

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 20 AOUT 1955- SKIKDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER EN CHIMIE

OPTION

CHIMIE DES MATERIAUX

**Elaboration d'un matériau pérovskite « Ferrite de
bismuth » et leur application dans les procédés
d'oxydation avancées : Dégradation d'un antibiotique**

Par : HARBI Manel

Devant le jury

Président M.A BENAOUIDA MCB. Université 20 Août 1955-SKIKDA

Rapporteur M.E. BENSSASSI MCB. Université 20 Août 1955-SKIKDA

Examineur M. AYADI MCA. Université 20 Août 1955-SKIKDA

Année Universitaire : 2022-2023

REMERCIEMENTS

Nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et de nous avoir accordé la patience pour achever ce travail.

*Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés à faire ce travail. Surtout, Dr. **Bensassi mohamed elhadi** mon encadreur, pour sa patience, ses conseils et sa disponibilité tout au long de cette recherche, son soutien et la pertinence de ces remarques.*

*Nous remercions nous familles **Harbi** et tous nos amis qui nous ont toujours encouragé et soutenu durant toutes nos études.*

*Nous remercions les membres de jury qui ont bien voulu accepter d'examiner ce mémoire et à cet égards nous leurs présentons nos profonds respects, et notre grande gratitude. Nous rendons grâce à tous les enseignants du département **de chimie***

*Nous remercions mes très chers parents, **Riad et Neffla noura**, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie mes sœurs **Mina et Maroi**, et mes frères **Minou et Iyad**, pour leurs*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mon brave père, et ma chère mère la lumière de mon chemin.

A la tendre Jeda le symbole de la femme forte.

A la mémoire de mes grands-parents, et que dieu ait leurs âmes au paradis.

A mes adorables sœurs et frères (Amina, Maroi, Hadjer, Mohamed amine, Iyad, Ahmed)

ainsi que mon petit-fils Taj Eddine.

A mes cousins et cousines.

A mes tantes et leurs maris ainsi que leurs enfants.

A mes oncles et leurs femme ainsi leurs enfants.

A toute ma famille.

Mes fidèles amies : Amira, Yasmine, Sara.

Liste des symboles et abréviations

BiFeO_3 , BFO : La ferrite de bismuth

ABO_3 : Structure pérovskite des ferrites

Bi^{3+} : Bismuth (3+)

FeO_6 : Perovskite Ferrite

Fe^{3+} : Ion ferrique

O_2 : Oxygène

CO_2 : Dioxyde de carbone

Bi : Bismuth

Fe : Fer

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: Nitrate de bismuth(III)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Nitrate de fer(III) nanohydraté

H_2O : Molécule d'eau

POA : Procédés d'oxydation avancée

HO^\bullet : Radicaux hydroxyle

$\text{SO}_4^{\bullet-}$: l'anion radical sulfate

PH : potentiel hydrogène

UV : Ultraviolet

O_3 : Ozone

H_2O_2 : Le peroxyde d'hydrogène

TiO_2 : Dioxyde de titane

F: Fluor

HO^\bullet : Radical hydroxyl

$\text{SO}_4^{\bullet-}$: Radical sulfate

$S_2O_8^{2-}$: Persulfate

HSO_5^- : Peroxymonosulfate

H_2O_2 : Peroxyde d'hydrogène

MnO_4^- : Permanganate

ClO_2 : Dioxyde de chlore

Cl_2 : Chlore

H_2SO_5 : Acide peroxymonosulfurique

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$: Nitrate de bismuth pentahydraté

HNO_3 : Acide nitrique

NH_4OH : Ammoniaque

H^+ : Ion hydrogène

e^- : L'électron

H : Atome Hydrogène

SO_3^{2-} : Trioxyde de soufre

O-O : liaison Hydrolyse des molécules d'eau

HNO_3 : Acide nitrique

$HClO_4$: Acide perchlorique

$NaOH$: Hydroxyde de sodium

$h\nu$: Chaleur

DRX : Diffraction des rayons X

UV-Vis/DRS : Spectrophotométrie ultraviolet-visible en réflectance diffuse

θ : Angle

IR : La spectroscopie infrarouge

$KHSO_5$: Hydrogénopersulfate de potassium

K_2SO_4 : Sulfate de potassium

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre I :

- Figure I.1** : Répartition par année du nombre de publications sur la ferrite de bismuth [3]....3
- Figure I.2** : Structure pérovskite des ferrites de type ABO_3 , où A et B sont deux cations de tailles différentes [3].....4
- Figure I.3** : Lacunes possibles en oxygène et orientation des atomes dans un cristal de pérovskite de type ABO_3 suivant l'axe (111) [3].....5
- Figure I.4** : Relation entre les champs magnétiques et électriques en fonction de leur polarisation [18].....7
- Figure I.5** : (a) Le changement d'énergie magnétique dans une illustration tridimensionnelle avec différents états de déformation. (b) Différents angles de l'antiferromagnétique [18].....8
- Figure I.6** : Technique Sol-Gel pour la synthèse de ferrite de bismuth.....10
- Figure I.7** : Technique de co-précipitation pour synthétiser la ferrite de bismuth.....11
- Figure I.8** : Technique de réaction à l'état solide pour synthétiser la ferrite de bismuth.....13
- Figure I.9** : La structure moléculaire du sel d'oxone [30].....16
- Figure I.10** : Génération de radicaux sulfates par activation du peroxymonosulfate dans différentes réactions [39].....17
- Figure I.11** : Schéma de l'activation hétérogène du PMS (CNTs, NNC et G-ND désignent respectivement les nanotubes de carbone, le carbone dopé à l'azote et le nanodiamant graphité). Les nanomatériaux de carbone comprennent le fullerène, les nanotubes de carbone, les nanodiamants, le Nitride de carbone graphitique, le graphène, les matériaux similaires au graphène, le carbone mésoporeux, etc.....19

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : Potentiel d'oxydation des oxydants couramment utilisés [26].....**15**

Tableau I.2 : Caractéristiques du PMS [34].....**16**

Tableau I.3 : Résumé des différentes approches d'activation du peroxymonosulfate.....**18**

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Revue Bibliographique	3
I.1. Ferrite de bismuth, un matériau pérovskite multiferroïque	3
I.1.1. La structure cristalline de la ferrite de bismuth.....	4
I.1.2. Propriétés de la ferrite de bismuth.....	5
I.1.3. Techniques de synthèse de la ferrite de bismuth.....	8
I.2. Procédés d'oxydation avancée.....	13
I.2.1. Procédés d'oxydations avancées basés sur les radicaux sulfates	14
I.2.2. Génération de radicaux sulfates par peroxymonosulfate.....	14
I.2.3. Activation du peroxymonosulfate par les nanomatériaux	18
I.2.4. Oxydation de différentes classes de composés organiques par les radicaux sulfate	Erreur ! Signet non défini.
Chapitre II : Méