les pharmaciens améliorent les effets des préparations médicamenteuses en augmentant leur puissance et leur spécificité.

I-3- Développement du médicament

Afin de développer et de vérifier l'efficacité de la molécule et de connaître ses effets secondaires, il faut suivre un processus bien agissant. De nombreux médicaments sont ainsi retirés car ils ne présentent pas un rapport bénéfice/risque positif. Les études précliniques sur l'animal et les essais cliniques sur l'homme sont les deux phases scientifiques conduites par l'entreprise pour développer le médicament. (Figure I.2).

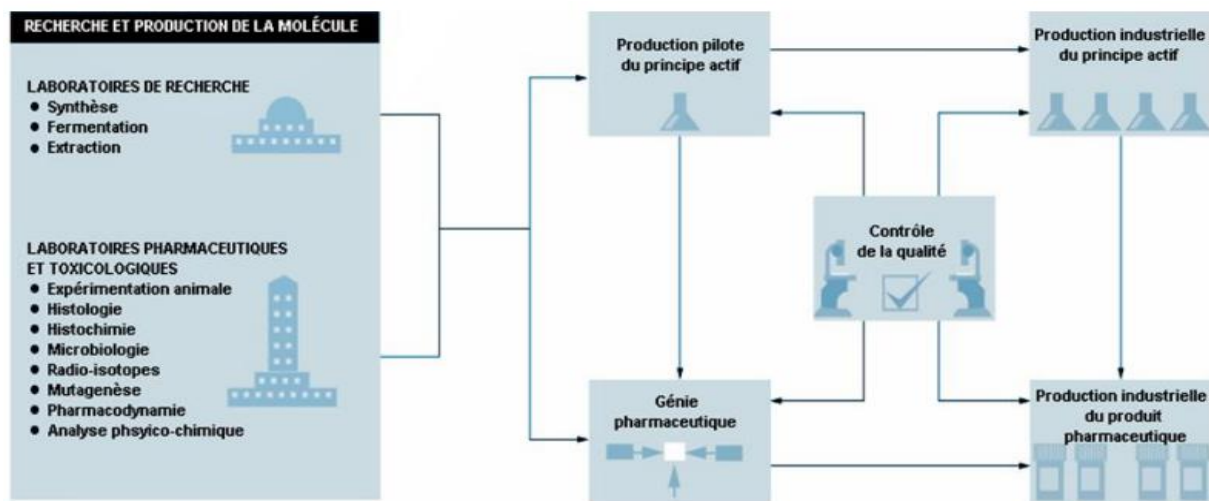


Figure I- 2-Processus de suivi de la molécule au médicament

I-4- Mise au point d'un médicament

L'expérience sur les animaux est un élément nécessaire de la mise au point de médicaments. Un médicament candidat est premièrement testé dans des cellules, ou organes isolés. Les études sur les animaux permettent de présenter le comportement du médicament à l'intérieur du corps humain ainsi que dans l'environnement artificiel du laboratoire, elles montrent aussi les interactions complexes du médicament avec les organes de l'homme. Ensuite si le médicament semble efficace chez l'animal, il peut alors faire l'objet d'essais sur l'homme.

I-5- Processus de fabrication d'un médicament

☞ La pesée et le mélange de la substance active avec les excipients

La pesée et le mélange des solides et des liquides sont des démarches très courantes dans l'ensemble de l'industrie pharmaceutique. Souvent, les solides sont répartis par prélèvement à la main et les liquides par versement (gravité) ou pompage (pompe à vide) [41].

Les composants du médicament sont pesés, c'est à dire que l'on dose la quantité qui sera présente dans le médicament. La précision de ce dosage a une très grande importance en fonction du produit. Une fois pesées, les substances sont mélangées, le médicament est donc créé mais il reste encore à lui donner sa forme définitive. C'est là que tous les types de médicaments n'ont pas les mêmes étapes.

☞ Forme définitive du médicament

Cette étape permet de donner la forme définitive du médicament, à savoir en sirop, comprimés, gélules ou en poudre. Les solides et les liquides sont séparés par filtration. Il existe différents

types de filtres dont les caractéristiques changent selon les substances à séparer et les liquides ou les vapeurs à traiter.

☞ **Séchage**

Cette étape est menée pour tous les médicaments qui ne sont pas liquides. Cela consiste à séparer les liquides des solides par évaporation. On obtient par la suite de la poudre. Ce mécanisme est réalisé à l'aide des séchoirs qui sont de différents types, chacun d'eux assurant un confinement et une maîtrise variables des vapeurs et des particules.

☞ **Compression**

Cette étape a lieu uniquement pour les comprimés. Cela consiste à transformer la poudre en comprimés en les compressant. Les solides secs sont comprimés dans des machines très puissantes qui fabriquent des « briquettes ». Ces machines sont de divers types, chacun d'eux assurant un confinement et une maîtrise variables des risques mécaniques et des particules en suspension dans l'air.

☞ **Enrobage et dragéification**

Cette étape concerne juste les gélules, elle n'est pas valable pour les comprimés, vu qu'on met la poudre dans des petites capsules qui par la suite ne résistent pas aux enzymes de l'estomac.

À la fin de cette étape, le médicament prend sa forme définitive.

☞ **Conditionnement**

➤ Le conditionnement primaire

Les opérations de conditionnement sont exécutées en général par des machines automatiques à très haute cadence, pas à la main. Le conditionnement primaire est le début de la préparation du médicament avant sa sortie de l'usine. Il suit une série d'opérations comme la mise en sachet pour la poudre ou en pilulier pour les pilules.

Tout cela est fait sous une atmosphère contrôlée par une centrale de traitement d'air afin que les médicaments soient au final maintenus dans un environnement sain.

➤ Le conditionnement secondaire

Les produits finis sous forme pharmaceutique peuvent être emballés dans de nombreux emballages (flacons de verre ou de matière plastique, boîtes, pots, etc), tout cela se fait à la

chaîne le long d'un tapis roulant et à la fin de ce tapis, les médicaments sont mis en palettes puis stockés dans un dépôt.

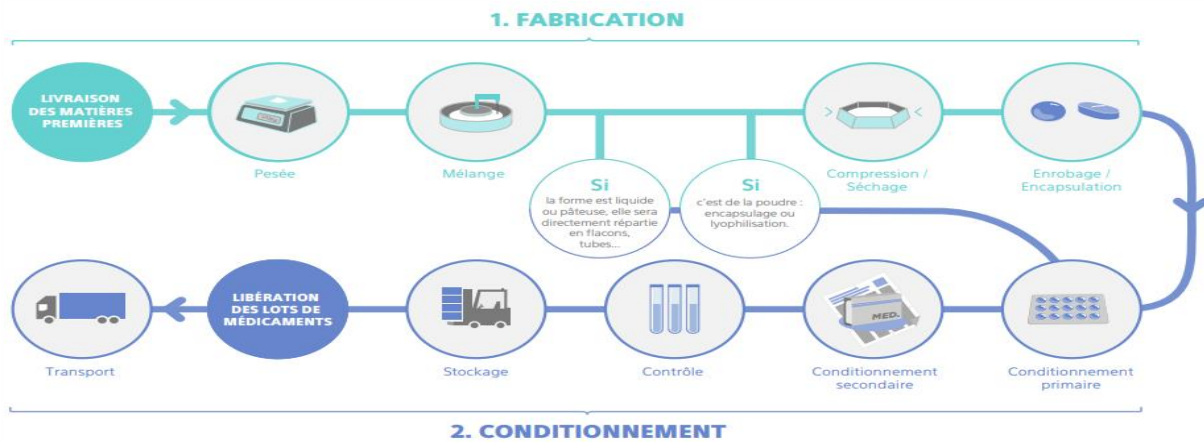


Figure I- 3-le parcours du médicament de la fabrication à la distribution

I-6- La consommation des médicaments

La répartition de la consommation mondiale des médicaments est très particulière, les pays les plus industrialisés, Amérique du nord, Japon et Europe représentent plus de 80 % des consommateurs des médicaments. Par exemple en Angleterre, en Allemagne et en Autriche, certains produits pharmaceutiques sont utilisés en quantités de plus de 100 tonnes par année [42-43]. 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) [44].

I-7- Métabolisme (biotransformation)

Le métabolisme d'un médicament correspond à la transformation enzymatique d'un médicament en un ou plusieurs composés, dits métabolites qui peuvent être aussi actifs que la molécule originale ils restent inactifs jusqu'à ce qu'ils soient métabolisés en médicament actif dans l'organisme, ou parfois toxiques. Le métabolisme est une des phases d'élimination d'un médicament : les différentes étapes du métabolisme conduisent à la formation de substances hydrosolubles plus facilement éliminées par les milieux aqueux tels que l'urine, la bile, la salive, ...

On distingue deux grandes phases dans le métabolisme des médicaments : – les réactions de phases I et II sont résumées dans le schéma de la (Figure I.4) :

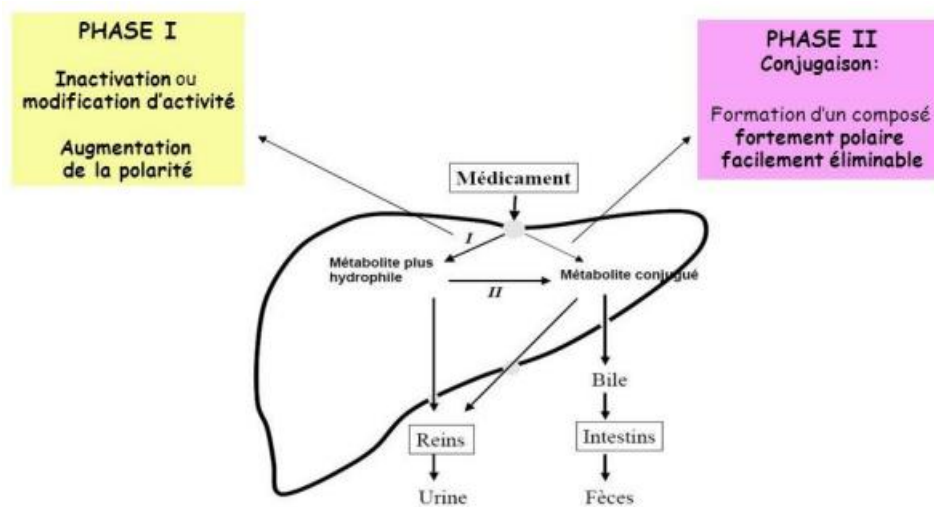


Figure I- 4-Métabolisme et réactions de phase I et II

Les réactions de la phase I :

La phase I est une étape d'oxydation des médicaments qui conduit à la formation de métabolites, qui peuvent soit être éliminés directement s'ils ont atteint un degré d'hydrosolubilité suffisant, soit poursuivre les processus de métabolisation par la phase II. La phase I n'est pas obligatoire : certains médicaments peuvent subir immédiatement la phase II. [45]

Les réactions de la phase II :

La phase II est une phase de conjugaison qui aboutit à la formation de substances conjuguées, hydrosolubles et donc facilement éliminées par le rein.

I-8- L'origine des molécules pharmaceutiques

Les médicaments sont des substances qui ont une forte activité biologique, même à de très faibles concentrations, lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, ils risquent d'interagir avec des organismes auxquels ils n'étaient pas destinés et d'avoir des effets toxiques non voulus. Pour pouvoir connaître les causes de la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Il est nécessaire de connaître les sources d'émission de médicaments dans ce dernier.

On distingue quatre principales sources :

- L'utilisation des médicaments par les humains à travers l'excrétion après consommation à travers les selles et les urines. La molécule est administrée au patient, absorbée et métabolisée par son organisme puis excrétée ensuite rejetée dans les eaux usées qui seront traitées en station d'épuration (STEP). La quantité retrouvée dans les eaux dépend donc, de la consommation faite par la population. Selon Montague, [46] 50 à 90 % d'un médicament absorbé est excrété sous forme inchangée.
- L'élimination non appropriée des médicaments non utilisés dans les ordures ménagères (environ 10 % selon Bound et Voulvoulis, 2005 [47]).
- Les déversements des industries pharmaceutiques et des établissements de soins [48]. C'est une source particulière de contamination car les eaux usées de ces établissements ont un profil spécifique et contiennent en quantité plus importantes des antibiotiques, des anti-infectieux, des produits de contraste iodés et des anticancéreux.
- Les effluents des industries qui produisent les différentes molécules pharmaceutiques.

Toutes les différentes catégories thérapeutiques sont récupérées dans les eaux usées mais les quantités sont divergentes en fonction de la consommation, du niveau de métabolisation de la molécule et du taux de dilution dans les eaux usées urbaines. La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980 [49]. Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux [50].

I-8-1-Résidus médicamenteux et stations de traitement des eaux usées et eaux superficielles

Les effluents arrivant en STEP sont d'origines variées, mais les antibiotiques, les anti-inflammatoires et les analgésiques sont les classes thérapeutiques les plus étudiées, dans ce contexte, beaucoup d'études se sont menées sur le contenu des effluents transportés par les réseaux urbains collectant les eaux usées des consommateurs ou des établissements de soins. Ces réseaux d'égouts sont conséquemment la voie d'accès à l'environnement de toutes sortes de polluants, plus ou moins traités par la STEP, transformant, d'une part, des pollutions diffuses en pollution ponctuelle mais, d'autre part, en diluant les flux plus ou moins concentrés des établissements de soins dans les effluents urbains classiques.

Le tableau I.1, présente une synthèse établie à partir des publications nouvelles sur les différentes molécules retrouvées selon les classes thérapeutiques, leur concentration moyenne

calculée à partir de ces études en entrée et sortie de STEP ainsi que le rendement d'élimination estimé.

Tableau I- 1-Concentrations en résidus pharmaceutiques (en µg/L) dans les influents et effluents de STEPs et rendements d'élimination (d'après Deblonde et al., [51]).

| Composé pharmaceutique | Molécules | Influent | Effluent | Rendement d'élimination (%) |
|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|
| Antibiotiques | Clarithromycine | 0,344 | 0,15 | 56,4 |
| | Methronidazole | 0,09 | 0,055 | 38,9 |
| | Ofloxacin | 0,482 | 0,171 | 64,5 |
| | Tétracycline | 48 | 2,375 | 95,1 |
| Anti-inflammatoires | Diclofénac | 1,039 | 0,679 | 34,6 |
| | Ibuprofène | 13,482 | 3,480 | 74,2 |
| Régulateurs Lipidiques | Acide clofibrique | 0,215 | 0,131 | 39,1 |
| | Gemfibrozil | 1,562 | 0,757 | 51,5 |
| Béta-bloquants | Propranolol | 0,198 | 0,102 | 48,5 |
| | Atenolol | 1,080 | 0,468 | 56,7 |
| | Métoprolol | 1,535 | 0,679 | 55,8 |
| Désinfectants | Triclosan | 0,852 | 0,198 | 76,8 |

Les résidus de médicaments non éliminés par les STEP sont rejetés dans les eaux de surface avec les effluents. Par effet de dilution et de photodégradation, les concentrations diminuent ensuite dans les milieux récepteurs.

Malgré les efforts considérables émises pour la détermination des produits pharmaceutiques dans des matrices complexes (les eaux usées, et les boues) et l'évaluation de leur devenir dans l'environnement, la quantification reste difficile et constitue un facteur limitant lors des études sur le devenir des micropolluants dans l'environnement.

La **figure I.5** montre les sources et les voies permettant d'expliquer la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique

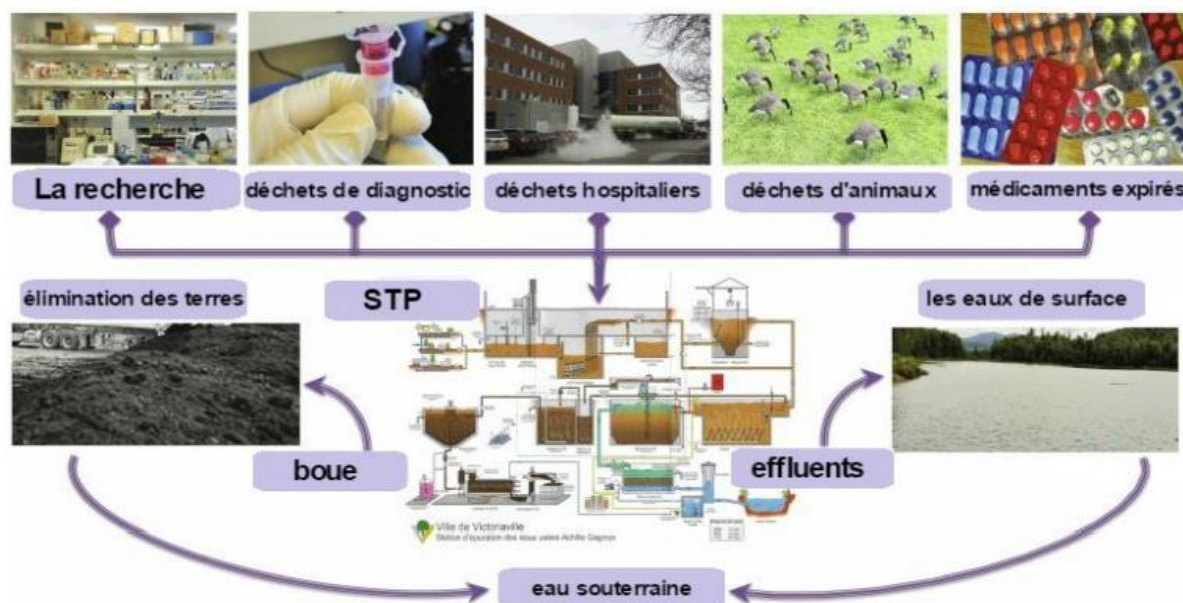


Figure I- 5-Sources et voies d'entrée des résidus pharmaceutiques dans l'environnement [52]

I-8-2-Résidus médicamenteux et eau destinée à la consommation humaine

Le traitement des eaux usées, représente un coût significatif. Il doit donc être optimisé. Compte tenu de la grande gamme de polarité et de biodégradabilité des molécules dispersées, certaines seront parfaitement éliminées de l'eau par les procédés modernes (tout en se retrouvant parfois dans les boues) quand d'autres ne le seront pratiquement pas, comme les produits de contraste iodés [53]. La présence des RdM est relevée dans les ressources en eaux de tous les continents, leur diffusion est largement due aux rejets des eaux usées industrielles et urbaines. Au regard des données disponibles, leur présence à l'état de faibles traces est retrouvée dans un petit pourcentage d'eaux du robinet. La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les STEP et dans l'environnement [54]. Effectivement, des études montrent que plusieurs d'entre eux provoquent la contamination des eaux réceptrices [55]. Halling-Sørensen [56] suggère trois voies potentielles de transformation des produits pharmaceutiques et leurs métabolites dans les STEP :

- **Minéralisation** complète avec production de CO₂ et d'eau comme produits finaux de transformation.
- **Rétention** des médicaments par la phase solide (boues/biosolides) pour les composés ou le produit de transformation lipophiles.

– **Dilution** de ces composés dans les eaux réceptrices sous forme inchangée ou comme produit de dégradation.

I-9- Risques associés aux résidus des médicaments dans l'environnement

La pollution des eaux par des molécules pharmaceutiques est faible en terme de concentration mais constante, ce qui lui donne une pseudo-persistance dans le milieu aquatique. Les effets peuvent être de deux ordres : des risques sur les espèces animales et végétales de ce milieu, ainsi sur l'homme. L'évaluation quantitative des risques peut être accomplie par une démarche, commune à l'écotoxicologue et à la toxicologie, non spécifique des médicaments et généralement structurée en trois étapes complémentaires depuis sa formalisation en 1983 par la National Academy of Science des Etats-Unis [57] :

- L'identification des dangers qui consiste à classifier les substances présentes dans l'environnement et leurs dangers associés ;
- L'étude de la relation dose-réponse permettant d'expliquer le lien entre la dose de la substance et l'occurrence d'un effet néfaste dans la population étudiée ;
- L'estimation de l'exposition des populations qui conduit à déterminer la dose de polluant qui arrive au contact ou qui pénètre dans un organisme.

I-9-1- Risques pour les espèces aquatiques

D'après Arpin-Pont et al. [58], environ un tiers des 150 molécules recherchées a été retrouvé dans les sédiments marins. Les antibiotiques présentent les teneurs les plus élevées dans les sédiments souvent dans des sites proches de fermes aquacoles, comme par exemple les 184 ng/g de poids sec pour des antibiotiques de la famille des tétracyclines retrouvés par Chen et al. [59] en 2015. Le 17 α -éthynylestradiol atteint 129 ng/g dans les sédiments marins [60]. Les effets mis en évidence peuvent correspondre au mécanisme d'action des médicaments mais peuvent également se manifester sur d'autres cibles : par exemple, une concentration en propranolol 140 fois plus forte que celle perturbant la reproduction de l'espèce de poisson *Oryzias latipes* ne provoque pas de modification du rythme cardiaque chez la Truite arc-en-ciel alors qu'il s'agit d'un médicament à tropisme cardiaque chez l'homme [61]. Des phénomènes singuliers ont été observés dans la faune marine, comme par exemple la féminisation de certains poissons mâles (par exemple le poisson d'eau douce Vairon), la réduction de la population de certaines espèces aquatiques ou bien des changements de comportements notables chez d'autres.

I-9-2- Risques pour la santé humaine

Des analyses effectuées sur les RdM montrent que leurs quantités sont faibles, et considérés comme négligeables [62]. Parmi les sources d'absorption, il y a peu de cas identifiés de contamination de l'eau de robinet, en contrepartie dans beaucoup de régions dans le monde, les eaux ne sont pas ou mal traitées. Le rejet des médicaments dans les écosystèmes terrestres et d'eau douce contribuent à leur bioaccumulation et peuvent entraîner des effets néfastes pour la santé des écosystèmes. Il a été démontré que certains produits pharmaceutiques avaient des effets nocifs, telle qu'une mortalité accrue des espèces aquatiques et des modifications de la physiologie, du comportement ou de la reproduction. Les rejets d'antibiotiques peuvent également entraîner des mutations chez les animaux et le développement de bactéries résistantes aux antimicrobiens. Les humains peuvent par la suite être exposés aux résidus pharmaceutiques en buvant de l'eau, et en prenant des produits végétaux, du poisson, des produits laitiers et de la viande. L'exposition à certains produits pharmaceutiques, comme les perturbateurs endocriniens, peut engendrer des maladies liées aux systèmes endocrinien et reproducteur (comme des cancers du sein ou de la prostate, l'infertilité, le diabète, la puberté précoce), immunes et auto-immunes, cardio-pulmonaires (comme l'asthme ou des maladies cardiaques) et du système nerveux (comme la maladie d'Alzheimer, la maladie de Parkinson, et l'hyperactivité avec déficit de l'attention) selon OCDE [63]. Les populations particulièrement sensibles, comme les enfants, les femmes enceintes, les fœtus, et les personnes souffrant d'allergies et de maladies chroniques pourraient être menacées aussi.

I-10- Caractérisation de l'élimination des RdM

La grande majorité des STEP sont constitués d'un procédé biologique basé sur la transformation de la pollution soluble en pollution solide, leurs efficacités ne sont pas systématiquement déterminées, cela est dû aux différents phénomènes tels que la sorption, la dégradation, et la volatilisation, dont les potentialités rapportées à un composé sont décrites par différents paramètres. Selon certains auteurs la rétention de certaines molécules est donnée importante par exemple le diclofénac et l'énalapril, ou bien variable tels que les molécules suivantes : fluoroquinone, tétracycline, bêta-bloquants, antidiabétiques, hydrochlorothiazide, sulphonamide, analgésique [64]. Une chaîne de traitement classique de traitement des eaux usées est composée de prétraitements (dégrilleur, dessableur, dégraisseur), d'un traitement primaire (généralement décanteur), d'un traitement biologique à boue activée à l'oxygène, et d'un traitement de séparation par clarification. Le programme AMPERE [65, 66] a montré que l'efficacité des STEP en matière d'élimination des RdM a des rendements supérieurs à 70 %,

pour des hormones (œstrone, œstriol, œstradiol), les beta-bloquants (acébutolol, bisoprolol, bétaxolol), aussi pour les bronchodilatateurs (clenbutérol), les hypolipémiants (gem fibrozil), les antidépresseurs (imipramine, bromazépan), et les analgésiques (ibuprofène, paracétamol, kétoprofène, naproxène, aspirine). Malgré ce rendement, certaines molécules sont détectées à la sortie des STEP à des concentrations inférieures à 1 µg/L c'est le cas du paracétamol, l'ibuprofène, le diclofénac, le kétoprofène, l'aténolol, le propranolol, la carbamazépine, le sulfaméthoxazol.

I-10-1- Efficacité des procédés biologiques

Le procédé à boue activée est le système classique pour l'épuration des eaux usées. Il consiste en une oxydation biologique de la matière organique par un écosystème épurateur structuré sous forme de floes qui sont séparés de la phase aqueuse par décantation dans un clarificateur en aval. Les résidus de médicaments, à l'état de trace, peuvent être :

- Sorbés sur les floes, et ne plus être détectables dans la phase aqueuse, mais potentiellement présents dans les boues et rejoindre ainsi les sols par épandage.
- Volatilisés, du fait de l'aération des bassins de traitement en fonction de leurs propriétés (constante de Henry, tension de vapeur) ;
- Métabolisés, s'ils sont biodégradables, par oxydation par les micro-organismes, en sous-produits de métabolisme, biodégradabilité).
- Transformés par oxydation, photolyse, réduction, hydrolyse.

Des études menées par des auteurs montrent qu'un âge de boues supérieur à trente jours permettait une augmentation de la biotransformation de molécules réfractaires, et donc les efficacités globales du procédé seront généralement différentes par chaque famille chimique par exemple : de 20-25 % (diclofénac) ,à 97 % (ibuprofène) pour les analgésiques et anti-inflammatoires, très faibles (< 10 %) pour les beta-bloquants (aténolol), de 26 % (acide clofibrique) et à 62 % (pravastatine) pour des régulateurs de lipides et cholestérols [67]. Une des problématiques du traitement biologique est la production de boue biologique, déchet intrinsèque à la dépollution .Une partie importante (60 %) des micropolluants, dont des résidus de médicaments, se trouve sorbée sur les boues et donc retourne au sol.

I-10-2- Efficacité des traitements membranaires

L'association d'une unité membranaire de micro filtration ou d'ultrafiltration en remplacement du décanteur secondaire (système de bioréacteur à membrane) a été suggérée par de nombreux auteurs afin d'améliorer la rétention et le traitement des effluents contaminés par des résidus de médicaments. De nombreux auteurs ont trouvé de meilleurs rendements d'élimination lors de l'utilisation de bioréacteurs à membranes qui couplent une activité de boues activée et une membrane retenant les particules. En reprenant les familles de molécules citées précédemment dans [67], les efficacités sont de 58 % (diclofénac) à 99 % (ibuprofène) pour les analgésiques et anti-inflammatoires, d'environ 60 % pour les beta- bloquants (aténolol), de 54 % (acide clo fibrique) à 91 % (pravastatine) pour des régulateurs de lipides et cholestérols. Cette amélioration est expliquée par l'augmentation de l'âge des boues qui va promouvoir l'adaptation de nouvelles populations bactériennes favorisant la biotransformation de molécules plus récalcitrantes. [68]

I-10-3- Efficacité des traitements d'oxydation avancée

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) ont été définis par Glaze et al. comme « des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau » [69]. Ces techniques, ont quelques chances d'améliorer les rendements d'élimination. Certains auteurs ont ainsi montré que l'élimination de l'ibuprofène est de l'ordre de 30 % dans une filière classique et passe à peu près de 80 % lors de l'oxydation avancée [70]. D'autres semblent obtenir des résultats satisfaisants sur la carbamazépine et le diclofénac [71]. Des procédés d'oxydation avancée à base d'ozone (O_3 / H_2O_2 , O_3 / UV), de type Fenton et photochimiques, ont également démontré leurs efficacités, particulièrement sur les molécules récalcitrantes, en raison de la génération de radicaux hydroxyles et du clivage initié par des photons des liaisons carbone-halogène [72]. L'étude européenne NoPills [68] a évalué le couplage entre différentes techniques avancées dans différents pays et appliquées sur des effluents hospitaliers avec une douzaine de molécules caractéristiques suivies : bioréacteurs à membrane couplée avec de l'ozonation et/ou du charbon actif et/ou une filtration sur du sable et/ou un couple ozone/rayonnements ultraviolets.

Les efficacités se sont avérées variables selon les molécules et les procédés, généralement très efficaces.

II- Ibuprofène et Diclofénac

II-1- Définitions des termes

II-1-1- Diclofénac

Le diclofénac (DCF) est un médicament anti-inflammatoire dérivé de l'acide phénylacétique du groupe des acides arylcarboxyliques très utilisé dans le monde entier en médecine humaine. Il appartient à la famille des médicaments non stéroïdiens (AINS). Il possède des propriétés antalgiques (contre les douleurs), antipyrétiques (contre la fièvre) et anti-inflammatoires (contre les inflammations), le diclofénac a une action plus rapide que l'ibuprofène, et il reste actif plus longtemps que le paracétamol. Selon une étude menée sur l'action antimicrobienne, le diclofénac présente une puissance significative contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives [73]. En plus, il s'attaque aux bactéries pathogènes provoquées du foie et de la rate. Le mécanisme de l'action antibactérienne du diclofénac est interprété récemment par inhibition de la synthèse bactérienne de l'ADN [74].

Pour mieux savoir ses actions pharmaceutiques, il faut d'abord connaître la structure de la molécule DCF. Dans ce contexte, plusieurs techniques spectroscopiques et non spectroscopiques ont été élaborées afin d'étudier cette espèce moléculaire. Le spectre infrarouge à transformée de Fourier du DCF a été obtenu et analysé par Szejtli [75], et Koval-Demertzi et al [76]. D'autres méthodes comme la calorimétrie [77, 78], la spectrophotométrie UV [79] analysé par YK. Arrawal, la chromatographie liquide [80, 81], et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire [82] ont été utilisées pour étudier la structure moléculaire DCF.

Sa formule brute est $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ (Figure I.6).

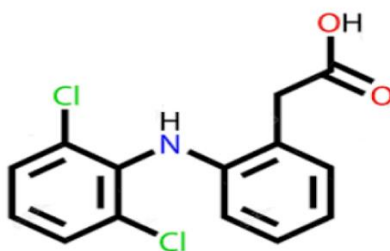


Figure I- 6-Structure chimique du diclofénac

II-1-2- Ibuprofène

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (AINS) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [83,84]. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [85], il est utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins élevés que les autres médicaments de la même famille [83].

La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un produit hydrophobe [86]. L'ibuprofène migre dans les sols acides (pH inférieur à 4) que dans les sols neutres ou basiques selon Oppel [87]. L'étude d'Oppel a démontré qu'à un pH de 5,8, l'ibuprofène est adsorbé aux particules de sol et nullement présent dans les eaux de lixiviation. Les concentrations en matières organiques et en argiles influencent aussi le degré d'adsorption de l'ibuprofène aux particules de sol [88].

Sa formule brute est $C_{13}H_{18}O_2$. (Figure I.7)

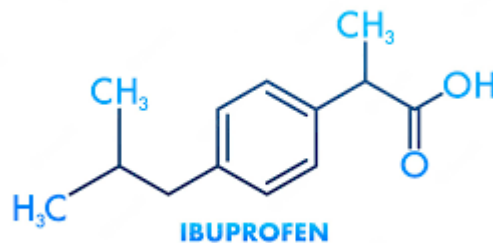


Figure I- 7-Structure chimique de l'ibuprofène

II-2 - Propriétés physico-chimiques de DCF et l'IBP

Pour comprendre le devenir des médicaments dans le métabolisme, dans les STEPs et dans l'environnement, il faut s'intéresser à leurs propriétés physico-chimiques. La dégradation des deux AINS, le DCF et l'IBP dans le sol, est déterminée par leur demi-vie ($T_{1/2}$), qui peut varier entre des jours jusqu'à des années, et par leurs propriétés physico-chimique, telles que :

-la solubilité : elle indique la quantité maximale de soluté qui se dissout dans l'eau à une température bien déterminée [89]. L'ibuprofène possède une faible solubilité. De son côté, la solubilité du diclofénac est discutée dans le (**Tableau I-2**).

- **La constante de dissociation (pKa)** : elle décrit le degré d'ionisation d'un acide en solution. Le pKa du diclofénac et celui de l'ibuprofène indiquent qu'ils existent partialement sous leur forme dissociée dans l'eau (en forme d'anion). Le degré d'ionisation influence la biodisponibilité des molécules, et leur réactivité chimique et physique devenir dans Le diclofénac et l'ibuprofène sont des acides faibles ce qui leur confère une faible tendance à l'adsorption par les boues à pH neutre.
- **Le coefficient de partage octanol /eau (K_{ow})** : décrit le caractère hydrophobe ou hydrophile de la molécule [90],et donne une idée sur l'adsorption dans la biomasse et de la distribution entre les différents compartiments de l'environnement [91],le diclofénac et l'ibuprofène possèdent un $\log K_{ow}$ supérieur à 3, donc ils devront posséder un potentiel de bioconcentration élevé dans les organismes. Pourtant selon Meredith-Williams et al. [92], le $\log K_{ow}$ n'est pas un bon descripteur dans le cas des substances ionisables.
- **Le coefficient de partition matière organique/eau (K_{oc})** : il suggère une légère mobilité dans le sol pour l'ibuprofène et une mobilité modérée pour le diclofénac, en revanche il n'est pas un bon descripteur parce qu'il s'intéresse à la forme neutre du composé, en effet l'ionisation est un facteur important dans les mécanismes d'adsorption [93].
- **Le coefficient de distribution eau /solide (K_d)** : indique la mobilité de la substance à travers le sol [56],il est lié à la texture, la présence ou non d'argile et à la granulométrie du sol ce qui conduit à une large gamme de comportements différents.
- **Le coefficient de partition octanol/eau corrigé ($\log D$ ou $\log D_{ow}$)** : tient compte des espèces ioniques, d'après Scheytt et al [94] le diclofénac à une valeur $\log D$ de 1.90, et l'ibuprofène de 2.48, on constate que ces valeurs sont plus faibles que leurs valeurs de $\log K_{ow}$ car les deux sont présents sous leur forme dissociée.

Ces propriétés déterminent le devenir de ces contaminants dans l'environnement voir (**Tableau I-2**).

Tableau I- 2-Propriétés physico-chimiques du DCF et de l'IBP.

| | Diclofénac | Ibuprofène | Source |
|------------------------------|------------|------------|-------------|
| Solubilité dans l'eau | 2,37 mg/l | 21mg/l | [49] |
| Pka | 4,15 | 4,91 | |

| | | | |
|--------------------------|-----------|-----------|-------------|
| logK_{ow} | 4,51 | 3,97 | |
| logD | 1,90 | 2,48 | [94] |
| logK_{oc} | 2,20-3,42 | 1,82-3,12 | [95] |
| logK_d | 1,26-2,18 | 1,00-1,78 | |
| Kd(sédiments) | 0,55-4,66 | 0,18-1,69 | [94] |

II-3- Métabolisme et mode d'action du DCF et de l'IBP

II-3-1- Métabolisme de l'ibuprofène

Après avoir consommé le DCF et l'IBU, les substances actives de ces médicaments peuvent subir des changements structurels à l'intérieur du corps, et devenir d'autres substances appelées « métabolites ». Ensuite, déversés dans l'environnement par excrétion, peuvent encore subir des dégradations et des réactions qui donnent lieu à des substances appelées « produits de transformation ». Le métabolisme des médicaments a lieu en deux phases consécutives (I et II). La phase I comprend une oxydation ou une hydrolyse, avec l'ajout systématique d'un groupe fonctionnel. La phase II, comprend une conjugaison avec l'attachement d'une molécule polaire, comme un acide glucuronique, un sulfate, un acétate ou un acide aminé (**Figure I.8**). Lors de cette opération, résulte des métabolites plus polaires, par conséquence, ils seront plus hydrosolubles [49],[96].

Les métabolites sont moins bioactifs que leur molécule-mère, mais dans certains cas, une élévation de leur toxicité est regardée, [97]. Dans la phase I, un groupe - OH vient s'attacher à l'ibuprofène. Et lors de la phase II, ce métabolite devient un conjugué glucuronide comme il est indiqué dans (**Figure I.8**).

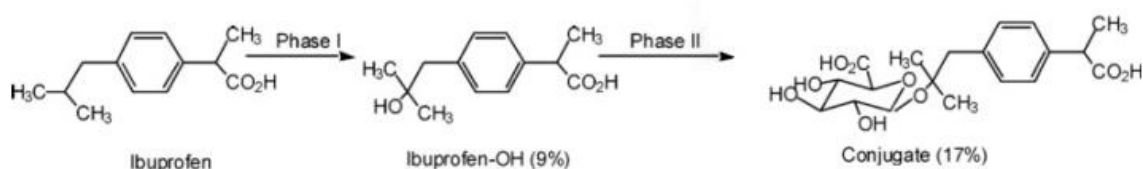


Figure I- 8-Métabolisation de l'ibuprofène [59].

D'après Khetan et Collins [96], l'ibuprofène est excrété à moins de 10% de la quantité de médicament absorbée sans aucune transformation dans l'urine, et que ses métabolites sont inactifs. Les principaux métabolites de l'ibuprofène sont l'acide carboxy-hydratropique et l'hydroxy- et le carboxy-ibuprofène [98].

II-3-2- Métabolisme du diclofénac

Une étude menée par Jjemba [89] sur le diclofénac estime que la proportion de ce médicament inchangé comme modérée (6 - 39%), la partie excrétée de son métabolite principale, c'est le 4'-hydroxydiclofénac (4'-OH-DCF), est de 20% lors de la phase I du métabolisme [99]. Les autres métabolites du diclofénac sont notamment le 5-hydroxydiclofénac (5'-OH-DCF), le 3'-hydroxydiclofénac et le 4',5-dihydroxydiclofénac d'après Scheurell et al. [100]. Le principal métabolite de la phase II est le b-O-acyl glucuronide selon lee et al [101]. (Figure I.9)

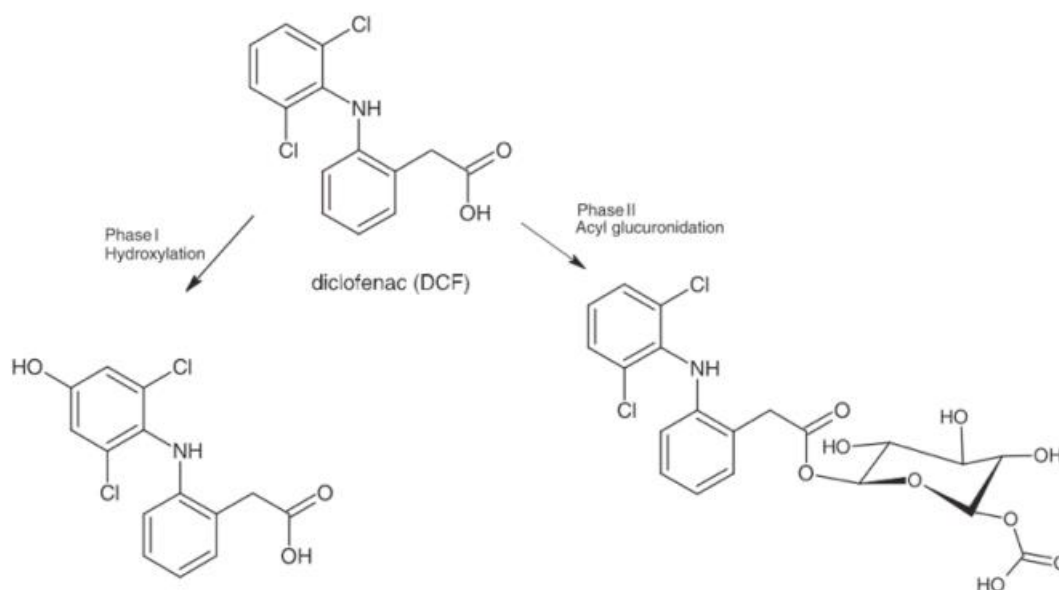


Figure I- 9-les principaux métabolites du diclofénac lors de la phase I et II de son métabolisme [101].

II-3-3- Mode d'action de l'IBP et DCF chez l'humain

Les AINS sont utilisés pour alléger une douleur d'intensité faible à modérée ainsi que pour soulager l'inflammation [49] leur mode d'action empêche une enzyme appelée cyclo-oxygénase qui possède deux iso-formes : COX-1 et COX-2 [102]. Ces enzymes COX catalysent la biosynthèse des prostaglandines, qui sont des composés lipidiques enzymatiques dérivés des acides gras [49]. Quand les prostaglandines sont émises dans la circulation sanguine, elles causent de l'inflammation, de la fièvre et des contractions musculaires. D'après Hoeger et al [103] l'inhibition des COX infère de manière simultanée la diminution de l'activité rénale.

II-4- Impacts sur les organismes et l'environnement

Suite à leur importante utilisation, le DCF et L'IBP sont considérés comme des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des STEP, les rivières, les eaux de surface,

les eaux souterraines et même l'eau potable à des concentrations très faible, tels que des nanogrammes par litre à micro grammes par litres [104]. La faible volatilité de ces AINS les rendent plus persistants, par conséquent ils peuvent se transformer en métabolites et augmentent la présence des polluants organiques chlorés hautement toxiques qui peuvent difficilement être éliminés par des procédés de traitement des eaux usées par conversion.

Un certain nombre de chercheurs étudiaient la prise potentielle de produits pharmaceutiques à usage humain dans différentes plantes cultivées, dans le but d'évaluer l'exposition potentielle humaine. Cependant, l'impact potentiel sur les plantes, pourrait avoir des conséquences sur la productivité et sur la sécurité alimentaire, car la santé humaine peut être menacée par la consommation à long terme d'eau potable contenant des traces de ces produits pharmaceutiques [105], [106].

III- Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement utilisées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale, Le concept des procédés d'oxydation avancée (POA) a été initialement mis en place par Glaze et al. [69]. Les POA sont des processus physico-chimiques qui produisent des changements profonds dans la structure des espèces chimiques [107].

Les POA peuvent permettre la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes [107]. Selon les propriétés du flux de déchets à traiter et l'objectif du traitement lui-même, les POA peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques et/ou biologiques. En conséquence, ils peuvent être utilisés comme une station de prétraitement pour modifier des composés initialement bio-récalcitrants à des produits plus facilement biodégradables suivis par un traitement biologique.

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ en quantité suffisante et à température ambiante pour oxyder les polluants [108,109], leur durée de vie est très courte 10^{-9} s [110]. Ces radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent aux critères suivants :

- N'induisent pas de polluants secondaires.
- Ne sont pas toxiques

- Ne sont pas corrosifs.
- Et sont relativement simples à manipuler.

Tableau I- 3-Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques. [111]

| Oxydant | Réaction de réduction | Potentiel standard E° (V/ESH) |
|----------------------|--|----------------------------------|
| Radical hydroxyle | $\text{OH}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | 2,80 |
| Ozone | $\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 2,07 |
| Peroxyde d'hydrogène | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,76 |
| Ion permanganate | $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,51 |
| Chlore | $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ | 1,36 |
| Oxygène | $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ | 1,23 |

Le tableau suivant montre que les radicaux hydroxyles ont le pouvoir oxydant le plus élevé avec un potentiel redox standard de réduction de $E^\circ (\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/ESH}$ [112]. Ces radicaux hydroxyles sont capables de détruire la majorité des composés organiques et organométalliques jusqu'à leur minéralisation totale, c'est-à-dire leur transformation en CO_2 , H_2O et ions métalliques.

Les POA peuvent être subdivisés en cinq groupes :

- **Les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène :** Ces procédés utilisent soit les ions Fe (II) (procédé Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), soit l'ozone ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) et soit les UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) pour activer le peroxyde d'hydrogène.
- **Les procédés photo catalytiques en phase homogène (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) :** En présence des ions ferriques, le système photo-Fenton combine l'irradiation UV au procédé catalytique de décomposition du peroxyde d'hydrogène.
- **Les procédés photo-catalytiques en phase hétérogène :** repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur tel que TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ...
- **Les procédés électrochimiques d'oxydation :** soit directement (oxydation anodique) où la réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail soit

indirectement via un réactif rédox (Fenton) dissous existe ou bien généré à partir de l'électrolyte qui participe à la réaction de dégradation.

- **Les procédés électriques et sonochimiques** : sont basés sur l'effet des ondes ultrasonores via une alimentation électrique en forte différence de potentiel.

Les POA ont besoin d'un examen minutieux de la dose d'oxydant pour éviter ou minimiser la formation de sous-produits, de la perception de leurs capacités sur le taux de destruction et de la minéralisation de polluants. En effet, chaque application de ces méthodes pour le traitement des eaux usées industrielles à besoin d'études de faisabilité en laboratoire et à l'échelle pilote [113]. De ce fait, la connaissance des caractéristiques finales de l'effluent traité est d'une importance fondamentale pour assurer les niveaux projetés de dégradation pour les micropolluants spécifiques, la diminution de la toxicité et le renforcement de la biodégradabilité.

VI- Photocatalyse

la photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation qui constitue un moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air et l'eau, d'après l'IUPAC (Union Internationale de chimie pure et Appliquée), la photocatalyse est un processus dans lequel la lumière intervient comme moyen d'activation du catalyseur . Plus généralement on peut définir le concept de photocatalyse à travers les réaction chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur capable de dégrader des molécules organiques. Le photocatalyseur est un matériaux semi-conducteur qui permet d'exciter un électron après l'absorption de la lumière, depuis la bande de valence vers la bande de conduction, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée band gap , cette étape conduit à une paire au sein du matériau dite électron trou, qui sera l'origine de réactions d'oxydo-réductions qui génèrent des espèces radicalaires de l'oxygène plus particulièrement les radicaux hydroxyles OH^\bullet qui sont des oxydants très forts .En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur [114].

La photocatalyse hétérogène donne lieu à des photo réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. Si le processus de photo -excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo-réaction catalysée. Si la photo-excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagi avec une molécule adsorbée, on

parle de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

VI-1- Domaines d'application

La photocatalyse est utilisée pour toute sorte de réactions en phase gaz ou en phase liquide, elle est faite pour les réactions d'oxydation non sélectives utilisées pour la dépollution de l'eau ou de l'air, ou des réactions plus caractéristiques utilisées en synthèse organique. La photocatalyse est un moyen de désinfection de l'eau ou de l'air par exemple l'élimination de microorganismes tels que bactéries, virus et champignons. Cette méthode est très explorée dans de nombreux laboratoires de recherche. Le champ d'action de la photocatalyse est très vaste et ses implications très nombreuses dans les applications grand public et industrielles. Citons notamment :

- **La dépollution :** L'utilisation du rayonnement solaire fait partie des grandes bases de recherche en photocatalyse particulièrement dans les processus de potabilisation de l'eau et de sa dépollution [123]. En effet, le système qui a largement fait ses preuves dans l'élimination de la contamination bactérienne en irradiation artificielle [115], certifie des visions particulièrement intéressantes en utilisant le soleil comme source naturelle et gratuite de rayonnement, notamment pour les pays dans lesquels 4500 à 5000 enfants meurent chaque jour du manque d'accès à l'eau potable. La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. Notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation [116].
- **La décontamination au niveau biologique :** La décontamination par photocatalyse a été largement plus approfondie et ses mécanismes plus étudiés dans le domaine du traitement de l'eau et des surfaces. On remarque à ce sujet une forte contradiction entre les nombreux dispositifs de décontamination commercialisés pour le traitement de l'air et le manque d'information, voir les lacunes de connaissances et de compétences en amont. En effet, on assiste dans certains cas à une démarche de commercialisation plutôt opportuniste qu'à une démarche normale d'étude, d'optimisation et de développement généralement médiocres des dispositifs que l'on trouve sur le marché.
- **Les matériaux autonettoyants :** Cette application dévisage particulièrement le verre [117], les ciments [116] et les peintures [118]. À ce regard, de plus en plus de travaux abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur (utilisation de la lumière solaire).

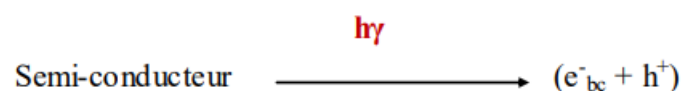
VI-2- photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. La photocatalyse hétérogène est parmi les procédés photochimiques les plus étudiées dans le but d'aboutir à la minéralisation des composés organiques. Le principe consiste à utiliser la lumière solaire ou artificielle et un semi-conducteur. La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839, qui a mis en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [119]. Un siècle plus tard, les domaines photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observés. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 [120]. Quatre ans plus tard, Carey et al. Effectuèrent la dégradation du diphenyle et du chlorobiphényle en présence de TiO_2 [121]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution.

VI-2-1- Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Un semi-conducteur se distingue par une série de niveaux énergétiquement finis, on distingue une bande interdite (BI ou « band gap »).

La bande interdite est de quelques eV et divise la bande occupée la plus haute en énergie (la bande de valence, BV) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, BC.). Sous excitation, un électron peut passer de l'orbitale la plus haute en énergie de la bande de valence à l'orbitale la plus basse libre de la bande de conduction. Il y a alors création d'une carence en électron au niveau de la bande de valence appelée « trou » et noté h^+ « Hole », et une surcharge électronique notée « e- » au niveau de la bande de conduction.



L'excitation peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie (E) entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

VI-2-2- Réactions avec les substances adsorbées

Les trous et les électrons photo-induits formés à l'interface du photocatalyseur, peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques à l'exigence que ces composés aient un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction [122]. Le transfert des charges est plus agissant si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur [123]. Les ions-radicaux formés peuvent réagir chimiquement de différentes façons : réagir entre eux, réagir avec d'autres substrats adsorbés, transférer leur charge au semi-conducteur ou diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

VI-2-3- Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (e^- , h^+) peut avoir lieu à la surface ou à l'intérieur du volume du semi-conducteur qui s'accompagnent d'un dégagement de chaleur, et génère ainsi une perte d'énergie. Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction qui sont intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être empêchée le plus efficacement possible. La recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée [124] (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous).

La vitesse requise est plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation. Le piégeage des électrons et/ou les trous rendent la photocatalyse plus efficace.

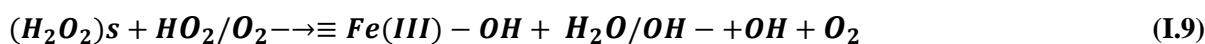
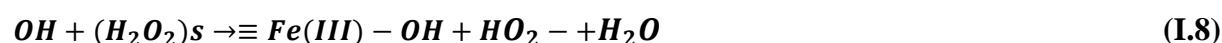
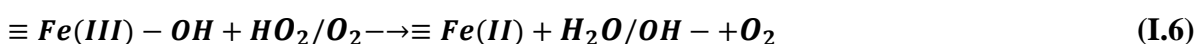
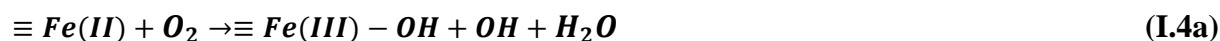
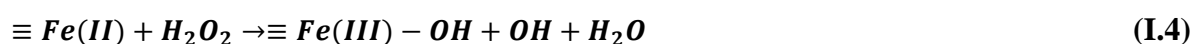
VI-3- Oxydation photon- fenton hétérogène

L'inconvénient primordial du procédé classique de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), est le fait que le Fer soluble, additionné en tant que catalyseur ne peut être retenu dans le processus, car il entraîne une pollution de l'eau supplémentaire.

Une boue de fer indésirable est produite, ce qui demande un traitement et une élimination adaptée [125]. Pour empêcher la précipitation du Fer dissous, des systèmes hétérogènes ont été préparés qui utilisent des catalyseurs pouvant recyclés à base de Fer, comme par exemple minerais de Fer [126] ou un catalyseur préparé en immobilisant le Fer sur la surface de support poreux comme : le dioxyde de titane [127], des silicates et des zéolites [128].

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique qui se produit à la surface des sites actifs métalliques. Le mécanisme de décomposition de H_2O_2 dans la réaction de Fenton

hétérogène est moins connu qu'en système homogène. La plupart des auteurs considèrent que la décomposition de H₂O₂ suit un mécanisme radicalaire semblable à celui posé en homogène [94]. Lin et Gurol [130] ont proposé un mécanisme radicalaire pour la goethite, la réaction est débutée par la formation d'un complexe précurseur entre le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et les groupes ≡Fe (III)-OH à la surface de l'oxyde (équation I.1), en passant par un état excité (équation I.2). Sa dissociation conduit au radical hydroperoxyde qui va réagir instantanément avec d'autres composés. En effet, la réaction opposée de (l'équation.I.3) peut être considérée comme négligeable. Le fer réduit peut réagir ensuite avec le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène, pareillement présenté par (les équations I.4 et I.14a). La réaction I.4a est pourtant plus lente que la réaction I.4. Les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes produits par ces réactions peuvent à leur tour réagir avec les sites Fe (II) et Fe (III) en surface selon les réactions I.6 et I.7 ou avec les polluants. Ces radicaux libres peuvent aussi réagir avec H₂O₂ (réactions I.8 et I.9) et finalement avec eux-mêmes, par les réactions de terminaison I.10 et I.11.



Les principaux avantages de l'application de minerais de fer dans le procédé Fenton sont [125] :

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

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Tous les réactifs sont de qualité analytique, et n'ont subi aucune purification préalable. Ces réactifs dont l'acide phosphorique (H_3PO_4) (99%), le nitrate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (99%), l'acide nitrique (HNO_3) (99%) et l'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique), le diclofénac (acide 2-(2-(2,6-dichlorophénylamino) phényl) acétique) (DCF), l'oxyde de fer (Fe_2O_3) sont obtenus auprès de Sigma Aldrich Chemical Co. Les diverses solutions utilisées sont préparées par emploi de l'eau bi-distillée. Les solutions chimiques utilisées au cours de cette étude ont été préparées synthétiquement par l'introduction de l'ibuprofène à une concentration de 1g/l et par l'introduction du diclofénac à une concentration de 1g/l avec une concentration de 0,1g/l de l'oxyde de fer.

I. Synthèse des matériaux

a- Synthèse de l'oxyde de fer

L'oxyde de fer est un composé chimique qui est le résultat de la combinaison d'oxygène et de fer, il est très répandu dans la nature, on le trouve dans les organismes biologiques, dans la croûte terrestre (roche, minéral), et dans l'eau (érosion par l'eau, rivières). Il est utilisé dans diverses applications (peintures, revêtements du sol, les matières plastiques, les produits alimentaires...), dans notre cas, on l'a utilisé comme catalyseur. L'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3) également appelé oxyde ferrique, se présente sous quatre phases ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dans le présent travail on a utilisé le $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui a été obtenu après séchage du nitrate de fer III non hydraté à 120 ° C pendant 2 h, puis exposition du matériau séché à un traitement thermique contrôlé à 300 °C, 400 °C, 500°C et 600 °C pendant 2h pour obtenir $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

- ☞ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou hématite ayant la structure rhomboédrique du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, est la forme la plus stable qui a une très haute résistance à la corrosion, avec un faible coût, non toxique, et qui respecte l'environnement, de couleur grise lorsqu'elle est cristallisée, mais rouge à l'état amorphe.

☞ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un semi-conducteur de type n, il a une bande interdite de (2-2,4 eV), et une absorbance de la lumière UV allant jusqu'à 600 nm [131], il est un photocatalyseur prometteur, des études menées par des chimistes montrent qu'il est utilisé pour la dégradation des colorants dans des solutions aqueuses [132], [133], [134]. Dans notre cas le $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est utilisé afin de dégrader une molécule pharmaceutique.

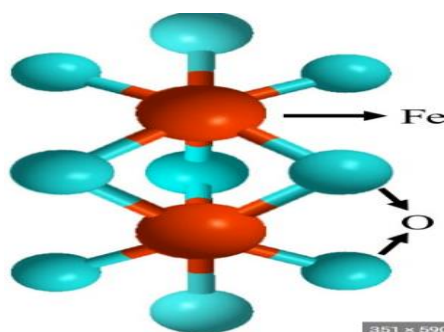


Figure II- 1-Structure chimique de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

b- Synthèse des phosphates de fer

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse du photocatalyseur à base de phosphate de fer (FePO_4) sont le Nitrate de fer III nonahydraté ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), l'Acide phosphorique (0,1 M). L'ibuprofène (IBP, $\geq 98\%$) a été choisi comme polluant organique pour la photocatalyse.

Le photocatalyseur à base de phosphate de fer (III) a été synthétisé à l'aide d'une méthode sol-gel inorganique modifiée [135,136]. Dans cette méthode, l'acide phosphorique (0,1 M) et le nitrate de fer (III) (0,1 M) ont été utilisés comme matériaux de départ.

Le mélange obtenu avec un rapport molaire Fe/P de 1 :1 a été irradié dans un four à micro-ondes (800 w) pendant une durée de 10 minutes. Le gel obtenu a été séché au four à 50 °C pendant environ 48 heures. Les xérogels de phosphate obtenus ont été lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et de l'éthanol pour éliminer le surplus de phosphore. Enfin, la poudre obtenue est calcinée à 600 °C pendant 3 h.

II. Méthodes de caractérisations

1- Diffraction des rayons x

- *Principe de la méthode*

La diffraction des rayons X est une technique de base de caractérisation des matériaux, elle permet d'identifier les phases minérales et cristallines en présence dans le matériau. Un cristal est caractérisé par sa répartition périodique dans l'espace, par son réseau ainsi que sa structure cristalline.

Les molécules d'un cristal appartiennent à des familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle plans réticulaires (h,k,l), lorsque les rayons X atteignent ces derniers, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes qui constituent ce plan, soit ils peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Chaque ensemble de plans parallèles est séparé par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau utilisé, ces distances sont appelées distances inter-réticulaires qui sont de l'ordre de 0,15 Å- 15 Å, dépendent du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Le principe de cette méthode de caractérisation repose sur un faisceau de rayon X monochromatique et parallèle qui frappe l'échantillon à analyser [137], est diffracté par la suite dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée [138].

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

n : Ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X

d : Distance de deux plans réticulaires

θ : l'angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg)

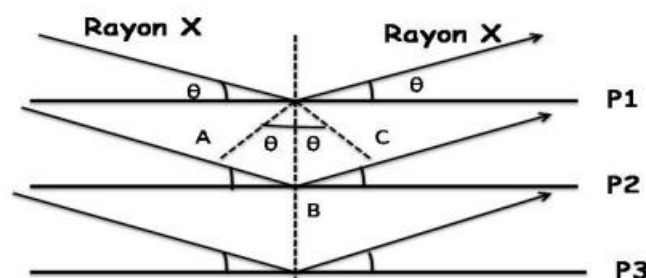


Figure II- 2-Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires. P1, P2, P3, sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (fig.II.2) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X

est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interplanaire ou interréticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal.

○ **Diagrammes de poudres de Debye-Scherrer - Protocole et Appareillage**

La méthode Debye Scherrer a pour objectif l'étude cristallographique des matériaux. Elle repose sur la diffraction des rayons X sur un solide pulvérulent. Elle a été développée en 1916 par les physiciens Peter Debye et Paul Scherrer. Cette méthode consiste à envoyer sur un échantillon pulvérulent un faisceau de rayons X et ainsi provoquer leur diffraction, L'échantillon est placé dans une fin capillaire au centre de la chambre(fig.II.3).



Figure II- 3-chambre Debye Scherrer.

Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction (Fig.II.4).

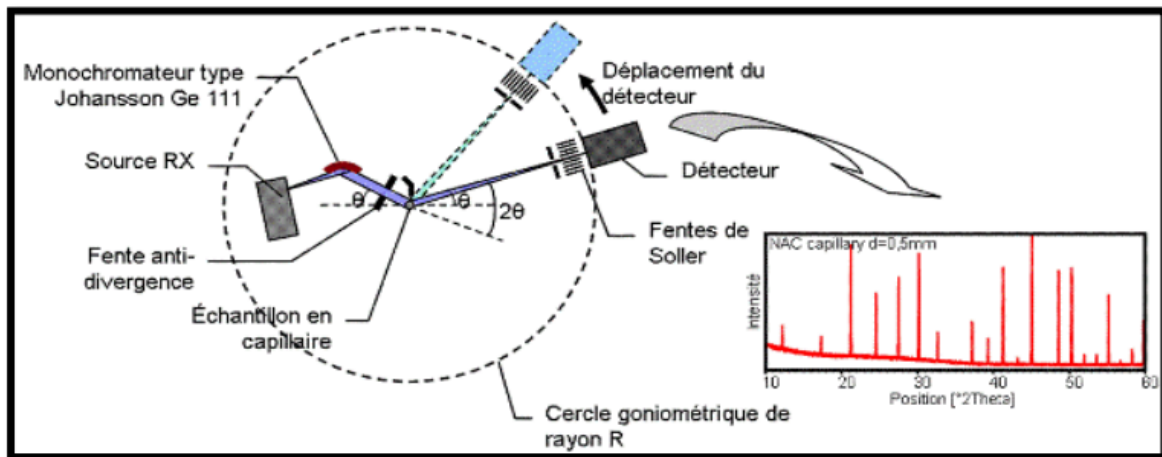


Figure II- 4-Schéma d'un diffractomètre à compteur.

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) (Rigaku MiniFlex) alimenté par une source Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm) pour détecter la ou les phases présentes dans les poudres synthétisées. Les angles de diffraction (2θ) étaient de 10° à 80° . La base de données du Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) a été utilisée pour identifier les pics à partir de leurs positions et de leur intensité. La taille des cristallites (d) des poudres a été évaluée à partir de la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics XRD en utilisant la formule de Scherrer [139].

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq.II.1})$$

k : la constante,

λ : la longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm)

β : la FWHM ajustée en radian

θ : l'angle de Bragg.

2- La physisorption d'azote (BET)

La physisorption d'azote est une méthode d'analyse, utilisée pour la caractérisation de la texture des poudres. Les surfaces des solides propres adsorbent les molécules du gaz avoisinantes. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) forme un modèle mathématique du processus d'adsorption des gaz. Cette adsorption physique d'un gaz sur toute la surface exposée d'une matière, avec le remplissage de ses pores, est appelée physisorption. Cette technique permet de déterminer la surface totale, la porosité et la taille des pores dans les matières nanoporeuses, microporeuses et mésoporeuses. La surface spécifique et les distributions de tailles des pores sont en effet des paramètres essentiels pour la caractérisation

des solides ; ainsi que des propriétés telles que la solidité, la rigidité, la perméabilité, la porosité, l'adsorption et la corrosion peuvent être liées à la structure poreuse d'un matériau [140].

Afin d'étudier les propriétés physiques des échantillons préparés, l'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à -196 ° C a été réalisée à l'aide d'un instrument Micrometrics Tristar II 3020. Avant la mesure d'adsorption-désorption et pour nettoyer la surface de toute humidité adsorbée et l'intérieur du pore, les échantillons ont été dégazés à 150°C pendant 12h. La surface spécifique a été mesurée à l'aide des données d'adsorption et de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). La quantité de N₂ adsorbée à $P/P_0 = 0,98$ a été utilisée pour estimer le volume poreux total.

3- Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) permet de voir la morphologie des matériaux. Pour pouvoir fournir des informations sous forme d'images lumineuses , un microscope électronique à balayage est nécessaire, il est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié, Il est composé d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro-magnétiques pour exciter l'objet à étudier les électrons qui irradient la surface de l'échantillon traversent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

La figure II-5 montre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

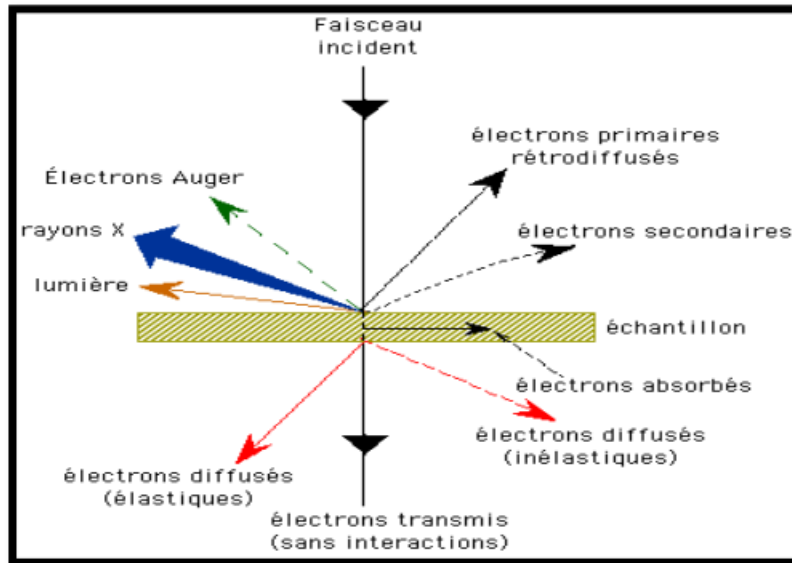


Figure II- 5-Principe de fonctionnement du MEB.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet. La morphologie des matériaux a été examinée via un microscope électronique à balayage (SEM, JEOL, JSM-IT200) connecté à une spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE). Une cartographie élémentaire a été réalisée à l'aide d'SDE afin d'identifier l'élément présent dans les échantillons. Les échantillons ont été dispersés dans de l'éthanol pour permettre leur dilution et leur adhésion à la grille.

4- Spectroscopie à réflexion diffuse (SRD)

La spectroscopie à réflexion diffuse est un procédé efficace qui permet d'obtenir immédiatement le spectre IR d'un échantillon rugueux ou sous forme de poudre. La réflexion diffuse est un phénomène compliqué dépend de la composition du matériau, de sa structure interne et de l'état de sa surface.

Néanmoins, puisque ces surfaces sont nombreuses et que leur emplacement est aléatoire, le rayonnement est réfléchi dans toutes les directions. Globalement, l'intensité réfléchi est presque indépendante de l'angle d'observation. Le principe du spectrophotomètre est illustré sur la figure II-3. Le faisceau incident atteint la surface de l'échantillon avec un angle de 3° environ, une partie du faisceau incident est réfléchi spéculairement. Une fenêtre permet d'éliminer cette réflexion qui n'est pas prise en compte dans le modèle de Kubelka-Munk (voir ci-après). De ce fait, seuls les rayons diffusés sont pris en compte. Alternativement et pour chaque longueur

d'onde, un faisceau incident touche l'échantillon, puis le faisceau de référence, le halon de la sphère. Deux détecteurs, situés au sommet de la sphère enregistrent l'énergie diffusée par les 2 faisceaux. Les détecteurs fonctionnent selon la longueur d'onde.

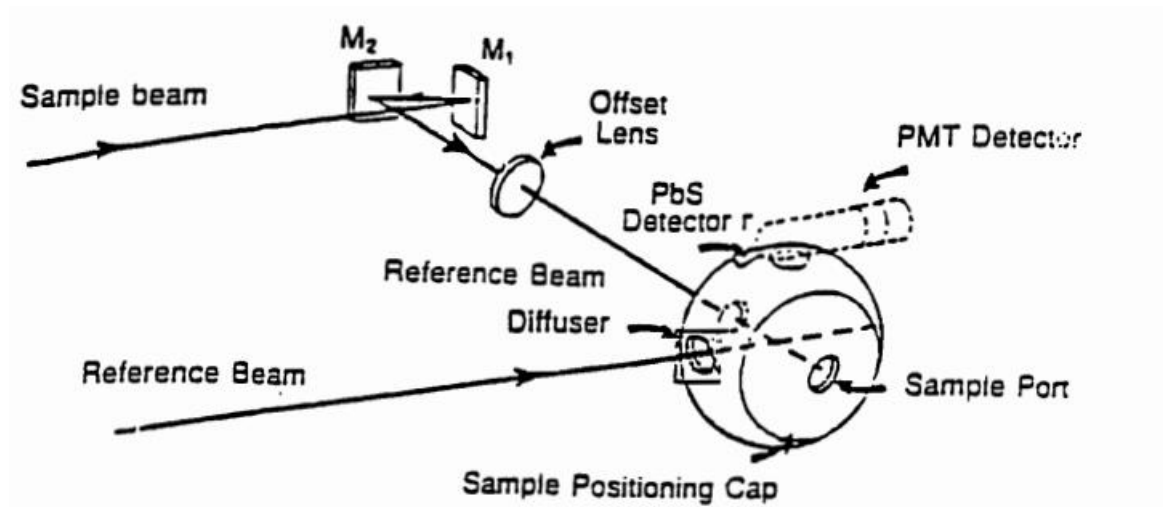


Figure II- 6-Principe de spectrophotomètre en mode réflectance diffuse.

Dans cette étude la capacité d'absorption de la lumière et les propriétés optiques du photocatalyseur ont été calculées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis (Scinco S-3100). L'analyse des spectres de réflectance diffuse (DRS) du photocatalyseur a été réalisée à l'aide de l'appareil de réflectance diffuse du spectrophotomètre UV-vis. L'énergie de la bande interdite optique a été évaluée à l'aide de la fonction Kubelka-Munk :

$$A(h\nu - E_g) k = \alpha h\nu \quad (\text{Eq II-2})$$

Où :

h :la constante de Planck.

α : l'absorbance.

ν : la fréquence de la lumière.

k : associé aux natures de transition électronique ($k = \frac{1}{2}$ ou 2 pour les transitions directes et indirectes).

Dans cette étude, Fe_2O_3 présente une bande interdite indirecte ($k = \frac{1}{2}$) et FePO_4 une bande interdite directe ($k=2$). La théorie de Kubelka-Munk, donne une idée des facteurs agissant sur les valeurs de réflectance diffuse. Néanmoins, elle réside considérablement insuffisante pour expliquer les spectres des échantillons naturels (sols par exemple). Une amélioration a été apportée par Hapke [141] avec un modèle de réflectance bidirectionnelle. D'autres modèles de

réflectance ont été apportés par Cierniewski et Courault [142]. D'autre part, la recherche par télédétection des surfaces des planètes du système solaire emporte des améliorations dans la compréhension des phénomènes liés à la réflectance diffuse (Mustard et Pieters [143], Johnson et al. [144]).

5- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de mesure fondée sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. Elle permet à partir de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de préciser les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le principe de la (IRTF) consiste sur la provenance d'un faisceau infrarouge de la source IR qui est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va par la suite moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente, Pour séparer les longueurs d'onde, le signal de la source est modulé de manière à ce qu'il puisse ensuite être décodé par une transformée de Fourier.

Un spectromètre IRTF comporte principalement cinq parties (figure II-4) [145].

- Une source lumineuse : dans notre cas, on a utilisé pour étudier le mode de vibration le bromure de potassium (KBr) comme matériau de référence (ν , en cm^{-1}). Les scans ont été enregistrés en mode transmission dans une gamme de longueurs d'onde de 4000 à 500 cm^{-1} et avec une résolution de 4 cm^{-1} .
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre IRTF peut comporter un ou plusieurs détecteurs, qui peut être du type pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate) ou photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure cadmium tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

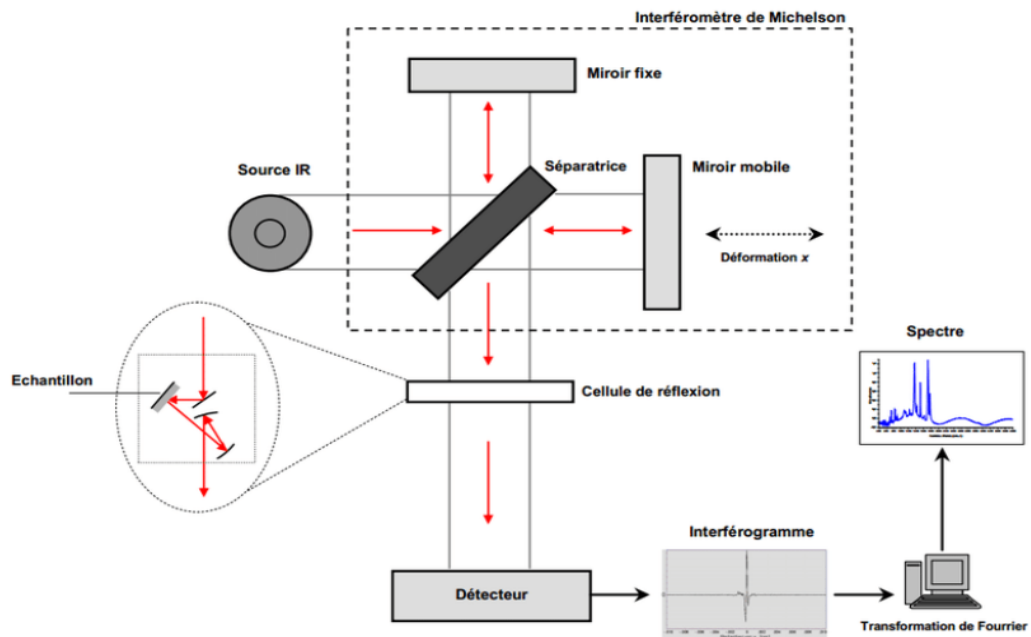


Figure II- 7-Schéma de principe d'un FTIR.

6- Les spectroscopies de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est également connue sous le nom de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA), est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique découvert par H. Hertz en 1887 [146], puis expliqué par A. Einstein en 1905 [147]. La technologie XPS est développée dans les années 50 par K. Siegbahn [148], XPS peut mesurer la composition élémentaire ainsi que l'état chimique et électronique des atomes dans un matériau. Les rayons X étant bien plus énergétiques que les rayons UV, ils sont capables d'arracher des électrons de cœur d'un échantillon. Les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proches du noyau, et qui ont besoin de plus d'énergie que les électrons de valence pour être arrachés.

Une fois que les électrons ont été arrachés de l'échantillon, on peut à l'aide d'un détecteur calculer leur énergie cinétique, ainsi que le nombre d'électrons ayant cette énergie. On en déduit la quantité d'énergie minimum nécessaire pour arracher des électrons de chaque sous-couche électronique de l'atome. Cette énergie est appelée énergie de liaison de l'électron. Les énergies de liaison dépendent de la structure chimique de l'échantillon et des éléments qui le composent.

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X repose sur le principe de la conservation de l'énergie du photon incident et s'exprime comme suit :

$$h\nu = E_c + E_L + \varphi_{ech} \quad (\text{Eq II-3})$$

Avec :

$h\nu$: l'énergie du photon incident (h étant la constante de Planck et ν la fréquence du photon incident).

E_c : l'énergie cinétique du photoélectron.

E_L : l'énergie de liaison du niveau de cœur considéré.

φ_{ech} : le travail de sortie de l'échantillon.

Dans notre étude les spectroscopies de photoélectrons X (XPS) de différents composites ont été obtenus sur un spectrophotomètre à rayonnement Al-K α . Les énergies de liaison ont été calibrées à l'aide de C1s à 284,6 eV. Tous les spectres de photoélectrons ont été examinés à l'aide du logiciel Casa-XPS.

7- Spectroscopie d'absorption UV- Visible

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages. La **figure II.8** montre le principe du fonctionnement du spectromètre. Les spectres d'absorption UV-visible des solutions obtenues lors de cette étude ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Scinco S-3100 à double faisceau parallèle, avec une résolution de 1 nm, muni d'un logiciel LabPro Plus pour la mémorisation et le traitement des spectres.

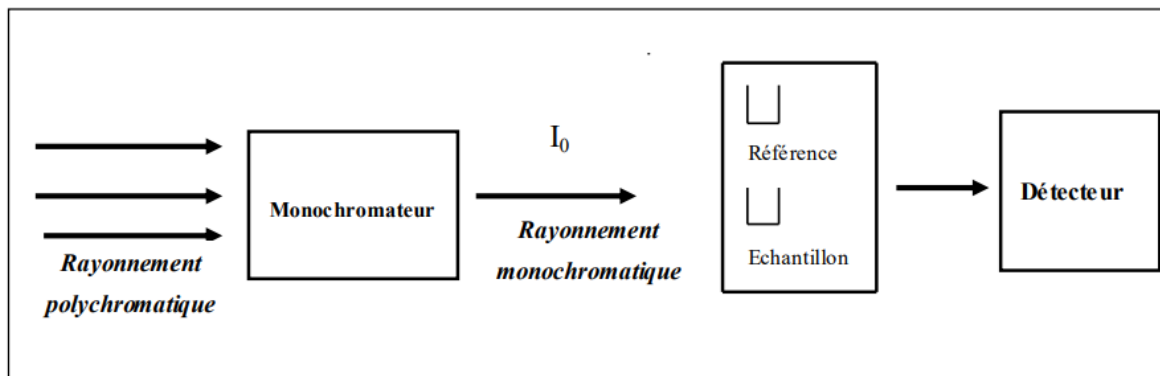


Figure II- 8-Schéma du principe d'un spectromètre.

III. Test photocatalytique

L'activité photocatalytique des composites obtenus a été étudiée après la dégradation de l'ibuprofène et du diclofénac sous irradiation UV et visible. Des tests photocatalytiques ont été effectués dans un système batch qui comprend un réacteur en Pyrex de 250 mL entouré d'une feuille d'aluminium, rempli d'une suspension aqueuse (100 mL) contenant de l'IBP et le photocatalyseur (1 g/L). Le réacteur a été irradié à travers une lampe Osram Ultra-Vitalux (300 W). Cette lampe est une lampe avec un spectre d'irradiation semblable au soleil. L'intensité de la lumière incidente UVA sur la solution a été mesurée avec un photomètre UVA PMA 2200 (Solar Light Co), et elle est de 90 W/m^2 (capteur UVA PMA2110 ; réponse spectrale 320-400 nm).

D'autre part, l'intensité de la lumière dans le domaine visible mesurée dans ce cas est de 112 W/m^2 (capteur Photopique PMA 21300 ; réponse spectrale 400-700 nm). Les essais avec de la lumière visible ont été effectués avec la même lampe et en utilisant un filtre UV de polyester (Edmund Optics) absorbant 99,9% du rayonnement inférieur à 400 nm. La distance entre la source lumineuse et la surface des solutions aqueuses d'IBP était de 10 cm. Afin d'éliminer la chaleur que la source de lumière pourrait produire, le système expérimental a été maintenu à 30°C dans un bain d'eau avec un flux d'air continu vers le bécher en Pyrex. Afin de favoriser l'équilibre adsorption-désorption entre les catalyseurs et les substrats, la suspension a été agitée magnétiquement pendant 20 min dans l'obscurité avant irradiation. La durée du test photocatalytique était de 120 min pour tous les échantillons. Un volume de suspension spécifique a été échantillonné et filtré à l'aide d'un filtre (RC 0,45 μm) à des intervalles de temps spécifiés. La concentration de la suspension a été calculée en évaluant un pic proéminent situé à λ_{max} : 230 nm pour l'ibuprofène et 276 nm pour le diclofénac. Des tests de photolyse de

substrats sous illumination et sans catalyseur ont été réalisés. L'efficacité d'élimination a été déterminée à l'aide de (l'Eq II- 4).

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq II-4})$$

Où

C_0 : Concentration initial au temps 0

C_t : Sont les concentrations de l'ibuprofène et le diclofénac aux temps d'irradiation initial et différent, respectivement.

VI. Cinétique photocatalytique

L'évaluation de la cinétique a été comprise par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) en utilisant l'équation du modèle L-H donnée dans (l'Eq II-5), parce que le photocatalyseur est à l'état solide et que sa concentration reste constante. L'adsorption du polluant à la surface du photocatalyseur a été considérée comme déterminante de la vitesse tout au long de la procédure de photocatalyse [149].

La vitesse de réaction (r) pour le polluant en mg/L min est une fonction de K' qui est la constante de vitesse spécifique de la réaction mg/L min. K est la constante d'équilibre du réactif en L/mg et C est la concentration du polluant.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1 + KC)} = K' \theta \quad (\text{Eq. II - 5})$$

La forme logarithmique de (L'Eq.II-5), (L'Eq.II-6) que les chercheurs ont couramment utilisé pour décrire la cinétique de photodégradation hétérogène. Cette équation est bien connue pour son apparence de premier ordre, [150], [151].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + k(C_0 - C_t) = kKt = k \times t \quad (\text{Eq. II - 6})$$

La cinétique du processus de photodégradation de l'ibuprofène et du diclofénac a été évaluée en plaçant les données d'absorbance dans (l'Eq.II-5).

V. Test de germination (IBF)

Le test de germination utilisé vise à déterminer l'inhibition du taux de germination dans des conditions contrôlées pendant une période de jours. Cette méthode a l'avantage d'être simple, rapide et reproductible et a été testée pour étudier les effets du traitement photocatalytique sur la germination des graines de maïs.

Le test de phytotoxicité a évalué la toxicité de l'IBP et des sous-produits produits lors du processus photocatalytique. Le test de germination a été réalisé selon le protocole précédemment publié [152]. Brièvement, 20 graines de maïs ont été placées sur du papier filtre dans deux boîtes de Petri séparées. Ils ont été irrigués par 4 ml d'IBP avant (IBP)_i et après (IBP)_f processus photocatalytique. Les boîtes de Pétri ont été irriguées quotidiennement avec la solution appropriée pendant six jours et conservées à 25°C. Une expérience contrôlée a également été menée en utilisant de l'eau distille irriguer les graines de maïs. Au bout de six jours, les graines qui ont germé ont été comptées et le taux de germination a été calculé à l'aide de la formule suivante (Eq.II-7) :

Taux de germination (%) = 100* (Nombre de graines germeés /Nombre totale de graines) (Eq. II-7)

VI. Identification des espèces actives par expérience de piégeage des radicaux

Les tests de piégeage des espèces radicalaires ont été réalisés pour déterminer les espèces actives responsables du processus de dégradation photocatalytique. L'acide formique (CH₂O₂ -3 mM), la 1, 4-benzoquinone (BQ - 3 mM) et l'isopropyle (C₃H₈O-3 mM) ont été sélectionnés comme piègeurs de trous (h⁺), de radicaux superoxydes (radical •O₂) et de radicaux hydroxyles (OH•), respectivement. CH₂O₂, BQ et C₃H₈O ont été introduits dans une solution d'IBP contenant du FePO₄, et les tests ont été effectués sous un éclairage solaire artificiel.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Partie A : Effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique de l'oxyde de fer

I- Caractérisations de l'oxyde de fer

I-1- Diffraction des rayons X

La DRX permet d'identifier les phases présentes dans le matériau, les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons synthétisés soumis à une calcination pendant 2h à 300, 400, 500 et 600°C, ont montré des raies à 24,1°, 33,2°, 35,6°, 40,8° et 54,1°, qui peuvent être indexés respectivement aux plans cristallins suivants (012), (104), (110), (113), (024) et (116), l'indexation des diffractogrammes est effectuée grâce aux fichiers JCPDS 33-0664, ce qui correspond à la structure rhomboédrique R-3c pure. Les pics intenses de diffraction et l'absence de tout pic caractéristique d'impureté indiquent une bonne cristallinité. L'échantillon séché à 120°C a montré un spectre faible et large, et l'identification de la structure cristallographique par DRX était difficile. La cristallinité a augmenté avec l'augmentation de la température de calcination de 300 à 600°C. La taille de la cristallite (d) de l' α -Fe₂O₃ synthétisé a été évaluée à partir de la LMH (largeur à mi-hauteur) des pics DRX en utilisant la formule de Scherrer.

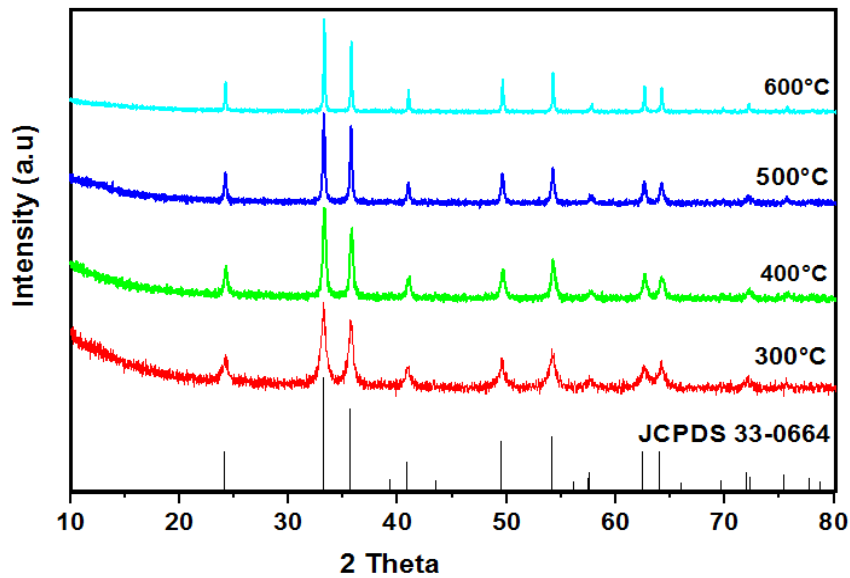


Figure III- 1-Diffractogramme pour les poudres α -Fe₂O₃ calcinés à différentes températures.

Le tableau III.1 présente les tailles moyennes de cristallites obtenues à partir des plans (104) et (110). La taille des cristallites est passée de 17 à 63 nm lors de l'augmentation de la température de calcination de 300 à 600°C. La croissance de la taille des cristallites pourrait s'expliquer par le processus de maturation d'Oswald soutenu par la température élevée, ce processus est une diffusion où les particules deviennent plus abondantes au détriment de la plus petite [153], [154].

Tableau III- 1-Taille des cristallites des photocatalyseurs synthétisés.

| Les échantillons | Tailles des cristallites (nm) |
|--|-------------------------------|
| α -Fe ₂ O ₃ poudre calciné à 300 °C | 17,24 |
| α -Fe ₂ O ₃ poudre calciné à 400 °C | 26,70 |
| α -Fe ₂ O ₃ poudre calciné à 500 °C | 38,42 |
| α -Fe ₂ O ₃ poudre calciné à 600 °C | 63,75 |

I-2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

L'identification des groupes fonctionnels et de la liaison oxyde métallique dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à différentes températures de calcination a été réalisée via IRTF, et les résultats obtenus sont affichés sur la **figure (III.2)**.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 300, 400 et 500 °C présente des bandes caractéristiques autour de 3400 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} attribués à l'étirement O-H et à la vibration de la déformation des liaisons H-O-H. Les bandes à 3400 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} diminuent avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à disparaître dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 600°C . Les résultats pourraient s'expliquer par la déshydratation/déshydroxylation des espèces oxyhydroxylées de fer [3]. Parallèlement au processus de déshydratation/déshydroxylation, les bandes autour de 500 cm^{-1} sont des bandes caractéristiques de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apparues, et leur intensité augmente avec l'augmentation de la température de calcination [4].

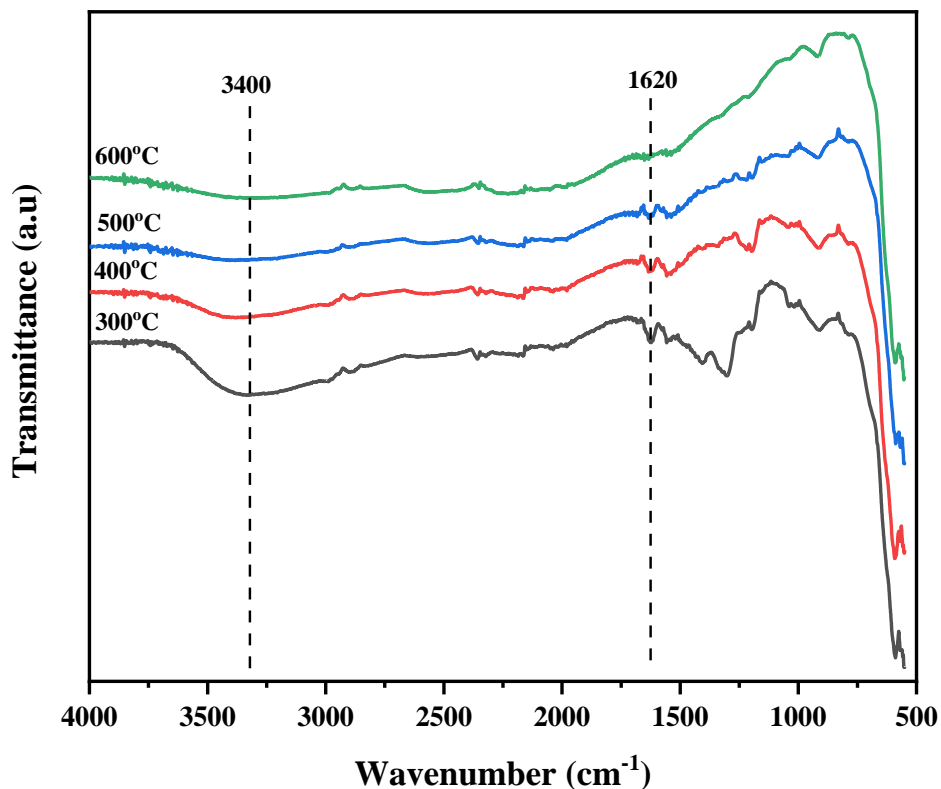


Figure III- 2-Spectres IRTF de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à différentes températures.

I-3- Microscopie électronique à balayage

Les images SEM (*scanning electron microscope*) pour les échantillons synthétisés à différentes températures de calcination sont données à la **Figure (III.3)**. Les images montrent le

développement d'agglomérations de particules mineures et de particules laminaires asymétriques de tailles variables. La taille des particules a augmenté avec l'augmentation de la température de calcination, ce qui est conforme aux résultats obtenus avec l'analyse DRX.

Des analyses SDE (la spectroscopie à dispersion d'énergie) ont été effectuées pour identifier d'avantage la composition élémentaire de l' α - Fe_2O_3 sélectionné calciné à 300°C (FigIII.4) Nous présentons les résultats de l'échantillon α - Fe_2O_3 calciné à 300°C étant donné que, de toute la série étudiée, c'est celle qui a obtenu les meilleurs résultats d'activité photocatalytique. Les résultats confirment que les produits obtenus présentent des pics d'éléments Fe et O dont l'énergie de la bande interdite calculée est de 2,31 eV. [5]

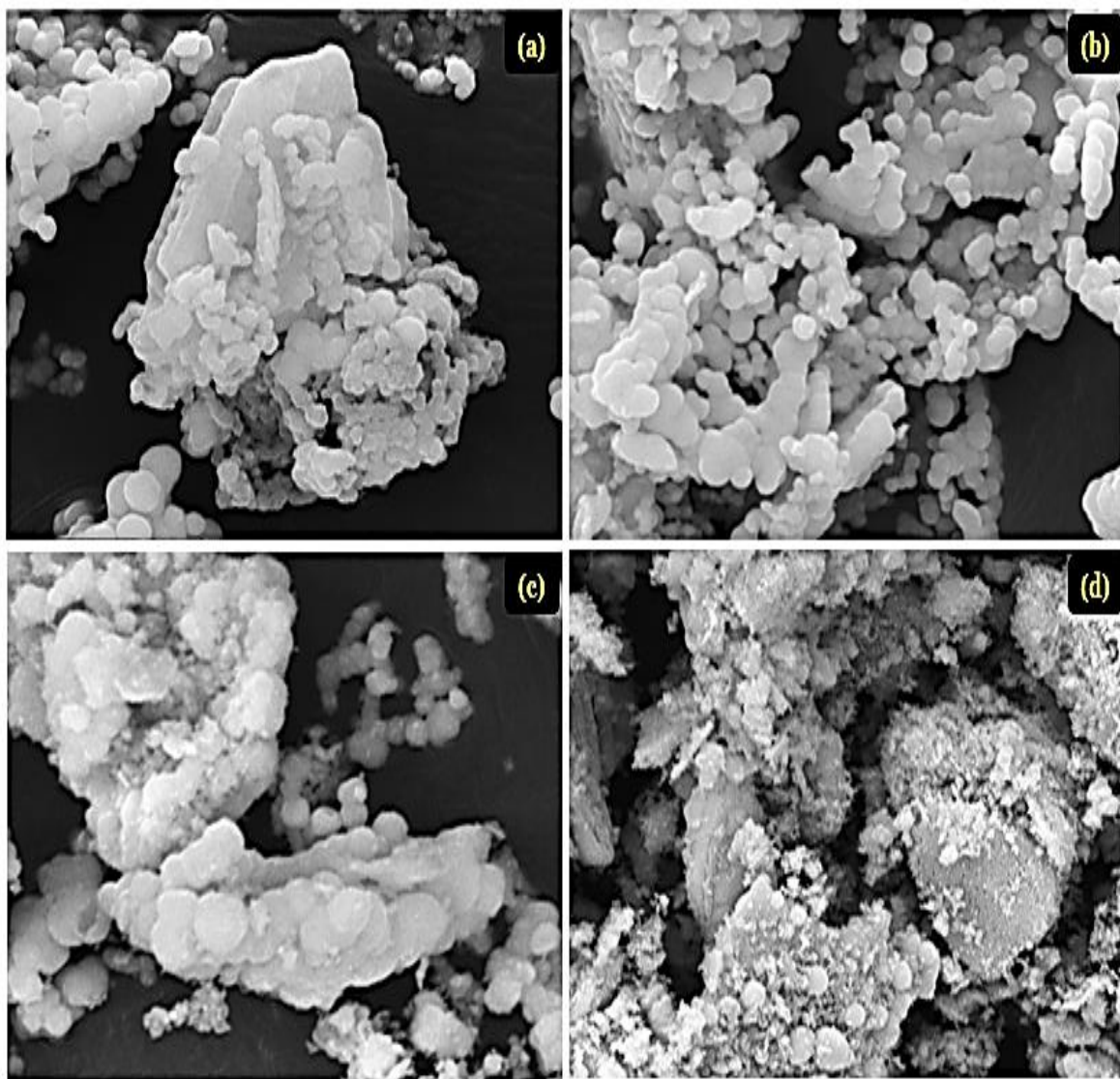


Figure III- 3-Images MEB de α - Fe_2O_3 calciné à différentes températures ; (a) 300°C ; (b) 400°C ; (c) 500°C ; (d) 600°C .

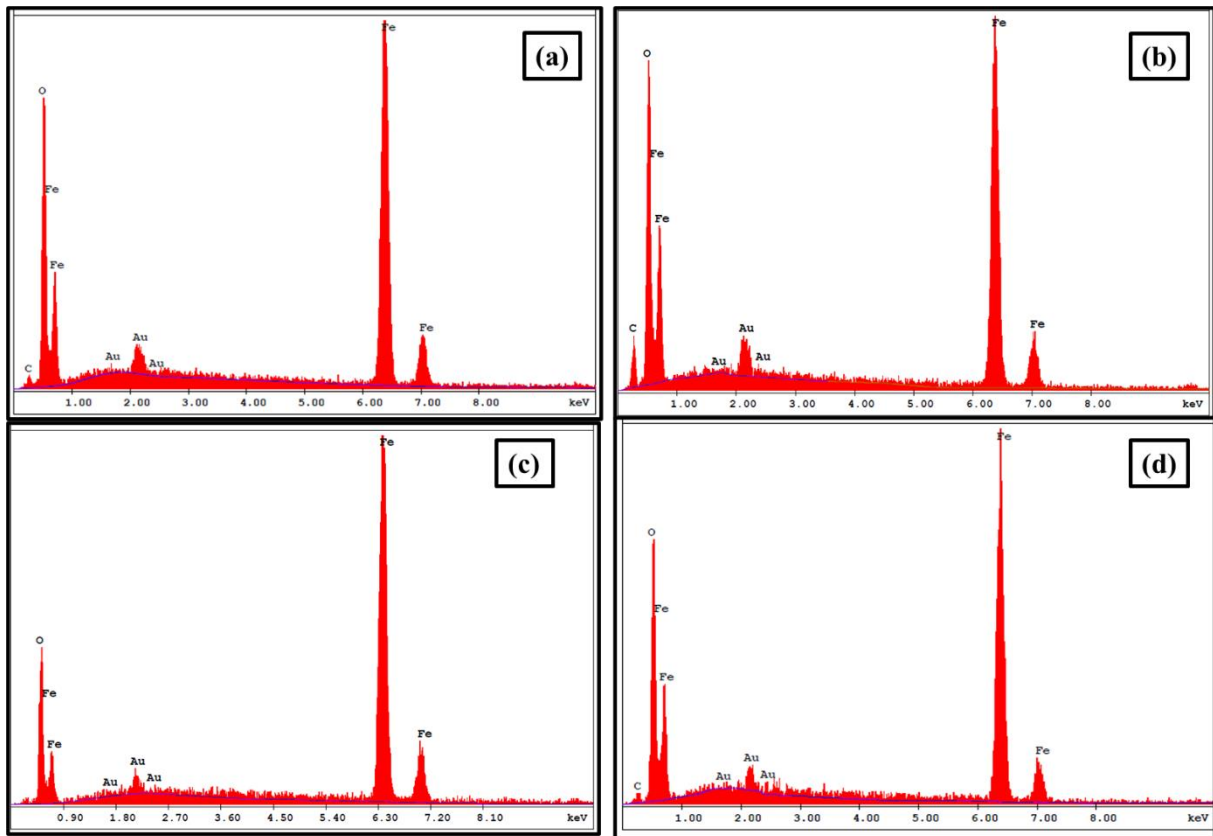


Figure III- 4-SDE de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à différentes températures ; (a) 300°C ; (b) 400°C ; (c) 500 °C ; (d) 600 °C.

I-4- Spectrométrie d'absorption en réflexion diffuse

Les spectres de réflectance diffuse UV-vis pour les échantillons synthétisés sont présentés à la **Figure (III-5)**. Tous les échantillons présentaient une forte absorption dans la gamme de 300 à 500 nm, et avec l'augmentation de la température de calcination, l'absorbance diminuait.

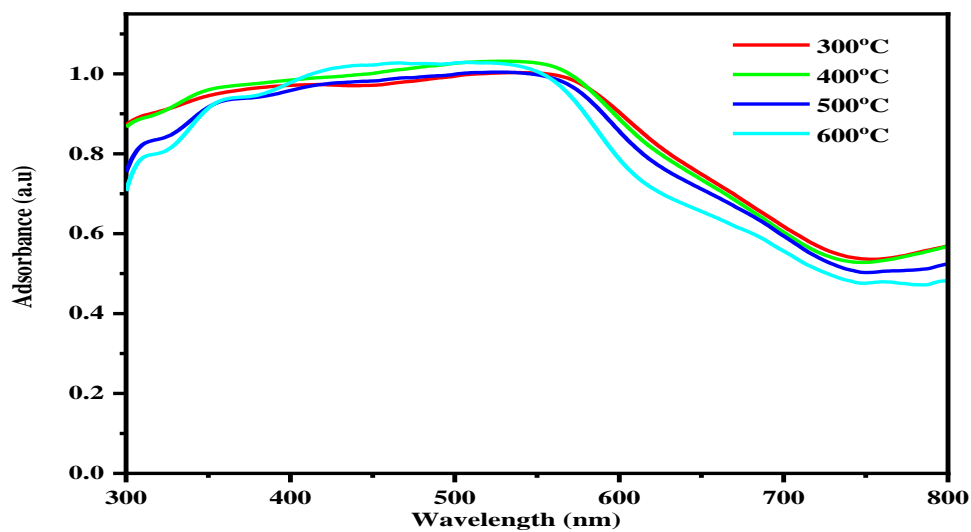


Figure III- 5-Spectre d'absorption UV-visible en mode réflexion diffuse.

L'énergie de la bande interdite optique calculée par la fonction de Kubelka – Munk est présentée dans le (tableau III-2).

α -Fe₂O₃ calciné à 300°C a la bande interdite la plus élevée (2,34 eV) et α -Fe₂O₃ calciné à 600 °C a la plus faible (2,2 eV). L'absorption des UV-vis est due à la transition directe de O²⁻ (2p) à Fe³⁺ (3d) [154], [158], [159]. Ces résultats sont conformes aux études précédentes publiées par plusieurs auteurs [154], [158], [160].

Tableau III- 2-Bande interdite des photocatalyseurs synthétisés.

| Samples | Bande interdite (eV) |
|--|-----------------------------|
| α-Fe₂O₃ poudre calciné à 300 °C | 2,34 |
| α-Fe₂O₃ poudre calciné à 400 °C | 2,30 |
| α-Fe₂O₃ poudre calciné à 500 °C | 2,28 |
| α-Fe₂O₃ poudre calciné à 600 °C | 2,2 |

I-5- Résonance de spin électronique

Les courbes RPE de α -Fe₂O₃ obtenues à température ambiante données à la (FigIII.6) montrent un fort signal de résonance à $g \approx 2,7$ entre 270 et 330 mT. Cela prouve que l'état d'oxydation dans l'échantillon est 3+, et que les ions Fe⁺³ s'intègrent dans la configuration 5d avec 5S comme état fondamental et qu'aucun couplage spin-orbite n'est présent. La valeur g pour Fe³⁺ obtenue théoriquement est de 2,0023 [161], [162]. La différence entre la théorie et la valeur expérimentale pourrait s'expliquer par la formation d'agrégats Fe³⁺, qui déclenchent des interactions d'échange entre les ions combinés [161]. Piazzesi et al. ont rapporté que le large spectre de $g (\approx 2,7)$ correspond au Fe³⁺ des cristallites de Fe₂O₃ [161]. Par conséquent, le signal de résonance à $g \approx 2,7$ valide que l'état d'oxydation de Fe dans l'échantillon est de 3+. Ces résultats sont conformes à l'analyse DRX qui a confirmé la présence de α -Fe₂O₃.

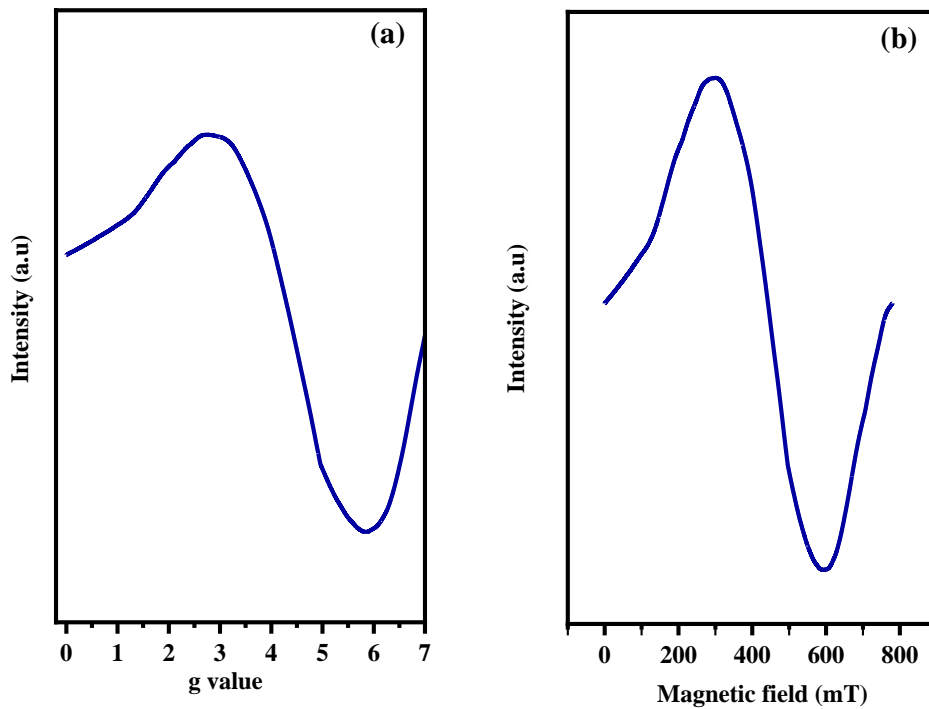


Figure III- 6-Courbes ESR l'intensité en fonction du facteur g (a), l'intensité en fonction du champ magnétique (b).

I-6- Calcul théorique

La structure électronique de α -Fe₂O₃ a été calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) car elle a un impact important sur l'activité du photocatalyseur dans la bande de conduction et de valence [163]

L'énergie de la bande interdite calculée est de 2,31 eV, ce qui est identique aux valeurs calculées expérimentalement pour l' α -Fe₂O₃ synthétisé calciné à différentes températures. La (**figure III.7a**) montre la structure α -Fe₂O₃ de la bande interdite, qui comporte quatre bandes distinctes, et la densité totale d'état associée (TDOS) a montré les états orbitaux α -Fe₂O₃ des électrons (**figure III.7b**).

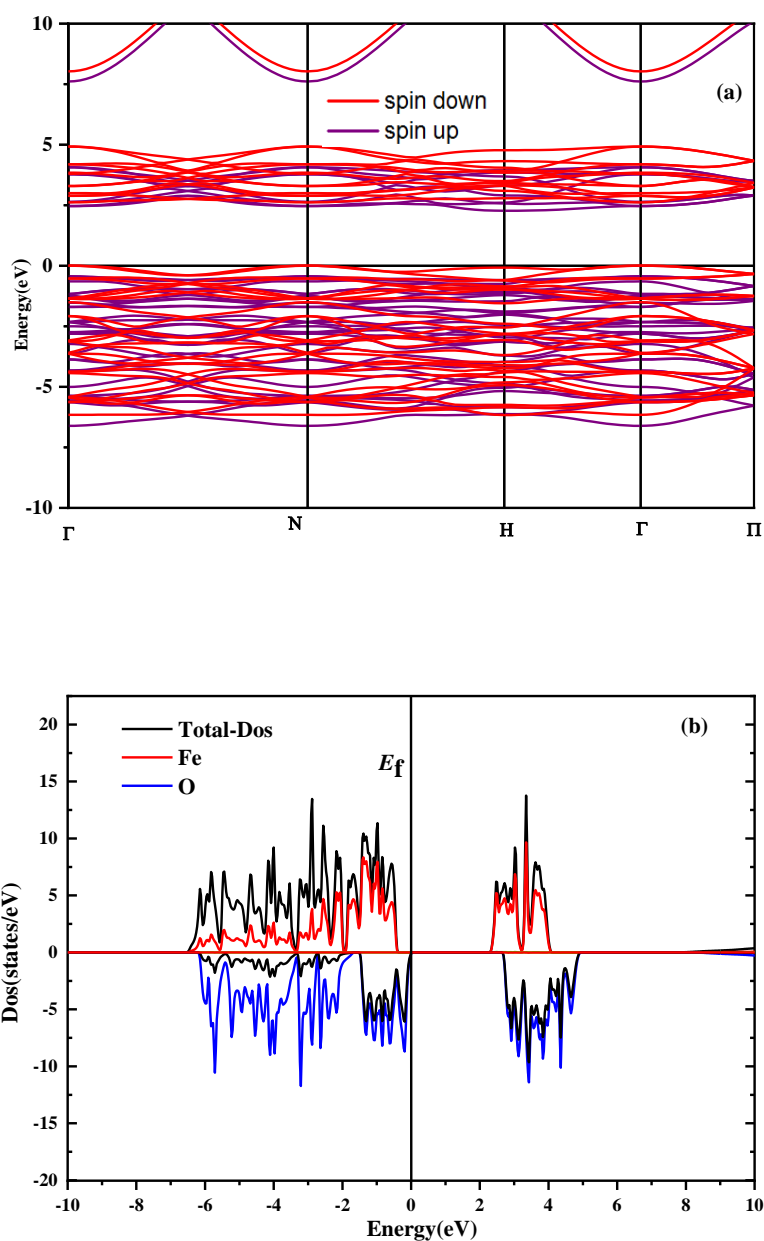


Figure III- 7-Structure de bande (a), Densité d'état de α - Fe_2O_3 (b).

II- Activité photocatalytique

II-1-Tests de photolyse et adsorption

Les courbes relatives à la photodégradation du DCF seule par irradiation UV (Photolyse) et en obscurité avec α - Fe_2O_3 calciné à différentes températures (adsorption) sont représentées sur la (FigIII.8). Elle montre clairement qu'une diminution négligeable de la concentration du DCF a été observée par irradiation UV en l'absence de α - Fe_2O_3 (**Figure III.8a**) ou en présence de α - Fe_2O_3 calciné à différentes températures sans source lumineuse (**Figure III.8b**). Cela confirme

que la lumière UV seule ou la présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sans lumière UV n'affecte pas la dégradation du DCF.

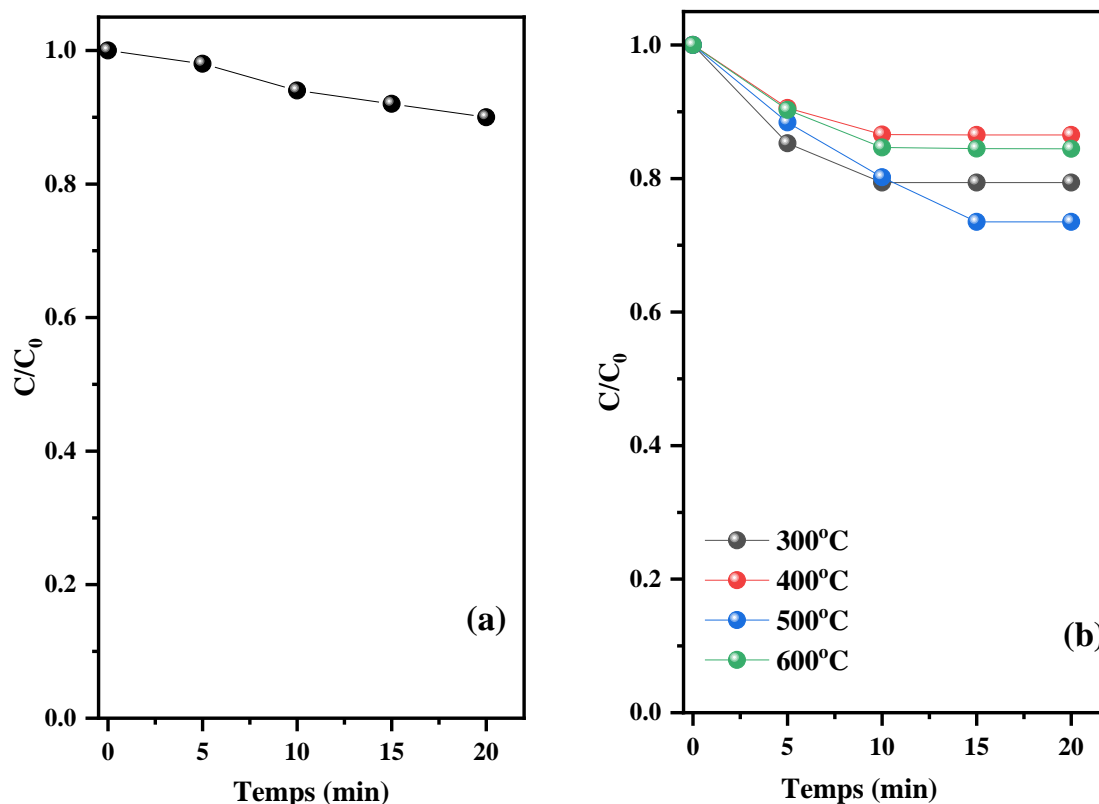


Figure III- 8-: a) Photolyse du DCF en présence de lumière UV uniquement, b) Dégradation photocatalytique du DCF en présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à différentes températures à l'obscurité.

II-2- Photocatalyse du DCF en présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à différentes températures

L'activité photocatalytique des échantillons préparés a été évaluée en surveillant la photodégradation du DCF sous irradiation à la lumière UV. La dégradation photocatalytique a été évaluée en mesurant la diminution du pic d'absorbance caractéristique du DCF à différents instants et en présence du photocatalyseur et de la lumière. Les résultats obtenus sont donnés sur la **Figure III.9a**.

Tous les photocatalyseurs ont montré une dégradation apparente pour le DCF. Le taux de dégradation des échantillons a été calculé et donné à la **Figure III.9b**.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'activité photocatalytique diminuait avec l'augmentation de la température de calcination. La dégradation la plus élevée a été obtenue avec $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 300°C, en attribuant la constante de vitesse de dégradation la plus élevée

($0,060 \text{ min}^{-1}$). L'activité la plus faible a été observée avec $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 600°C . Après 120 min d'irradiation, le taux de dégradation a diminué dans l'ordre suivant, $300^\circ\text{C} > 400^\circ\text{C} > 500^\circ\text{C} > 600^\circ\text{C}$.

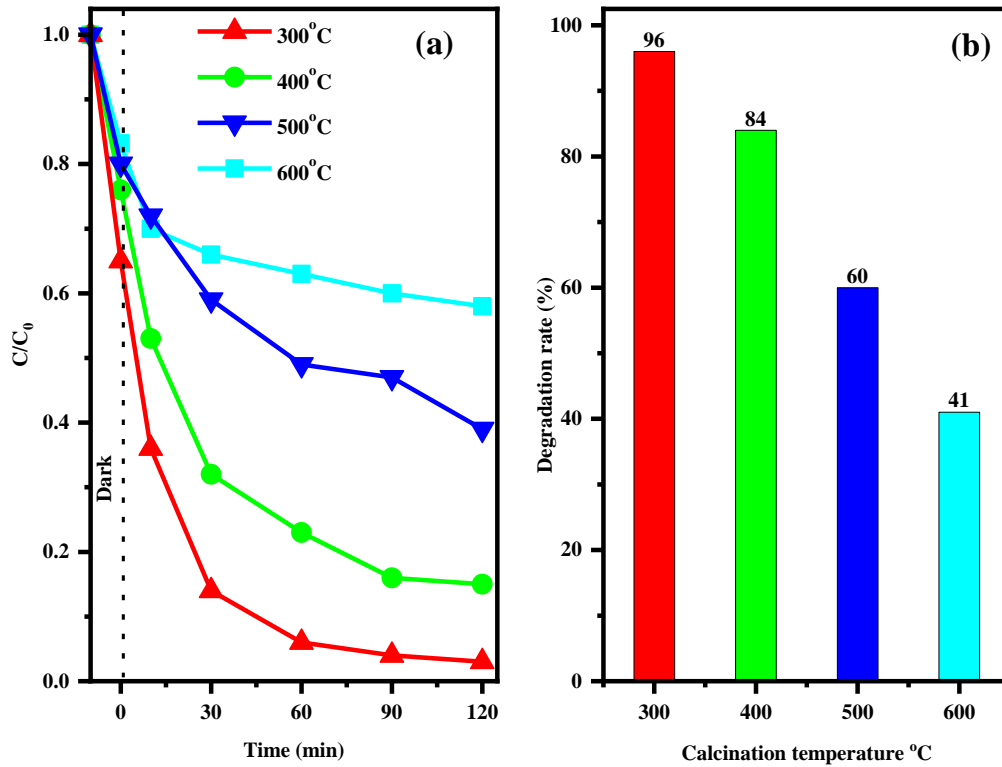


Figure III- 9-Courbes de conversion pour la photodégradation du DCF en présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à différentes températures (a), le taux de dégradation de différents échantillons à 120 min (b).

II-3-Étude cinétique

La cinétique du processus de photodégradation du DCF a été étudiée en soumettant une solution contenant à la fois du DCF et de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à une réaction de photodégradation comme décrit dans le chapitre 2. Les résultats de la (Figure III-10) ont été présentés à l'équation H-L, et les tracés obtenus sont donnés à la (Figure III-10).

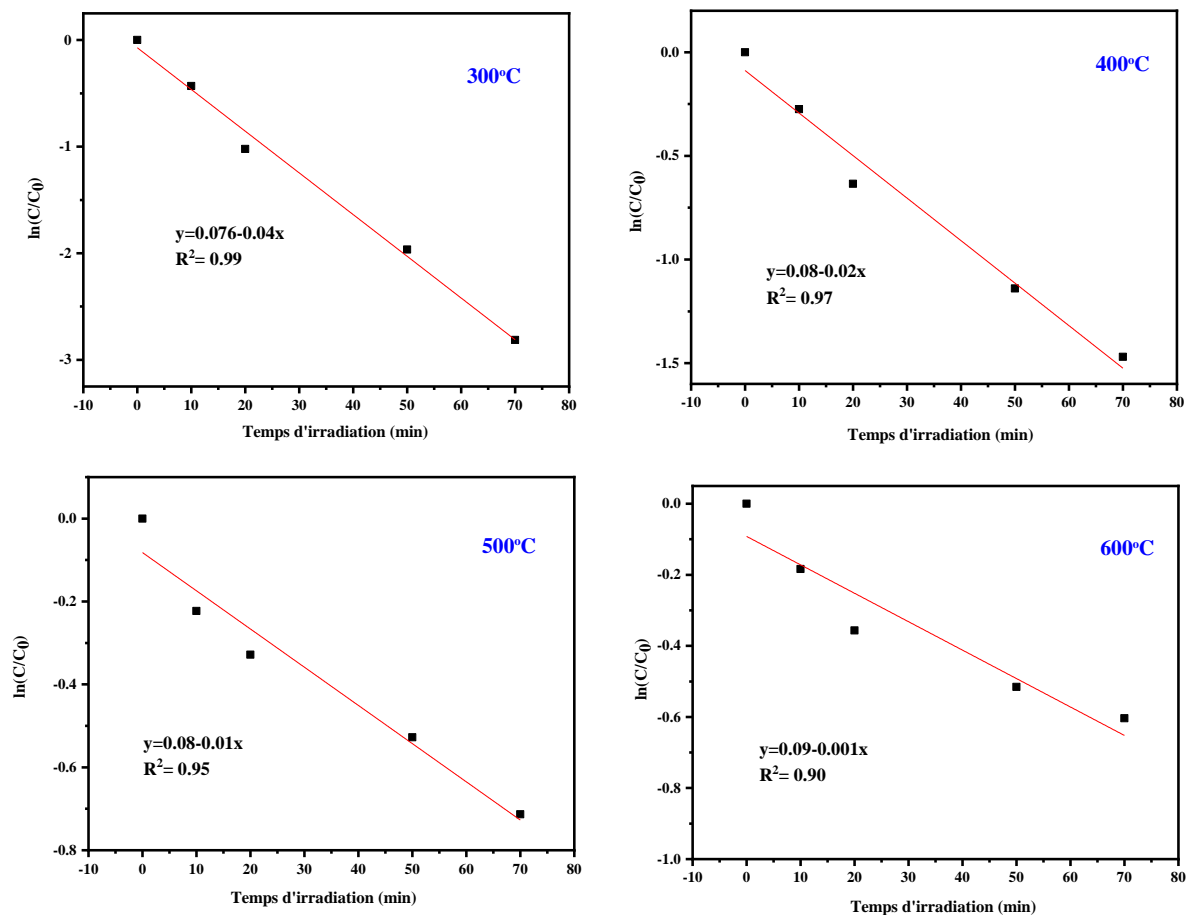


Figure III- 10-Isothermes L-H d'adsorption.

Le processus photocatalytique est en bon accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood (H-L), la constante de vitesse et la temps de demi-vie ($t_{1/2} = 0,693/k$) pour les échantillons synthétisés sont données dans le (tableau III-3).

Tableau III- 3-Efficacité de la dégradation et la constante de vitesse.

| Echantillons | Efficacité de la dégradation (%) | k (min ⁻¹) | t _{1/2} (min) |
|--|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| α-Fe ₂ O ₃ calciné à 300°C | 96 | 0.04 | 17 |
| α-Fe ₂ O ₃ calciné à 400°C | 84,2 | 0,02 | 35 |
| α-Fe ₂ O ₃ calciné à 500°C | 60,5 | 0,01 | 69 |
| α-Fe ₂ O ₃ calciné à 600°C | 42 | 0,001 | 693 |

II-4-Mécanisme photocatalytique

La dégradation photocatalytique élevé de l'ibuprofène peut être attribuée à divers facteurs tels que la surface, le degré de cristallinité et la recombinaison de la paire électron-trou, qui est due

aux photons émis par la source UV-Visible [164], lorsque la température augmente, la cristallinité augmente, ce qui signifie que la concentration de défauts diminue, d'où le mécanisme de piégeage des porteurs photogénérés était plus faible que les échantillons calcinés à une température plus basse. Des semi-conducteurs avec une surface plus élevée peuvent être obtenus à basse température mais avec un faible degré de cristallinité [165].

Pour étudier plus en détail la dégradation photocatalytique des échantillons synthétisés, la bande interdite de l' α -Fe₂O₃ calciné à différentes températures est calculée et représentée sur la (FigIII.11). L'énergie de la bande de conduction (E_c) a été calculée à l'aide de l'(eq III-1) [166], [167].

$$E_c = X - E - \frac{1}{2} E_g \quad (\text{eq III. 1})$$

Où :

E_c : est le bord de la bande de conduction d'un semi-conducteur au point de charge zéro.

X : est l'électronégativité absolue du semi-conducteur (Mulliken), calculée à partir de la moyenne géométrique de l'électronégativité absolue des atomes constitutifs, décrite comme la moyenne arithmétique de l'affinité électronique atomique et de l'énergie de la première ionisation.

E : est l'énergie des électrons libres sur l'échelle de l'hydrogène (~4,5 eV).

E_g : est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

L'illumination UV induit effectivement la transition des électrons des bandes de valence (VB) vers les bandes de conduction (CB) pour des échantillons ayant une valeur de bande interdite élevée, donnant un nombre égal de sites vacants. Simultanément, une partie des paires électron-trou (e^-/h^+) se recombinent et l'énergie d'entrée est dissipée sous forme de chaleur ou de lumière émise. Cette recombinaison s'accompagne d'une transition électronique de VB vers CB. Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique, la transition électronique et les paires e^-/h^+ doivent être optimisées. Par conséquent, le photocatalyseur avec la bande interdite appropriée a démontré un taux de dégradation accru. En fait, les E_v pour les échantillons préparés et E_c sont plus positifs que le potentiel redox de $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ et $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0,33 eV vs. NHE) (1,99 eV vs. NHE), respectivement, comme démontré sur la (figure III.11), indiquant que le processus de photodégradation du DCF est dominé par le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$).

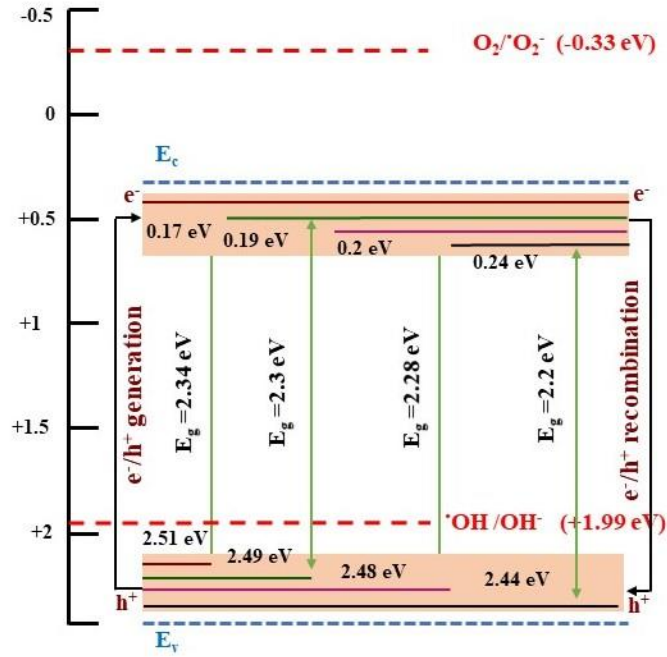
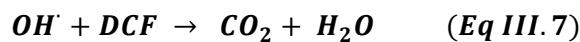
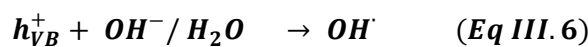
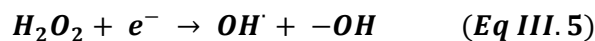
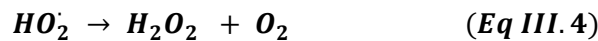
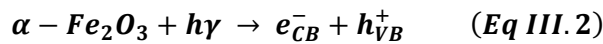


Figure III- 11-Courbes de distribution des bandes interdites de l' α -Fe₂O₃ calciné à différentes températures.

La génération d'espèces actives conduisant à la photodégradation de DCF à la surface de α -Fe₂O₃ pourrait se produire comme schématisé sur la (Figure III.12).

Lorsque α -Fe₂O₃ est exposé à une illumination UV, un e⁻/h⁺ est généré dans le CB et le VB, respectivement (Eq III.2). Par conséquent, le e⁻ photogénéré dans CB de α -Fe₂O₃ est piégé par O₂ pour générer des anions superoxydes O₂^{•-} (Eq.3), qui en présence de H₂O, produit HOO[•] (Eq III.4 et Eq III.5). De plus, le h⁺ généré dans le VB de α -Fe₂O₃ produit OH[•] par la réaction entre h⁺ et H₂O ou des ions OH⁻ dérivant de H₂O (Eq III.6). Les radicaux OH[•] sont extrêmement actifs, et ils sont responsables de la photodégradation totale du DCF, générant ainsi du CO₂ et du H₂O (Eq III.7). La voie de photodégradation est à la fois une réaction de photo-oxydation (par h⁺) et de photo-réduction (par e⁻), qui pourrait se résumer comme suit [168], [169] :



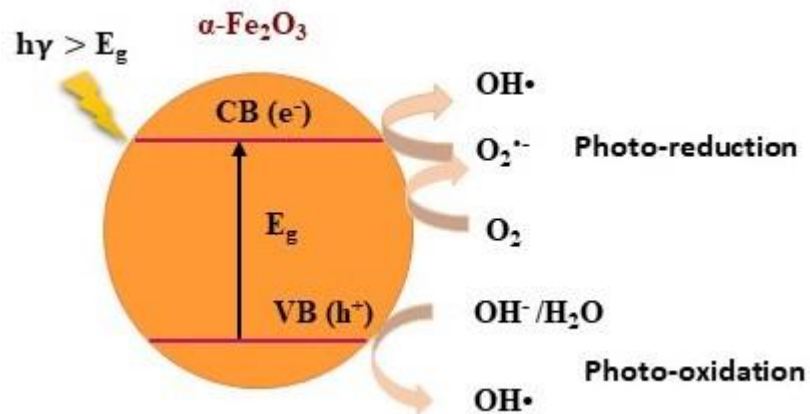


Figure III- 12-Génération schématique de radicaux OH• dans α -Fe₂O₃.

II-5- Effet du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est connu pour améliorer la séparation efficace et diminuer la recombinaison des paires électron-trou photogénérées, il est étudié par plusieurs auteurs [159], [167]. De plus, H₂O₂ sous excitation UV produit des radicaux OH• comme indiqué dans (l'EqIII.8). Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique des échantillons préparés, en particulier α -Fe₂O₃ à 500 et 600°C, et/ou raccourcir le temps de la réaction, du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (10 mL) a été ajouté au réacteur lors de la photodégradation du DCF. Les résultats obtenus sont donnés sur la (Figure III.13a).

Nos résultats expérimentaux ont montré une diminution du taux de dégradation après l'ajout de H₂O₂, α -Fe₂O₃ à 300°C a montré un taux de dégradation de 76% (96% en l'absence de H₂O₂). La comparaison du taux de dégradation en présence et en l'absence de H₂O₂ est donnée sur la (FigIII.13b).

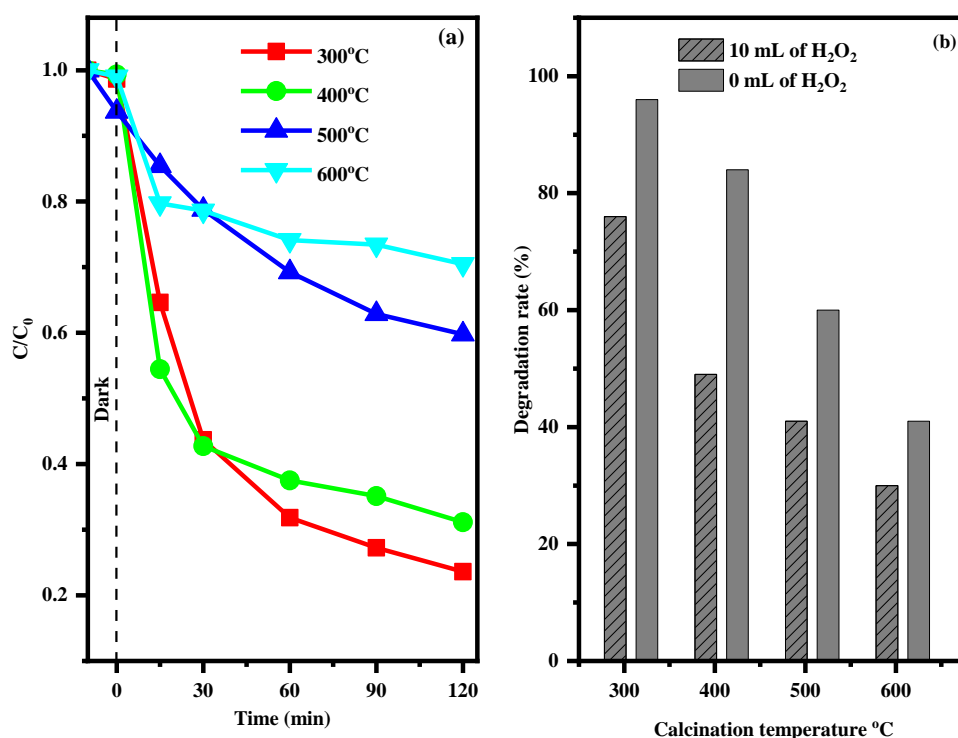
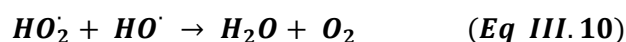
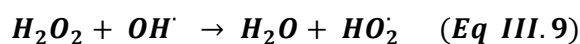


Figure III- 13-Courbes de dégradation photocatalytique du DCF en présence de 10 ml de H_2O_2 et $\alpha-Fe_2O_3$ calciné à différentes températures (a), Comparaison du % de vitesse de dégradation du DCF en présence et absence de H_2O_2 (b).

La concentration élevée de H_2O_2 pourrait expliquer la diminution du taux de dégradation. L'inhibition de la génération de OH^\cdot se produit à des concentrations élevées de H_2O_2 parce que le OH^\cdot est piégé par H_2O_2 et génère des radicaux hydroperoxyde (H_2O_2) et O_2 comme présenté dans les équations (III.9) et (III.10) [170], [171].



Partie B : Activité photocatalytique du phosphate de Fer : Photodégradation de l'Ibuprofène

I- Caractérisations du phosphate de fer

Les échantillons obtenus ont été calcinés à différentes températures. Cependant, la phase de phosphate de fer s'est formée à 600°C. Par conséquent, seule la caractérisation de cet échantillon sera donnée dans ce chapitre.

I-1- Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré pour FePO₄ qui est calciné à 600°C (meilleur photocatalyseur), comme le montre la (Figure III.14). Comme on peut le voir aussi sur les profils de diffraction qui montrent des pics forts et étroits indiquant que l'échantillon préparé a été calciné à 600 ° C est bien cristallisé.

Tous les pics de diffusion peuvent être attribués au phosphate de fer hexagonal pur survenu à des angles de diffusion 2θ valeurs de 20,43°, 20,54°, 25,91°, 35,54°, 38,19°, 39,23°, 41,5°, 48,54°, 58,61° et 65,77° qui correspondent à {1 0 0}, {1 0 1}, {0 1 2}, {1 1 0}, {1 0 4}, {1 1 2}, {2 0 0}, {1 1 4}, {2 1 2} et {1 2 4} Réflexions de Bragg, selon la carte no. 01-084-0876. De plus, aucun autre pic de diffraction n'a été observé lié à la présence d'impuretés dans les motifs, confirmant que le FePO₄ a été fabriqué avec succès à 600 ° C.

Nos résultats DRX étaient cohérents avec les résultats de la littérature existante, qui confirment que le FePO₄ peut être formé à 600 °C [172–173]. La taille moyenne des cristallites calculée pour le FePO₄ tel que préparé à 600 °C s'est avérée être de 11 nm.

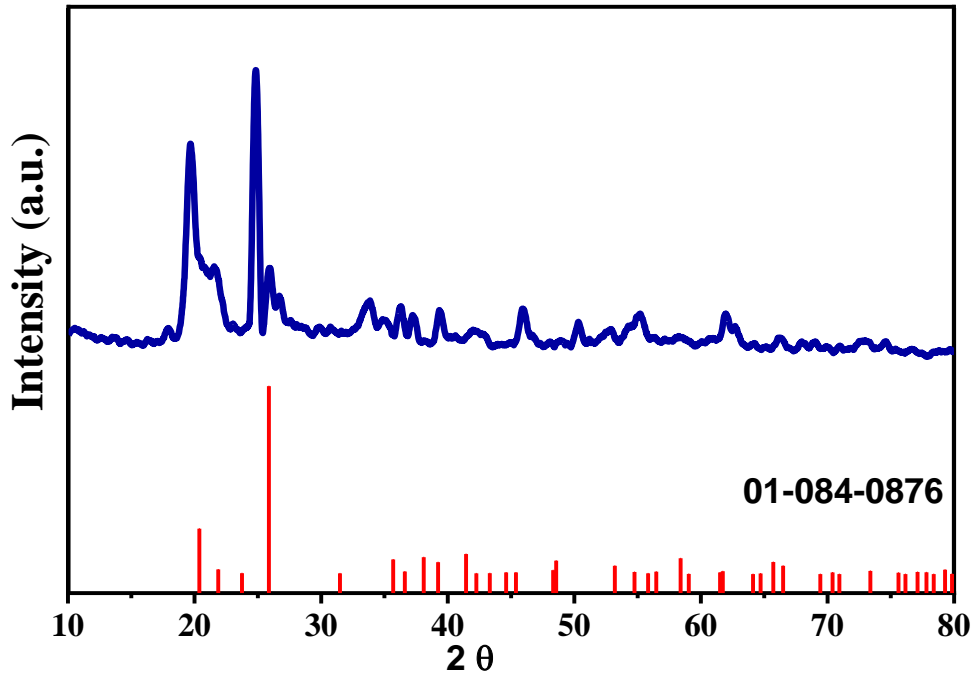


Figure III- 14-Diffractogramme du phosphate de fer calciné à 600 ° C.

I-2- Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

Pour déterminer le mécanisme de transformation des échantillons amorphes en échantillons cristallins pendant le traitement thermique et pour sélectionner la bonne température de calcination, une analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG-ATD) de $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tel que préparé a été effectuée.

Comme on peut le voir sur la courbe ATD (**Figure III.15**), il existe des pics endothermiques et exothermiques bien marqués correspondant à chaque étape de décomposition. La courbe ATG montre que le composite perd environ 32 % de son poids à 124 °C. D'autre part, la parcelle ATD présentait un pic endothermique à 124 ° C appartenant à la perte d'eau. Un pic exothermique plus élevé est observé à 598 °C, qui ne s'accompagne pas d'une perte de poids appréciable dans la courbe ATG, indiquant une transformation structurelle en deux étapes de la structure Fe-P-O [174]. Ces résultats sont en accord avec les résultats DRX confirmant l'obtention de la phase FePO_4 à 600°C.

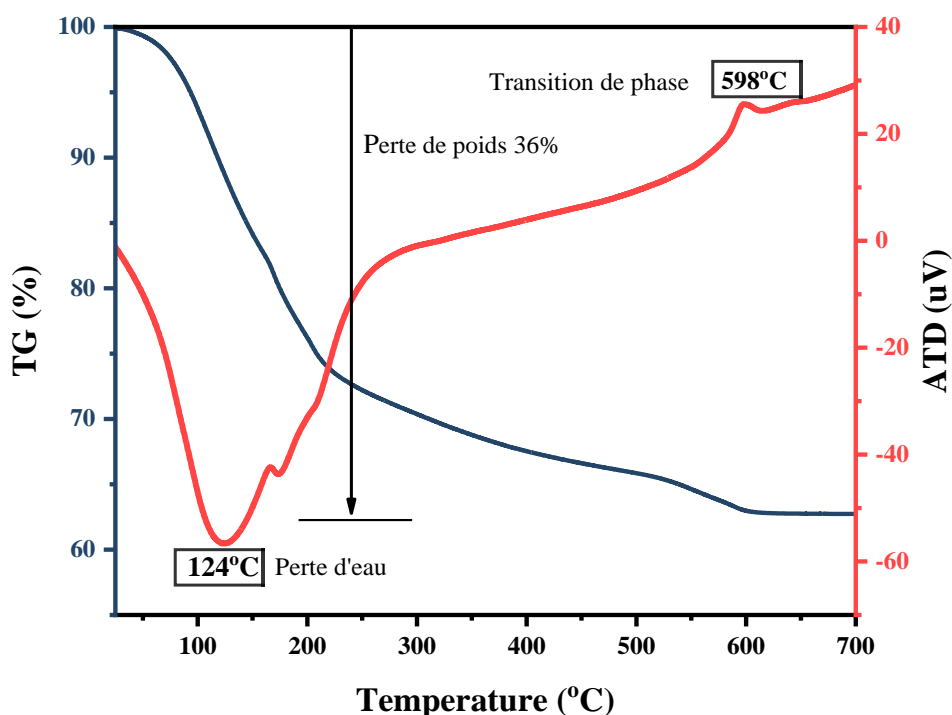


Figure III- 15-Analyse TG-ATD de $FePO_4 \cdot xH_2O$.

I-3- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier IRTF

Les échantillons PF préparés à différentes températures ont ensuite été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les spectres sont affichés sur la (figure III.16). Les bandes à 3271 cm^{-1} et 1633 cm^{-1} sont respectivement attribuées au groupe hydroxylique (OH) et à la flexion par vibration des groupes OH connectés à l'eau adsorbée. De plus, la bande à 995 cm^{-1} est attribuée au mode d'étirement PO_4^- associé au tétraèdre $Q^0 PO_4^{3-}$ [175]. De même, la bande située à 718 cm^{-1} est attribuée à l'étirement symétrique du groupe PO_4 [176]. La bande à 577 cm^{-1} est attribuée à l'étirement de Fe-O. Les découvertes FTIR fournissent une preuve ferme de la formation réussie du photocatalyseur $FePO_4$ à 600°C .

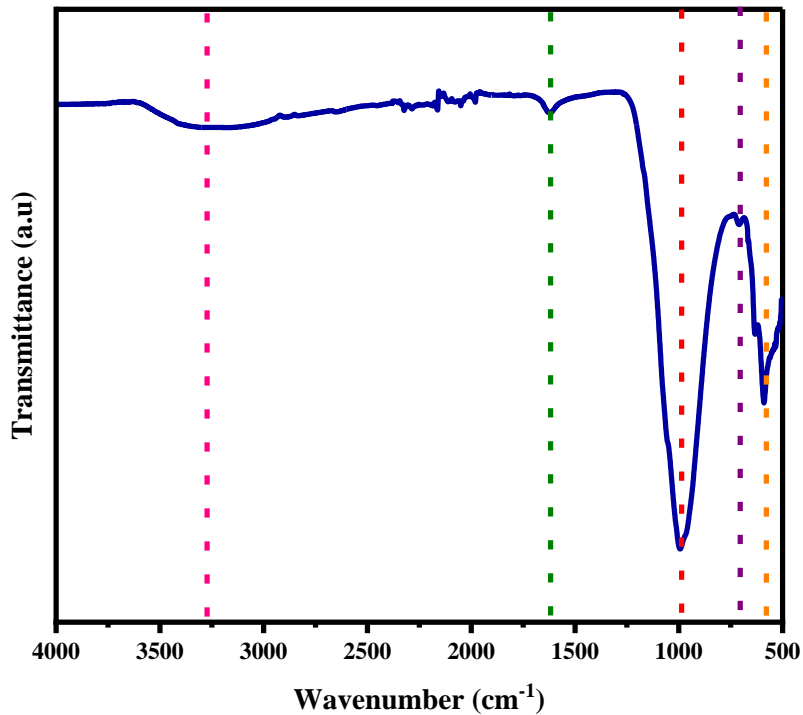


Figure III- 16-Spectres IRTF du PF calciné à 600 °C.

I-4- Spectrométrie d'absorption en réflexion diffuse

La courbe ARS, Kubelka – Munk a été appliquée pour étudier la relation entre l'efficacité d'adsorption de la lumière solaire et l'activité photocatalytique. Les nanoparticules de FePO₄ démontrent une forte absorption dans tout le domaine UV-Vis. Le bord de l'absorption de la lumière était d'environ 325 nm. Le spectre obtenu est affiché sur la (**Figure III.17**).

L'Eg a été calculée à l'aide du tracé Tauc affiché dans l'encart de la (**Figure III.17**), et la valeur obtenue était de 2,82 eV. Par conséquent, FePO₄ ayant une bande interdite dans le domaine visible peut être considéré comme un photocatalyseur pour l'activité photocatalytique sous illumination solaire [159].

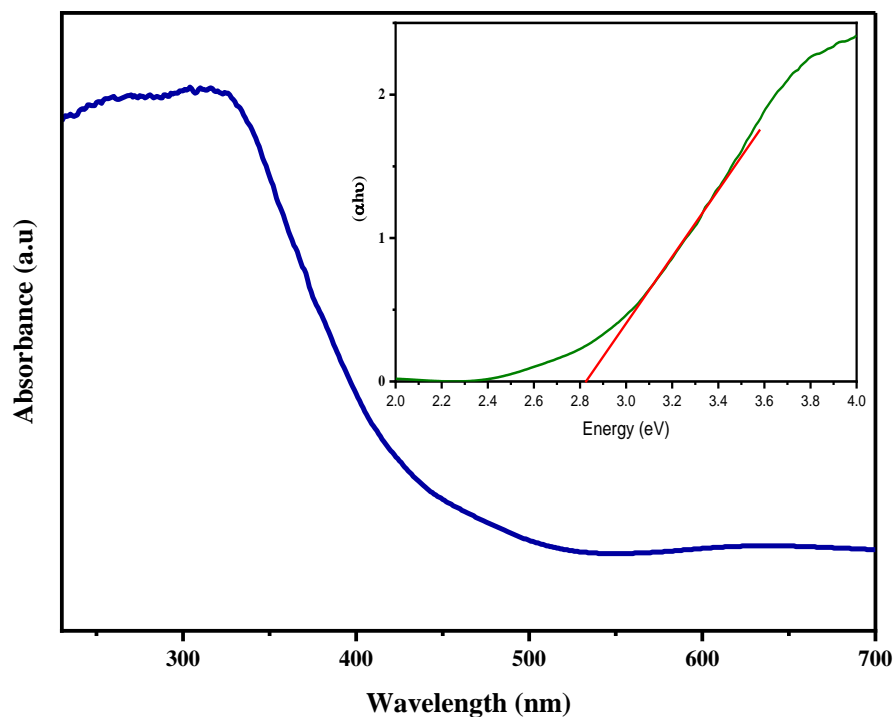


Figure III- 17-Les spectres de réflectance UV-vis de FePO4. Graphique inséré : graphique Tauc.

I-5- N₂ Adsorption-désorption

La structure des pores de FePO₄ a été étudiée en détail à l'aide de l'analyse par adsorption-désorption d'azote. On peut conclure de la (**Figure III.18**) que la forme de l'adsorption-désorption d'azote est une isotherme de type IV. De plus, une boucle d'hystérésis est observée à $P/P_0 > 0,6$, impliquant un grand pore [177]. La taille des pores de FePO₄ est d'environ 10 ~ 15 nm, appartenant aux matériaux mésoporeux. La courbe de taille des pores est donnée dans le graphique inséré dans la (**Figure III.18**).

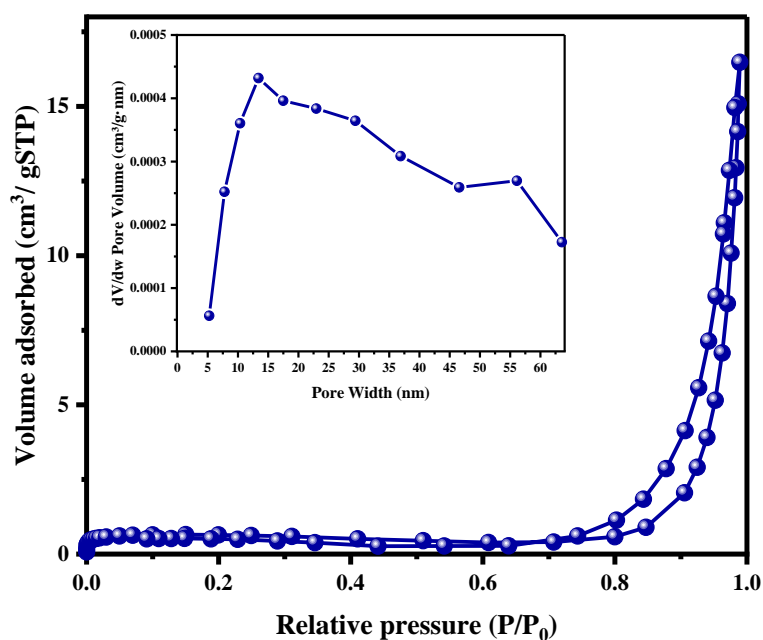


Figure III- 18-Isotherme d'adsorption/désorption d'azote, avec l'insertion de la taille des pores de FePO₄.

I-6- Microscopie électronique à balayage

La morphologie du FePO₄ obtenu a été étudiée via MEB. FePO₄ présente une morphologie sphérique uniforme (Figure III.19(a)). L'analyse par spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée pour déterminer la composition élémentaire de FePO₄. Le spectre affiche des pics correspondant à Fe, O et P, avec un rapport Fe/P proche de (1:1), confirmant que le composé préparé est FeP (Figure III.19b).

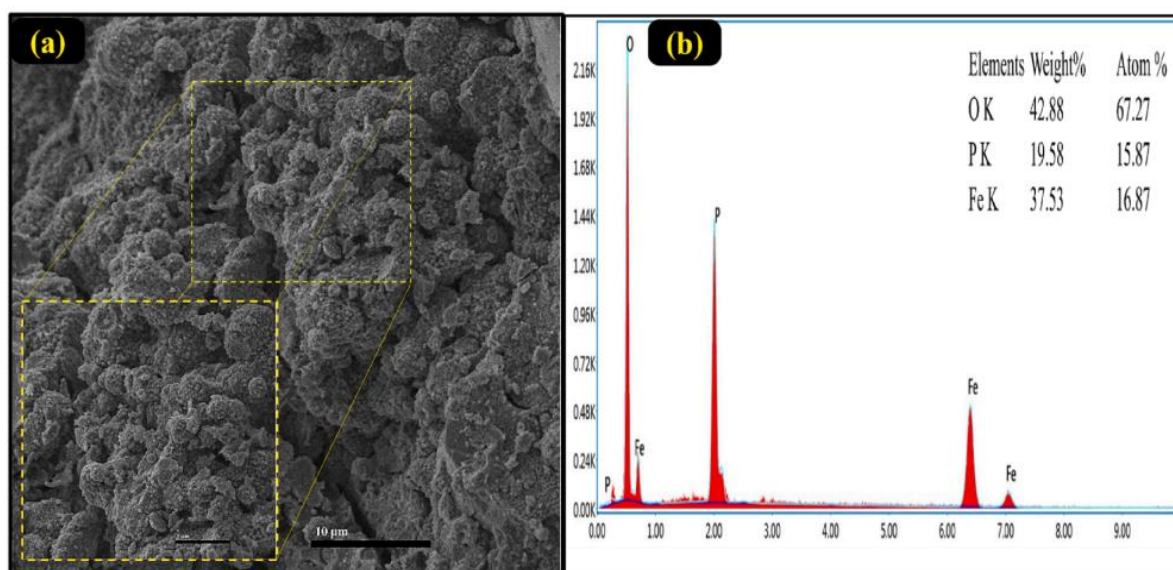


Figure III- 19-(a) images MEB et (b) EDS du FePO₄ calciné à 600 °C.

I-7- Analyse XPS

Une analyse XPS a été effectuée pour étudier la composition chimique du catalyseur. Le relevé XPS (**Figure III.20a**) affiche des pics associés à Fe, P et O. Les spectres XPS haute résolution de Fe (2p), P (2p) et O (1s) sont donnés à la (**Figure III.20 (b-d)**).

La (**figure III.20b**) montre que le spectre Fe (2p) a deux pics caractéristiques à 710 et 723 eV appartenant à Fe (2p_{3/2}) et Fe (2p_{1/2}), avec satellites à 718 et 732 eV, confirmant la présence de Fe³⁺ dans le composite [178].

La P (2p) est située à 132 V (**Figure III.20c**), ce qui est en accord avec des études antérieures [24]. Le spectre au niveau du cœur correspondant à O (1s) peut être ajusté en deux pics (**Figure III.20d**) le premier pic est remarqué à 529,7 eV, qui est attribué à la liaison entre l'oxygène hydroxyle de surface et l'oxyde métallique de Fe³⁺ et le deuxième pic remarqué à 531,3 eV qui est attribué à l'oxygène du réseau à la surface de FePO₄ [176,178].

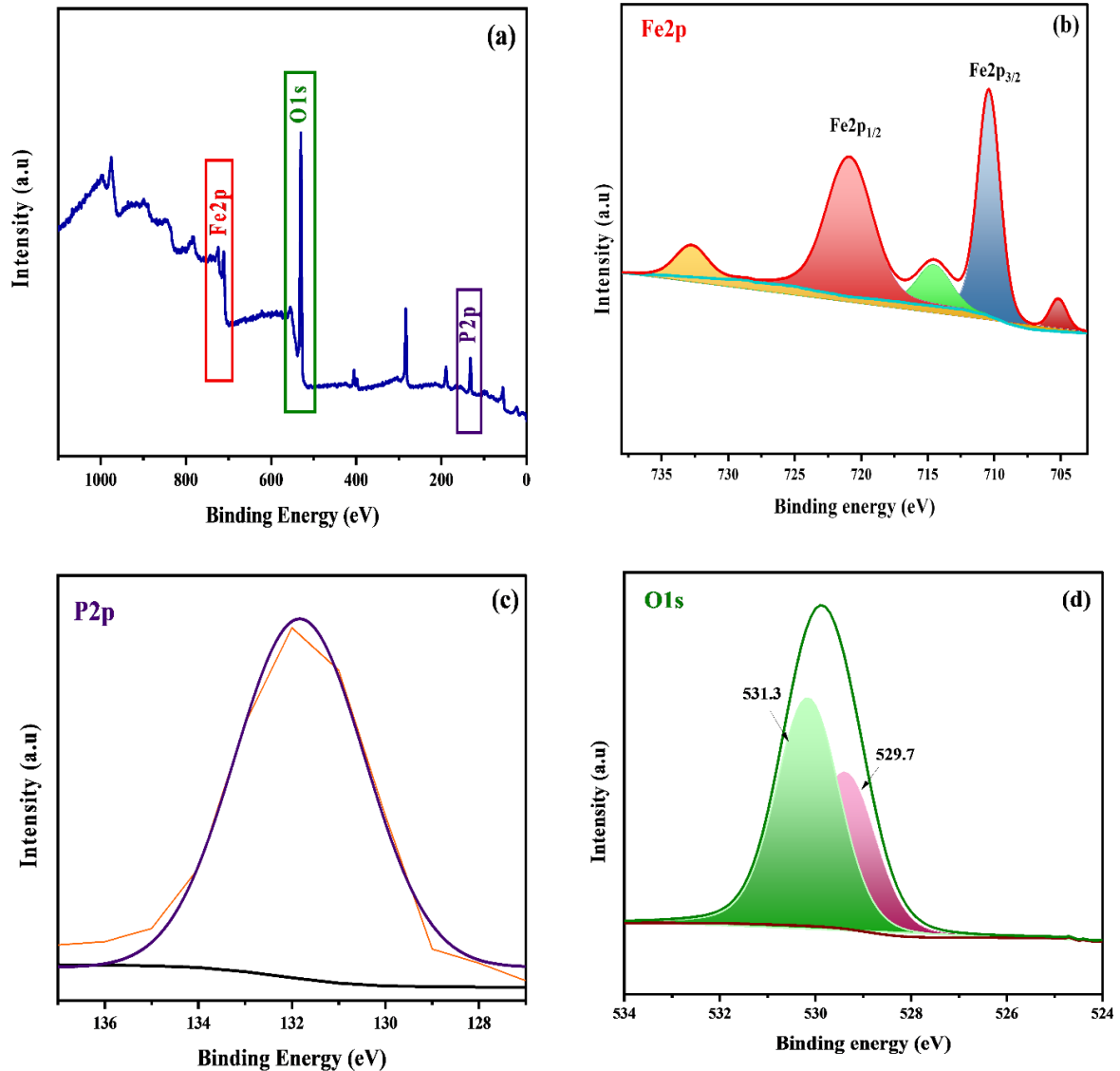


Figure III- 20-Résultats XPS de (a) spectres d'enquête de FePO₄ ; Spectres haute résolution de (b) Fe 2p, (c) P 2p et (d) O1s.

II- Activité photocatalytique

II-1- Photocatalyse de L'IBP en présence de FePO₄ calciné à différentes températures

L'activité photocatalytique de l'échantillon calciné à 600°C (FePO₄) a été étudiée en suivant la photodégradation de l'IBP sous un éclairage de type solaire à température ambiante. L'expérience témoin a indiqué que la photodégradation était négligeable en l'absence de FePO₄ ou en présence de FePO₄ sans source lumineuse (**Figure III.21a**). Cela prouve que la diminution de la concentration d'IBP est due à la fois au FePO₄ et à l'illumination semblable au soleil. La photodégradation obtenue était de 97 % après 120 min d'irradiation.

De plus, les données cinétiques pour la photodégradation de l'IBP ont été réalisées à partir de la courbe affichée sur la (**figure III.21b**). Le tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'éclairage a donné des courbes linéaires, ce qui implique que la photodégradation de l'IBP par FePO_4 est une réaction de pseudo-premier ordre et que la valeur de k est de $0,012 \text{ min}^{-1}$.

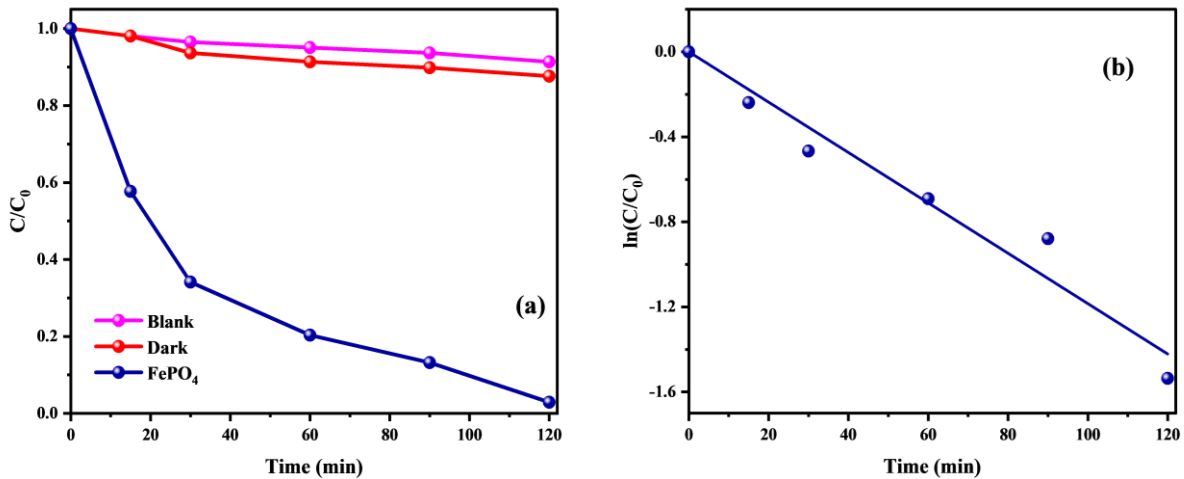


Figure III- 21-(a)Tracés de conversion de la photodégradation de l'IBP pour les photocatalyseurs préparés sous le soleil. (b) Courbes cinétiques ($\ln(C/C_0) = f(t)$) de la photodégradation de l'IBP.

II-2- Réutilisation du photocatalyseur

La réutilisation du photocatalyseur pour de nombreux tirages est un facteur essentiel. Pour cela, FePO_4 a été examiné pour des essais à quatre cycles. A la fin du premier cycle, le photocatalyseur a été récupéré par centrifugation et immédiatement utilisé sans aucun traitement. Les résultats obtenus sont présentés dans la (**Figure III.22**).

En effet, le photocatalyseur peut être réutilisé jusqu'à quatre cycles et que l'activité trouvée était toujours élevée. A la fin du quatrième cycle, une légère diminution de l'efficacité photocatalytique (70 %) a été observée, ce qui pourrait être dû à une occupation partielle des sites actifs par les sous-produits adsorbés [179].

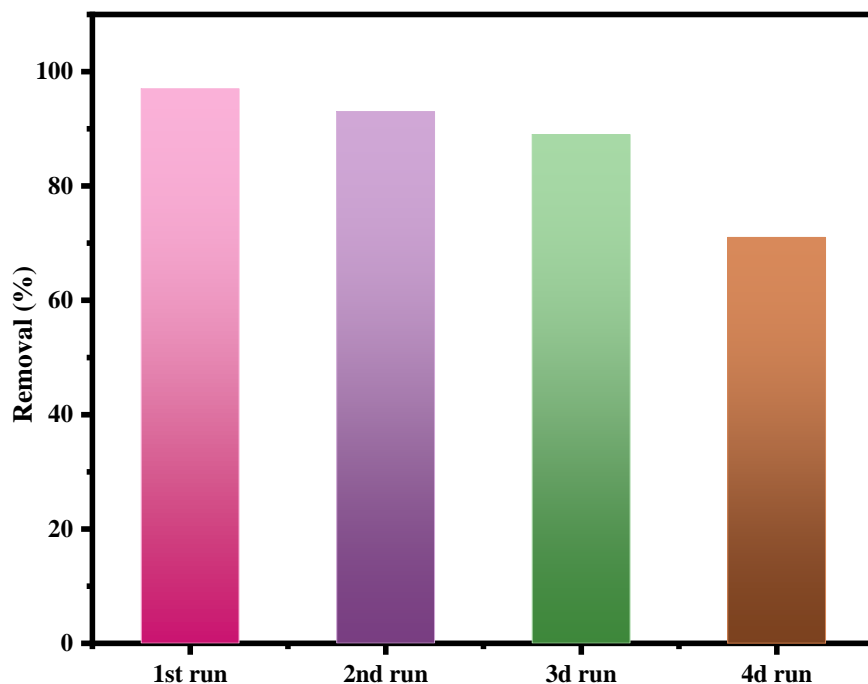


Figure III- 22-Réutilisation de FePO₄ pour la dégradation photocatalytique de l'IBP sous illumination solaire.

II-3-Identification des espèces actives par expérience de piégeage des radicaux

Le mécanisme photocatalytique de FePO₄ a été examiné à l'aide de plusieurs expériences de piégeage de radicaux pour dégrader l'IBP sous un éclairage solaire artificiel (**Figure III.23**).

OH•, h⁺ et •O₂⁻ peuvent être piégés via C₃H₈O, CH₂O₂ et BQ, respectivement. Il a été constaté que l'ajout de C₃H₈O entraînait une baisse considérable de l'efficacité photocatalytique de 97 % à 47 %. Ces résultats suggèrent le rôle crucial de OH• dans l'activité photocatalytique.

De même, l'efficacité photocatalytique a démontré une baisse importante de 97 % à 70 % après l'ajout de CH₂O₂, ce qui signifie que h⁺ est également une espèce oxydante dominante. De manière contradictoire, lors de l'ajout de BQ, l'efficacité a démontré une chute non significative, ce qui signifie que •O₂⁻ ne participe pas à la photodégradation de l'IBP. On peut supposer à partir de ces résultats que les principales espèces oxygénées participant à la dégradation photo-oxydative de l'IBP par FePO₄ sont OH• et h⁺.

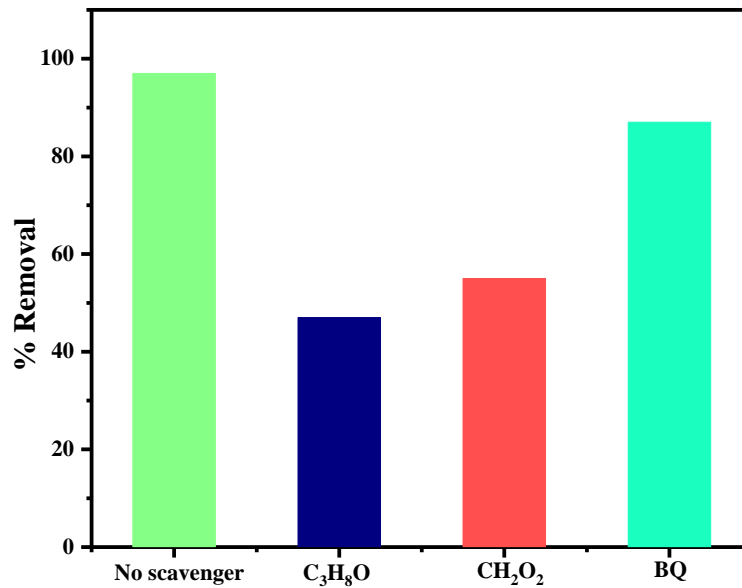


Figure III- 23-Dégradation photocatalytique de l'IBP par FePO₄ sous éclairage solaire artificiel en présence de piègeurs : C₃H₈O, CH₂O₂ et BQ.

II-4- Mécanisme photocatalytique

Afin d'expliquer le mécanisme photocatalytique, la position du bord de la bande du FePO₄ a été calculée à l'aide de la théorie de l'électronégativité de Mulliken (Eqs.III.11 et III.12) :

$$E_{VB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (\text{Eq III.11})$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (\text{Eq III.12})$$

Où

E_{CB} : la bande de conduction (CB)

E_{VB} : la bande de valence (VB)

E_e : les électrons libres dans l'échelle de l'hydrogène (~ 4,5 eV)

E_g : les énergies de la bande interdite.

X : la quantité d'électronégativité de FePO₄ (~ 6,47 eV) [180].

Par conséquent, les valeurs E_{VB} et E_{CB} pour FePO₄ ont été estimées respectivement à 3,38 eV et 0,56 eV. Sous un éclairage solaire artificiel, FePO₄ peut générer des électrons (e⁻) dans le CB et des trous (h⁺) dans le VB. Cependant, l'électron photogénéré au niveau du CB est incapable de réduire O₂ en radicaux anions superoxydes (•O₂⁻) puisque le E_{CB} de FePO₄ est moins négatif

que $O_2/\bullet O_2^-$ (-0,33 eV vs. NHE). Par contre, l' E_{VB} est plus positif que $\bullet OH/H_2O$ (+2,27 eV vs.NHE) et $\bullet OH/OH^-$ (+1,99 eV vs.NHE), ce qui signifie que le h^+ peut oxyder H_2O ou OH^- pour générer des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$).

En résumé, le mécanisme de photodégradation de l'IBP est dominé par le radical hydroxyle ($\bullet OH$) et h^+ . Un mécanisme photocatalytique de la dégradation de l'IBP est illustré à la (FigIII.24).

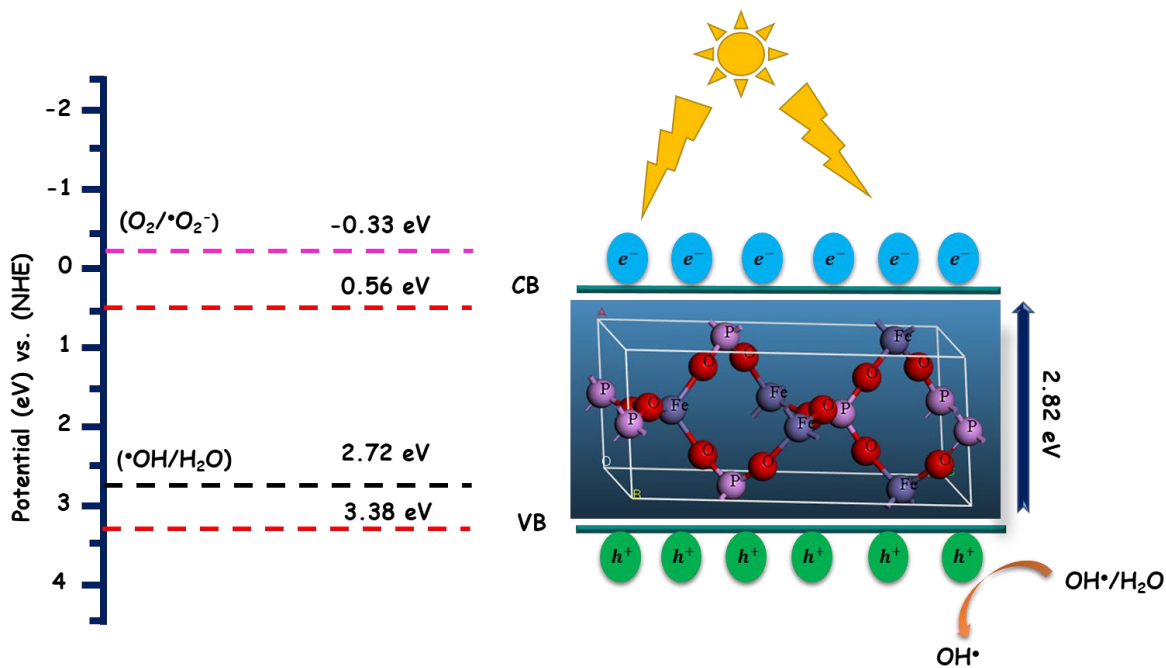
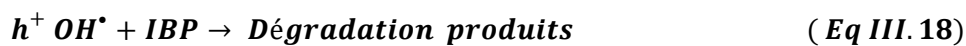
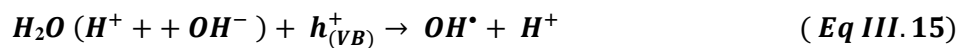


Figure III- 24-Mécanisme photocatalytique de la dégradation de l'IBP par le $FePO_4$ sous irradiation solaire artificielle.

II-5- Expérience de phototoxicité

Le test de phytotoxicité a été réalisé sur des graines de maïs pour évaluer la toxicité de l'IBP. L'inhibition de la germination a été utilisée pour représenter la toxicité (Figure III.25). Après six jours d'incubation, le pourcentage de germination du maïs est de 100 % à partir de l'expérience témoin et de la boîte de Pétri arrosée avec la solution d'IBP et après le traitement photocatalytique en présence de FePO_4 . Cependant, lorsque les graines ont été irriguées avec la solution IBP, seulement 35 % ont germé. D'après les résultats de phytotoxicité, le FePO_4 pourrait dégrader l'IBP et réduire la nocivité de l'eau traitée.

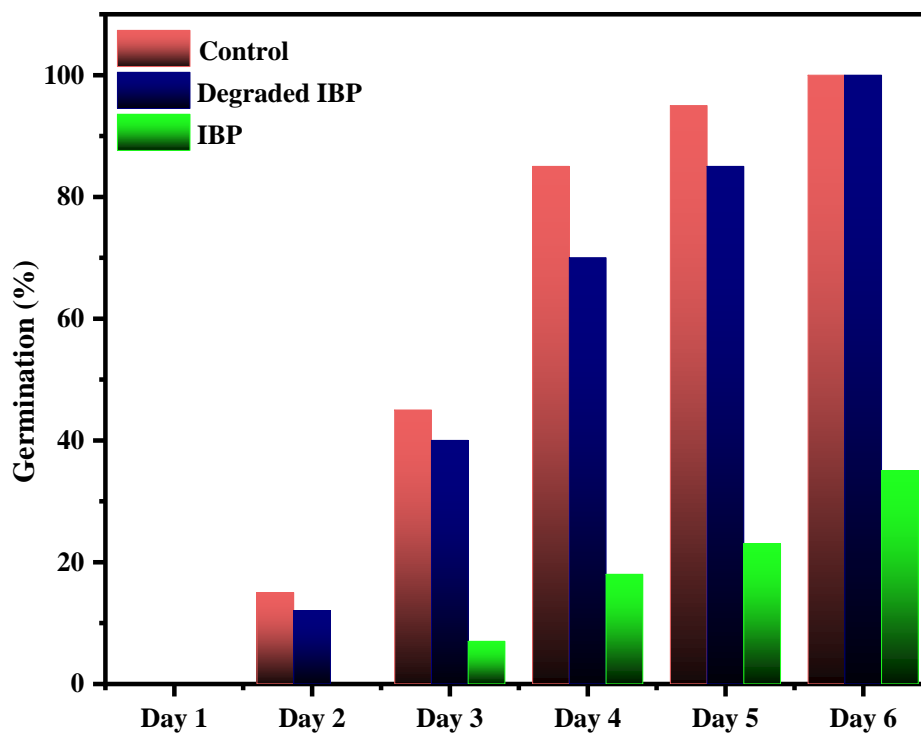


Figure III- 25-Taux de germination des graines de maïs en solution aqueuse IBP et IBP traitée.

CONCLUSION

Le travail réalisé au cours de cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées, plus précisément sur l'utilisation prolongée de produits pharmaceutiques dangereux qui sont hautement toxiques et non biodégradables, même à de faibles concentrations, car ils peuvent endommager les génomes et, par conséquent, provoquer des mutations génétiques.

Il est donc urgent de développer des techniques efficaces pour éliminer les polluants émergents des eaux usées avant leur rejet, pour cela on a étudié dans ce présent travail la dégradation en milieux aqueux de différents médicaments. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène à dégrader l'ibuprofène et le diclofénac en utilisant le FePO_4 et l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comme catalyseurs.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique est menée sur le diclofénac et l'ibuprofène ainsi que sur la photocatalyse pour la dégradation de ces polluants organiques.

Dans le second chapitre, nous avons décrit la synthèse des matériaux et les différentes méthodes de caractérisation utilisées au cours de cette étude.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux, en étudiant l'influence de la température de calcination de chaque catalyseur afin de déterminer l'efficacité photocatalytique pour la dégradation du diclofénac et de l'ibuprofène.

La dégradation photocatalytique de l'ibuprofène a été étudiée en présence de FePO_4 , qui est un catalyseur performant, recyclable, peu coûteux et respectueux de l'environnement.

Le phosphate de fer (FePO_4), un composé de type n , est principalement utilisé pour produire des piles au lithium en raison de sa stabilité thermique et de la facilité de son recyclage. Cependant, peu d'articles ont fait état de l'utilisation du FePO_4 en tant que photocatalyseur. À notre connaissance, aucune étude antérieure ne fait état de l'utilisation du FePO_4 comme photocatalyseur pour la dégradation de l'IBP.

Le FePO_4 a été obtenu avec succès par la méthode sol-gel inorganique modifiée. L'obtention du composite requis a été vérifiée par les techniques suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie à transformé de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à réflexion diffuse (DRS) et photoélectron à rayon X

(XPS). La dégradation photocatalytique de l'IBP la plus élevée a été de 97 % après 2 heures sous l'éclairage artificiel de la lumière du soleil par FePO_4 calciné à 600°C .

Les résultats ont établi que le composé synthétisé présente une bonne photostabilité et qu'il est réutilisable après quatre cycles. En outre, l'expérience de piégeage des espèces actives a prouvé que le mécanisme photocatalytique produit $\cdot\text{OH}$ et h^+ .

En ce qui concerne la dégradation photocatalytique du diclofénac on a utilisé l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comme catalyseur, vu qu'il est un semi-conducteur attrayant pour la photocatalyse en raison de sa stabilité, de son abondance et de son respect de l'environnement.

L' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un semi-conducteur de type n, ce qui pourrait être dû à la prédisposition de l'hématite à développer une déficience en oxygène, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée. En raison de la bande interdite étroite de l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2-2,4 eV) et de son absorption de la lumière UV jusqu'à 600 nm, l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un photocatalyseur prometteur. Il a été synthétisé avec succès par une méthode d'échantillonnage. L'obtention de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été confirmée par les analyses DRX, FTIR, DRS et la résonance de spin électronique (ESR).

La taille des cristallites augmente avec la température de calcination, ce qui a été attribué au processus de mûrissement d'Ostwald. L'énergie de la bande interdite a été calculée expérimentalement et théoriquement. La valeur théorique de la bande interdite était conforme à la valeur expérimentale.

Le processus photocatalytique se produit en raison de la présence des radicaux $\text{OH}\cdot$. L'ajout de H_2O_2 a conduit à l'inhibition des radicaux $\text{OH}\cdot$, ce qui a entraîné une baisse de la dégradation photocatalytique.

L' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calciné à 300°C a démontré la plus grande efficacité de dégradation photocatalytique du DCF en raison de la valeur optimale entre la transition des électrons et la recombinaison des paires e^-/h^+ .

Enfin, il a été conclu que les photocatalyseurs (FePO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pourraient être considérés comme des catalyseurs très efficaces pour la dégradation des produits pharmaceutiques dangereux dans le système de traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

[1] **Hsini A**, Benafqir M, Naciri Y, Laabd M, Bouziani A, Ez-zahery M, Lakhmiri R, Alem NE, Albourine A (2021a) Synthesis of an arginine-functionalized polyaniline@FeOOH composite with high removal performance of hexavalent chromium ions from water: adsorption behavior, regeneration and process capability studies. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 617:126274.

[2] **Imgharn A**, Ighnih H, Hsini A et al (2021) Synthesis and characterization of polyaniline-based biocomposites and their application for effective removal of Orange G dye using adsorption in dynamic regime. *Chem Phys Lett* 778:138811. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2021.138811>.

[3] **Naciri. Y**, Bouddouch. A, Bakiz B, A. Taoufyq.A, M. Ezahri, A. Benlhachemi, (2020) Photocatalytic degradation of sulfadiazine by Zn₃(PO₄)₂/BiPO₄ composites upon UV light irradiation, *Mater. Today Proc.* 22 :48–51, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.071>

[4] **Petrie, B.**, Barden, R., et Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*, 72: 3-27

[5] **Vieno, N.**, et Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment planta review. *Environment international*, 69: 28-39.

[6] **Verlicchi P**, Al Aukidy M, Zambello E (2012) Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-a review. *Sci. Total Environ.* 429:123–155

[7] **Monsef M**, Ghiyasiyan-Arani M, Salavati-Niasari .M(2021).Design of Magnetically Recyclable Ternary Fe₂O₃/EuVO₄/g-C₃N₄Nanocomposites for Photocatalytic and Electrochemical Hydrogen Storage, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 : 680–695

[8] **Monsef .R**, Ghiyasiyan-Arani M. , O. Amiri, M. Salavati-Niasari (2020). Sonochemical synthesis, characterization and application of PrVO₄ nanostructures as an effective photocatalyst for discoloration of organic dye contaminants in wastewater, *Ultrason. Sonochem.* 61 104822, <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2019.104822>.

[9] **Motahari F**, M.R. Mozdianfard, M. Salavati-Niasari, Synthesis and adsorption studies of NiO nanoparticles in the presence of H₂acacen ligand, for removing Rhodamine B in wastewater treatment, *Process Saf. Environ. Prot.* 93 (2015) 282–292, <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2014.06.006>

[10] **Zinatloo-Ajabshir S**, Salavati-Niasari M (2019). Preparation of magnetically retrievable CoFe₂O₄@SiO₂@Dy₂Ce₂O₇ nanocomposites as novel photocatalyst for highly efficient degradation of organic contaminants, *Compos. Part B Eng.* 174, 106930, <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.106930>

[11] **Zinatloo-Ajabshir S**, Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari (2018). Nd₂O₃-SiO₂ nanocomposites: A simple sonochemical preparation, characterization and photocatalytic activity, *Ultrason. Sonochem.* 42 171–182, <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2017.11.026>.

[12] **Hassanpour M**, Safardoust-Hojaghan. H, Salavati-Niasari (2017) .Degradation of methylene blue and Rhodamine B as water pollutants via green synthesized Co₃O₄/ZnO nanocomposite, *J. Mol. Liq.* 229 293–299, <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.12.090>.

[13] **Essekri A**, Hsini A, Naciri Y, Laabd M, Ajmal Z, el Ouardi M, Ait Addi A, Albourine A (2020) Novel citric acid-functionalized brown algae with a high removal efficiency of crystal violet dye from colored wastewaters: insights into equilibrium, adsorption mechanism, and reusability. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1813686>, 23, 336, 346.

[14].**Naciri Y**, Ait Ahsaine H, Chennah A, Amedlous A, Taoufyq A, Bakiz B, Ezahri M, Villain S, Benlhachemi A (2018) Facile synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn₃(PO₄)₂ platelets toward photodegradation of rhodamine B dye. *J Environ Chem Eng* 6:1840–1847. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.02.009>

[15] **Naciri Y**, Bouddouch A, Bakiz B, Taoufyq A, Ezahri M, Benlhachemi A (2020a) Photocatalytic degradation of sulfadiazine by Zn₃(PO₄)₂/ BiPO₄ composites upon UV light irradiation. *Mater Today Proc* 22: 48–51

[16] **Naciri Y**, Hsini A, Ajmal Z, Navío JA, Bakiz B, Albourine A, Ezahri M, Benlhachemi A (2020b) Recent progress on the enhancement of photocatalytic properties of BiPO₄ using π -conjugated materials. *Adv Colloid Interface Sci* 280:102160. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2020.102160>

[17].**Naciri Y**, Hsini A, Ajmal Z, Bouddouch A, Bakiz B, Navío JA, Albourine A, Valmalette JC, Ezahri M, Benlhachemi A (2020c) Influence of Sr-doping on structural, optical and photocatalytic properties of synthesized Ca₃(PO₄)₂. *J Colloid Interface Sci* 572:269–280. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.03.105>

[18] **Jaramillo-Paez .C**, Navío J.A, Hidalgo M.C, Bouziani A, M. El Azzouzi (2017). Mixed α -Fe₂O₃/Bi₂WO₆ oxides for photoassisted hetero-Fenton degradation of Methyl Orange and Phenol, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332 521–533, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.031>

- [19] **Bouziiani A**, J. Park, A. Ozturk (2020), Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous composites by the sol-gel process and their photocatalytic activity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 400, 112718, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112718>
- [20] **Bouziiani A**, J. Park, A. Ozturk(2021) , Effects of fluorination and thermal shock on the photocatalytic activity of Bi₂O₃ nanopowders, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 626), 127049, <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2021.127049>
- [21] **Anderson M.W**, C.C. Egger, G.J.T. Tiddy, J.L. Casci, V.L. Zholobenko (2004), Modelling mesoporous materials with analytical functions, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154,1448–1455, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80663-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80663-3)
- [22] **Kao H.M**, Y.W. Liao, C.C. Ting (2007), Synthesis of cubic mesoporous silica SBA-1 with bulky headgroup surfactant cetyltripropylammonium bromide, *Microporous Mesoporous Mater.* 98 :80–88, <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2006.08.018>.
- [23] **Tanji K**, Zouheir M, Hachhach M, Ahmoum H, Jellal I, H. El Masaoudi, Y. Naciri, T.-P. Huynh, K. Nouneh, M. Benaissa, J. Naja, A. Kherbeche (2021), Design and simulation of a photocatalysis reactor for rhodamine B degradation using cobalt-doped ZnO film, *React. Kinet. Mech. Catal.* 134 : 1017–1038, <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02116-3>
- [24] **Chennah A**, Y. Naciri, H.A. Ahsaine, A. Taoufyq, B. Bakiz, L. Bazzi, F. Guinneton, J. R. Gavarri, A. Benlhachemi (2018), Electrocatalytic properties of hydroxyapatite thin films electrodeposited on stainless steel substrates, *Mediterr. J. Chem.* 6,255–266, <https://doi.org/10.13171/mjc66/01712241118-gavarri>
- [25] **Ferraa S**, Y. Naciri, A. Hsini, H. Barebita, A. Bouziiani, A. Albourine, A. Nimour, T. Guedira (2021), Evolution of the physicochemical and photocatalytic properties of BaO embedded in bismuth phosphovanadates glasses, *Chem. Phys. Lett.* 763 :138173
- [26] **Barebita .H**, Y. Naciri, S. Ferraa, A. Nimour, T. Guedira (2020), Investigation of structural and photocatalytic behavior of Bi₁₃B_{1-2x}V_xP_xO_{20.95+2x} (0 ≤ x ≤ 0.5), *Solid State Sci.* 108 : 106389, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106389>
- [27] **Zinatloo-Ajabshir .S**, M.S. Morassaei, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, L.K. Foong(2020), Nd₂Sn₂O₇ nanostructures: Green synthesis and characterization using date palm extract, a potential electrochemical hydrogen storage material, *Ceram. Int.* 46 :17186–17196, <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.03.014>
- [28] **Amiri M**, M. Salavati-Niasari, A. Pardakhty, M. Ahmadi, A. Akbari(2017), Caffeine: A novel green precursor for synthesis of magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles and pHsensitive magnetic alginate beads for drug delivery, *Mater. Sci. Eng. C.* 76 :1085–1093, <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2017.03.208>

- [29] Davar .F, M. Salavati-Niasari, Z. Fereshteh(2010), Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles by thermal decomposition of new inorganic precursor, J. Alloys Compd. 496 : 638–643, <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.02.152>
- [30] Ibukun O, Evans PE, Dowben PA, Kyung Jeong H (2019) Titanium dioxide-molybdenum disulfide for photocatalytic degradation of methylene blue. Chem Phys 525:110419. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110419>
- [31] Fathima Beevi A, Sreekala G, Beena B (2021) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of SnO₂, ZnO nanoparticles against congo red: a comparative study. Mater Today Proc 45:4045–4051. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.10.755>
- [32] Zhang Z, Hossain MF, Takahashi T (2010) Fabrication of shapecontrolled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application. Mater Lett 64: 435–438. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.071>
- [33] Mishra M, Chun DM (2015) α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review. Appl. Catal. A Gen. 498:126–141
- [34] Naciri .Y, A. Hsini, A. Bouziani, R. Djellabi, Z. Ajmal, M. Laabd, J.A. Navío, A. Mills, C.L. Bianchi, H. Li, B. Bakiz, A. Albourine(2022), Photocatalytic oxidation of pollutants in gas-phase via Ag₃PO₄-based semiconductor photocatalysts: Recent progress, new trends, and future perspectives, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 52 (13) 2339–2382
- [35] Liu .J, Wang .B, Z. Li, Z. Wu, K. Zhu, J. Zhuang, Q. Xi, Y. Hou, J. Chen, M. Cong, J. Li, G. Qian, Z. Lin(2019), Photo-Fenton reaction and H₂O₂ enhanced photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles obtained by a simple decomposition route, J. Alloys Compd. 771 :398–405, <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.08.305>
- [36] Benomara .A, F. Guenfoud, M. Mokhtari(2019), Removal of methyl violet 2B by FePO₄ as photocatalyst, React. Kinet. Mech. Catal. 127 :1087–1099, <https://doi.org/10.1007/S11144-019-01607-8/FIGURES/7>
- [37] Beshkar .F, A. Al-Nayili, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, M. Mousavi-Kamazani(2022), Visible light-induced degradation of amoxicillin antibiotic by novel CuI/FePO₄ p-n heterojunction photocatalyst and photodegradation mechanism, J. Alloys Compd. 892 :162176, <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.162176>
- [38] Tuo .X-J, Q.-L. Ye, J.-L. Wang, Yue Chang, F. Zha(2018), Study on Photocatalytic Properties of g-C₃N₄/FePO₄ Nanocomposites Under Visible Light, Arab. J. Sci. Eng. 43 :3541–3546, <https://doi.org/10.1007/s13369-017-3026-9>
- [39] Zuccato .E ,S.Castiglioni , R.Fanelli(2005) . Journal of Hazardou Materials 122 :205-209.

[40] **Martin, E.W.**, A. Osol, and A.R. Gennaro(1990), *Remington's pharmaceutical sciences*: Mack Publishing Company.

[41] **Lorenc, J.**, et al., Kirk-Othmer(1992), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 2, Wiley, New York, NY.

[42] **Huschek, G.**, et al(2004), Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. *Environmental Toxicology*, 19(3): p. 226-240

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

[44] **Fent, K.**, A.A. Weston, and D(2006). *Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. *Aquatic Toxicology*. 76(2): p. 122-159

[45] **Albrecht, E.**, et al.(2015), *Manuel pratique d'anesthésie*: Elsevier Masson.

[46] **Montague P**(1998). Drug in the water. Rachel's. *Environment and Health Weekly* #614. Environmental Research Foundation

[47] **Bound JP**, Voulvoulis N(2005). Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom, *Environ Health Perspect*.113:1705-11

[48] **Monteiro, S.C.** et Boxall, A.B.A., (2010). Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. In D. M. Whitacre, ed. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Volume 202. Heslington, York: Springer, pp. 53 – 154

[49] **Richardson H.J** and J.M.Bowron. J. (1985)*Pharm. Pharmacol*. 37 :1–12

[50] **Sebastine I.M**, Wakeman R.J(2003). *Process Safety and Environmental Protection*, 81(2003) 229-235

[51] **Deblonde T**, Cossu-Leguille C, and Hartemann P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int J Hyg Envir Heal* 2011;214:442-8

[52] **Tiwari, B.**, et al.(2016), Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*

[53] **Dagot C**(2018). Traitement des résidus de médicaments dans les ouvrages d'épuration des eaux. *Environm Risques Santé*.17(1):47-58

[54] **Kümmerer, K**(2001)., Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*, 45(6–7): p. 957-969

[55]. **Xu, N., et al**(2012), Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: A Chinese perspective. *Environmental Pollution*. 165: p. 215-224.

[56] **Halling-Sørensen, B., et al**(1998), Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere*, 36(2): p. 357-393

[57] **1983** Risk Assessment in the Federal Government, in Washington. D.C., National Research Council. p. 191

[58] **Arpin-Pont L, Bueno MJ, Gomez E, Fenet H**(2014). Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. *Environ Sci Pollut Res* .23 : 4978-91

[59] **Chen H, Liu S, Xu XR, et al**(2015). Antibiotics in the coastal environment of the Hailing Bay region, South China Sea: Spatial distribution, source analysis and ecological risks. *Mar Pollut Bull* .95 : 365-73

[60] **Gaw S, Thomas KV, Hutchinson TH**(2014). Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment. *Philos Trans R Soc B* .369 : 20130572

[61] **Larsson, D.J., et al**(2006), Is heart rate in fish a sensitive indicator to evaluate acute effects of β -blockers in surface water? *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 22(3): p. 338-340.

[62] **Bercu, J.P., et al**(2008), Human health risk assessments for three neuropharmaceutical compounds in surface waters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 50(3): p. 420-427.

[63] **OCDE** (2019), *Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses*, Études de l'OCDE sur l'eau, Éditions OCDE, Paris.

[64] **Gros M**, Petrovic M, Barcel O(2006). Development of a multiresidue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry [LC-MS/MS] for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* ,70 : 78-90.

[65] **Martin Ruel S**, Choubert J-M, Budzinski H, Miège C, Esperanza M, Coquery M(2012). Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding water framework directive and future legislations. *Water Sci Technol.*65 : 1179-89.

[66] **Coquery M**, Choubert J-M, Miège C(2009). Synthèse des travaux du projet AMPERES

[67] **Delgado Zambrano LF**, Albasi C(2012). Médicaments dans l'eau : présence, risques et potentialités de traitement. *Technique ingénieur*

[68] **Project NoPills**. 2015. www.pills-project.eu.

[69] **Glaze, W.H.**, J.-W. Kang, and D.H. Chapin(1987), The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation

[70] **Zwiener, C.** and F. Frimmel(2000), Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research*,34(6): p. 1881-1885

[71] **Radjenovic, J.**, M. Petrovic, and D. Barceló(2007), Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4): p. 1365-1377

[72] **Ikehata K**, Naghashkar NJ, El-Din MG(2006). Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci Eng* . 28 : 353-414

[73] **Iliescu .T**, Baia .M, Miclăuú .V. E. J(2004). *Pharm.Sci.* 22: 487- 495.

- [74] **Dastidar SG**, K. Ganguly, K. Chaudhuri, AN. Chakrabarty(2000). Int J Antimicrob Agents .14: 249–251
- [75] **Szejtli .J**(1982), "Cyclodextrins and their inclusion complexes", Academiai Kiado, Budapest, Hungary. 100–109
- [76] **Kovala-Demertzi .D**, D. Mentzafos, A. Terzis(1993). Polyhedron.12 : 1361–1370
- [77] **Sastry CSP**, ARM. Rao, THV(1987). Prasad. Anal Lett 20, 349i359
- [78] **Sastry CPS**, ASRP. Tipirneni, MV(1989). Suryanarayana. Analyst .114: 513i515
- [79] **Upadhyay .VP**, Menon .SK(1988). Indian J Pharma Sci.50: 58–60
- [80] **Grandjean D**, JBeolor .JC , MT(1989). Quincon, E. Savel. J Pharm Sci. .78: 247–249.
- [81] **Godbillon.J**, S. Gauron, JP(1985). Metayer. J Chromatogr. 338: 151–159
- [82] **Abdel Fattah SA**, El-Khateeb SZ, Abdel Razeg SA, MS(1988). Tawakkol. Spectrosc Lett. 21, 533–539.
- [83] **De Palma .C**, R.Di Paola, C.Perrotta, E.Mazzon, D.Cattaneo, E.Trabucchi, S.Cuzzocrea .E.Clementi(2009) . Pharmacological Research 60 : 221-228
- [84] **Aranda J.V**, and R.Thomas(2006) . Systematic Review: Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns. Seminars in Perinatology, 30 :114-120.
- [85] **Caviglioli G**, P.Valeria , P.Brunella ,C.Sergio ,A.Attilia ,B.Gaetano(2002). Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 30 :499-509
- [86] **.Yong C.S** , C.H.Yang , J-D.Rhee , B-J.Lee , D-C.Kim , D-D.Kim , C-K.Kim , J-S.Choi , H-G.Choi (2004). International Journal of Pharmaceutics 269 :169-176
- [87] **Oppel, J.**, Broll, G., Loffler, D., Meller, M., Rombke, J. et Ternes, T. (2004). Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk

assessment for groundwater protection. *Science of The Total Environment*, vol. 328, no 1-3, p. 265-273

[88] **Beausse, J.** (2004). Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, no 10-11, p. 753-761

[89] **Jjemba, P.K.**, (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 63, pp.113-30

[90] **Casellas, C.** et al., (2010). Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine: Volet «Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine». AFSSA. En ligne http://www.cpepesc.org/IMG/pdf/EAUXRaMedicamentsEauxMethodo_1_.pdf.

[91] **Cunningham, V.L.**, 2008. Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate. Chapter 2. In K. Kümmerer, ed. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. pp. 23 – 34

[92] **Meredith-Williams, M.** et al., (2012) (in press). Uptake and depuration of pharmaceuticals in aquatic invertebrates. *Environmental pollution*. DOI : 10.1016/j.envpol.2011.11.029

[93] **Boxall, A.B.A.** et Ericson, J.F., (2012). Environmental Fate of Human Pharmaceuticals. In B. W. Brooks & D. B. Huggett, eds. *Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future Perspectives*. New York: Springer, pp. 63 – 83

[94] **Scheytt, T.J.** et al., 2005. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere*, 60, pp.245-53.

[95] **Carballa, M.** et al., 2008. Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water research*, 42, pp. 287-95

[96] **Khetan, S.K.** et Collins, T.J., (2007). Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to Green Chemistry. *Chemical reviews*, Vol. 107, n° 6, pp.2319-64

[97] **Kümmerer, K.** et Schuster, A., 2008. Substance Flows Associated with Medical Care – Significance of Different Sources. Chapter 4. In K. Kümmerer, ed. Pharmaceuticals in the environment. Sources, Fate, Effects and Risks. pp. 43 – 59

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

[99] **Sadezky, A.** et al., (2008). Proposal of an environmental indicator and classification system of pharmaceutical product residues for environmental management. Deliverable number: D1.2. Projet européen KNAPPE : Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters, Koblenz, Allemagne

[100] **Scheurell, M.** et al., (2009). Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. Chemosphere, 77, pp.870-876

[101] **Lee, H.-J.** et al., (2012). Enzymatic and microbial transformation assays for the evaluation of the environmental fate of diclofenac and its metabolites. Chemosphere, 87, pp.969–74

[102] **Fent, K.**, (2008). Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Organisms. Chapter 12. In K. Kümmerer, ed. Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risk. Springer, pp. 175-203

[103] **Hoeger, B.** et al., (2008). Distribution of intraperitoneally injected diclofenac in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). Ecotoxicology and environmental safety, 71, pp.412–8

[104] Genotoxicity evaluation of a pharmaceutical effluent from Owerri, Nigeria, using the *Allium cepa* assay. Afr J Environ Sci Technol, 5 : 10-17

[105] An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. Science of the total environment, 389 : (2-3) : 306-314

[106] Evaluation of biological endpoints in crop plants after exposure to non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): Implications for phytotoxicological assessment of novel contaminants. *Ecotoxicology and environmental safety*, 112: 212-222

[107] **M.Litter(2005)**. *The Handbook Environmental Chemistry*. 2 :325-366

[108] (2003) *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH

[109](1999) *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, *Catalysis Today*, 53 : pp. 51-59

[110] **Oturan M.A.**, Pinson J(1995). Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, 99 :13948-13954

[111] Brillas E., Sires I., Oturan M.A(2009)., *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*, *Chem. Rev.* 109 :6570–6631

[112] **Brillas E**, Sauleda R, Casado J(1998). Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem. Soc.*, 145 : 759-765

[113] **Sievers .M(2011)**. *Advanced oxidation processes*, in *Treatise on Water Science*, 4.13 :377- 408.

[114] **Zhang Z**, Hossain MF, Takahashi T (2010) Fabrication of shapecontrolled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application. *Mater Lett* 64: 435–438. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.071>

[115] **S. Pigeot-Remy .S**, Simonet .F, Errazuriz-Cerda E, J. C. Lazzaroni, D. Atlan et C. Guillard(2011). Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. *Applied Catalysis B-Environmental*, 104 :390-398

[116] **Herrmann, J.-M** C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard(2007). Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. Journal of Hazardous Materials, 146 :624-629

[117] **Herrmann J.-M (2006)**. From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis. Topics in Catalysis, 39 : 3-10

[118] **Mukherji A**, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang(2001). Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation. Journal of Physical Chemistry C, 115 :15674-15678

[119] **Becquerel A.E**(1839), Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique, C.R. l'Acad. Sci

[120] **Fujishima .A**, K. Honda, A. Fujishima(1972), Nature, 238 :37

[121] **Carey J.H**, J. Lawrence, H.M. Bull(1976). Environ. Contam. Toxicol.16 :697

[122] **Linsebigler A.L**, L. Guangquan, J.T(1995). Yates, Chem. Rev., 95 : 735

[123] **Matthews R.W**, J. Catal(1988)., 111 :264.

[124] **Nosaka .Y**, M.A(1988). Fox, J. Phys. Chem., 92

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

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

[127] **Banic N.**, Biljana A., Jugoslav K., Daniela S., Davor L., Zara C., Valéria G (2011). Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst.

Applied Catalysis B : Environmental. 107 : 363-371

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

[129] **V.Ishtchenko** , K.Huddersman, R.F(2003). Vitkovskaya, Appl. Catal. A 242 : 123

[130] **Lin S.S**, M.D. Gurol(1998), Environ. Sci. Technol. 32 :1417

[131] **Mishra M**, Chun DM (2015) α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review. Appl. Catal. A Gen. 498:126–141

[132] **Mansour AM** (2015) Photocatalytic degradation of methylene blue with hematite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of fluoroquinolones oxalato-iron(III) complexes. RSC Adv 5:62052– 62061. <https://doi.org/10.1039/c5ra12157d>.

[133] **Ilmetov R** (2018) Photocatalytic activity of hematite nanoparticles prepared by sol-gel method. In: Materials today: Proceedings. Elsevier Ltd, pp 11–14

[134] **Domacena AMG**, Aquino CLE, Balela MDL (2020) Photo-Fenton degradation of methyl orange using hematite (α -Fe₂O₃) of various morphologies. In: Materials today: Proceedings. Elsevier Ltd, pp 248–254

[135] **Fatima-Ezzahra Maarouf** , Sanaa Saoiabi , Khalil Azzaoui , Hind Khalil , Mariam Khalil, Ahmed El Yahyaoui , Ahmed Saoiabi , Belkheir Hammouti, (2022) Amorphous Iron Phosphate: Inorganic Sol-Gel Synthesis-Sodium and Potassium Insertion , Indonesian Journal of Science & Technology 7(2) 187-202.

[136] **Fz. Maarouf**, S. Saoiabi , K. Azzaoui, C. Chrika , H. Khalil , S. Elkaouni , S. Lhimr , O. Boubker, B. Hammouti and S. Jodeh, (2021) Statistical optimization of amorphous iron phosphate: inorganic sol–gel synthesis-sodium potential insertion , BMC Chemistry 15:48 <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00774-x>

[137] **Richard .A** (2012),"Étude par diffraction des rayons X des déformations induites par irradiation/implantation d'ions dans le dioxyde d'uranium", Thèse de doctorat de l'université de

- [138] **Amélie PETIT FÉREY.M**(2008), "Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type AB_x (A=La, Mg ; B=Ni et x=3 à 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur NI-MH" Thèse de doctorat de l'université de Paris XII
- [139] **Shiraishi .M, Inagaki .M**(2003), X-ray Diffraction Methods to Study Crystallite Size and Lattice Constants of Carbon Materials, in: Carbon Alloy. Nov. Concepts to Dev. Carbon Sci. Technol., Elsevier Ltd.,pp. 161–173. <https://doi.org/10.1016/B978-008044163-4/50010-3>
- [140] **Passe-Coutrin N. S,Altenor. D,Cossement. C,Jean-Marius. S,Gaspard** (2008). Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. Microporous and Mesoporous Materials, 111 (1–3), 517–522
- [141] **Hapke B.**, (1981), Bidirectional reflectance spectroscopy. I- Theory, Journal of Geophysical Research , Vol. 86, n° B4, pp. 3039-3054.
- [142] **Cierniewski J.** and Courault D., (1993), Bidirectional reflectance of bare soil surfaces in the visible and near-infrared range, Remote sensing reviews , Vol. 7, pp. 321-339
- [143] **Mustard J. F.** and Pieters C. M., (1989), Photometric phase functions of common geologic minerals and applications to quantitative analysis of minerals mixture reflectance spectra, Journal of Geophysical Research, Vol. B10, pp. 13,619-13,634
- [144] **Smith M. O.** and Adams J. B., (1992), Simple algorithms for remote determination of mineral abundances and particle sizes from reflectance spectra, Journal of geophysical research, Vol. 97, n° E2, pp. 2649-2657
- [145].**Griffiths, P. R.** Haseeth, J. A(1986). Fourier transform infrared spectroscopy in chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications :38
- [146] **Hertz .H** (1887), "Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung", Annalen der Physik und Chemie, 267(8), p. 983-1000

[147] **Einstein A** (1905), “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt”, *Annalen der Physik*. 17(6), p.132-148.

[148] **Siegbahn K**, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, and B(1967). Lindberg, ESCA, Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells, Uppsala

[149] **Sajjad AKL**, Shamaila S, Tian B, Chen F, Zhang J (2010) Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst. *J Hazard Mater* 177:781–791. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.102>.

[150]. **Pourshirband N**, Nezamzadeh-Ejhieh A, Nezamoddin Mirsattari S (2020) The CdS/g-C₃N₄ nano-photocatalyst: brief characterization and kinetic study of photodegradation and mineralization of methyl orange. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 119110: 119110. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119110>.

[151] **Nezamzadeh-Ejhieh A**, Alizadeh M (2019) Brief study on the kinetic aspect of photodegradation of sulfasalazine aqueous solution by cuprous oxide/cadmium sulfide nanoparticles. *Desalin Water Treat.* 162:290–302. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24352>.

[152] **Tanji K**, Navio J.A, A. Chaqroune, J. Naja, F. Puga, M.C. Hidalgo, A. Kherbeche(2020), Fast photodegradation of rhodamine B and caffeine using ZnO-hydroxyapatite composites under UV-light illumination, *Catal. Today*..0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.044>.

[153] **Amadine O**, Essamlali Y, Fihri A, Larzek M, Zahouily M (2017) Effect of calcination temperature on the structure and catalytic performance of copper-ceria mixed oxide catalysts in phenol hydroxylation. *RSC Adv* 7:12586–12597. <https://doi.org/10.1039/c7ra00734e>

[154] **Bouziani A**, Park J, Ozturk A (2020) Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous composites by the sol-gel process and their photocatalytic activity. *J Photochem Photobiol A Chem* 400:112718. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112718>

[155] **Ruan HD**, Frost RL, Kloprogge JT (2001) The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 57:2575–2586. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00445-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00445-0)

[156] **Wang H**, Geng WC (2011) Preparation of monodispersed α -Fe₂O₃ nanoparticles by a hydrothermal synthetic route. In: Research on chemical intermediates. Springer, pp 523–529

[157] **Ouyang S**, Ye J (2011) β -AgAl_{1-x}Ga_xO₂ solid-solution photocatalysts: continuous modulation of electronic structure toward highperformance visible-light photoactivity. J Am Chem Soc 133: 7757–7763. <https://doi.org/10.1021/ja110691t>

[158] **Sherman D**, Waite T, Sherman DM (1985) Electronic-spectra of Fe-3+ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. Am Mineral 70:1262–1269

[159] **Jaramillo-Páez C**, Navío JA, Hidalgo MC, Bouziani A, Azzouzi ME (2017) Mixed α -Fe₂O₃/Bi₂WO₆ oxides for photoassisted heteroFenton degradation of methyl orange and phenol. J Photochem Photobiol A Chem 332:521–533. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.031>

[160] **Guo Y**, Zhang G, Liu J, Zhang Y (2013) Hierarchically structured α Fe₂O₃/Bi₂WO₆ composite for photocatalytic degradation of organic contaminants under visible light irradiation. RSC Adv 3: 2963–2970. <https://doi.org/10.1039/c2ra22741j>

[161] **Piazzesi G**, Nicosia D, Devadas M, Kröcher O, Elsener M, Wokaun A (2007) Investigation of HNCO adsorption and hydrolysis on FeZSM5. Catal Letters 115:33–39. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9072-2>

[162] **Show B**, Mukherjee N, Mondal A (2016) α -Fe₂O₃ nanospheres: facile synthesis and highly efficient photo-degradation of organic dyes and surface activation by nano-Pt for enhanced methanol sensing. RSC Adv 6:75347–75358. <https://doi.org/10.1039/c6ra13385a>

[163] **Ouyang S**, Ye J (2011) β -AgAl_{1-x}Ga_xO₂ solid-solution photocatalysts: continuous modulation of electronic structure toward highperformance visible-light photoactivity. J Am Chem Soc 133: 7757–7763. <https://doi.org/10.1021/ja110691t>

[164] **Rabindranathan S**, Devipriya S, Yesodharan S (2003) Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. J Hazard Mater 102:217–229. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00167-5)

- [165] **Naciri Y**, Hsini A, Ajmal Z, Bouddouch A, Bakiz B, Navío JA, Albourine A, Valmalette JC, Ezahri M, Benlhachemi A (2020d) Influence of Sr-doping on structural, optical and photocatalytic properties of synthesized $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *J Colloid Interface Sci* 572:269–280. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.105>
- [166] **Zhang X**, Ai Z, Jia F, Zhang L (2008) Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nanoplate microspheres. *J Phys Chem C* 112:747–753. <https://doi.org/10.1021/jp077471t>
- [167] **Liu J**, Wang B, Li Z, Wu Z, Zhu K, Zhuang J, Xi Q, Hou Y, Chen J, Cong M, Li J, Qian G, Lin Z (2019a) Photo-Fenton reaction and H_2O_2 enhanced photocatalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles obtained by a simple decomposition route. *J Alloys Compd* 771:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.305>
- [168] **Zhao J**, Yang P, Chen HS, Li J, Che Q, Zhu Y, Shi R (2015) Effect of sequential morphology adjustment of hematite nanoplates to nanospindles on their properties and applications. *J Mater Chem C* 3:2539–2547. <https://doi.org/10.1039/c4tc02752c>
- [169] **Malviya KD**, Dotan H, Shlenkevich D, Tsyganok A, Mor H, Rothschild A (2016) Systematic comparison of different dopants in thin film hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoanodes for solar water splitting. *J Mater Chem A* 4:3091–3099. <https://doi.org/10.1039/c5ta07095c>
- [170] **Miao Z**, Tao S, Wang Y, Yu Y, Meng C, An Y (2013) Hierarchically porous silica as an efficient catalyst carrier for high performance vislight assisted Fenton degradation. *Microporous Mesoporous Mater* 176:178–18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.04.009>
- [171] **Pastrana-Martínez LM**, Pereira N, Lima R, Faria JL, Gomes HT, Silva AMT (2015) Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. *Chem Eng J* 261:45–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.117>
- [172] **Gadgil M.M**, S.K. Kulshreshtha(1994), Study of FePO_4 Catalyst, *J. Solid State Chem.* 111 :357–364, <https://doi.org/10.1006/JSSC.1994.1239>
- [173] **Cui W-J**, H.-J. Liu, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia(2008), Highly ordered three-dimensional macroporous FePO_4 as cathode materials for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 10 (10) :1587–1589.
- [174] **Rajić .N**, R. Gabrovšek, V. Kaučič(2000), Thermal investigation of two FePO materials prepared in the presence of 1,2-diaminoethane, *Thermochim. Acta.* 359 : 119–122, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00512-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00512-8).

[175] **Zhang J** (2011), R.K. Brow, A Raman Study of Iron-Phosphate Crystalline Compounds and Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 :3123–3130, <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2011.04486.X>.

[176] **Liu Y**, Z. Li, Y. You, X. Zheng, J. Wen(2017), Synthesis of different structured FePO₄ for the enhanced conversion of methyl cellulose to 5-hydroxymethylfurfural, *RSC Adv.* 7 :51281–51289, <https://doi.org/10.1039/C7RA09186A>.

[177] **Li Z**, T. Shi, L. Guo(2010), Preparation and morphology of porous SiO₂ ceramics derived from fir flour templates, *J. Serbian Chem. Soc.* 75 :385–394, <https://doi.org/10.2998/JSC090410010Z>.

[178] **Chen C**, Q. Chen, Y. Li, J. Yang, B. Huang, X. Liu, X. Xing, S. Xiao, S. Chen, R. Wang(2021), Microspherical LiFePO_{3.98}F_{0.02}/3DG/C as an advanced cathode material for high-energy lithium-ion battery with a superior rate capability and long-term cyclability, *Ionics (Kiel)* 27 :1–11, <https://doi.org/10.1007/S11581-020-03796-Y/FIGURES/9>

[179] **Benomara A.**, F. Guenfoud, M. Mokhtari(2019), Removal of methyl violet 2B by FePO₄ as photocatalyst, *React. Kinet. Mech. Catal.* 127 :1087–1099, <https://doi.org/10.1007/S11144-019-01607-8/FIGURES/7>.

[180] **Tuo X.J**, Q.L. Ye, J.L. Wang, Y. Chang, F. Zha(2017), Study on Photocatalytic Properties of g- C₃N₄ / FePO₄ Nanocomposites Under Visible Light, *Arab. J. Sci. Eng.* 437 (43) : 3541–3546, <https://doi.org/10.1007/S13369-017-3026-9>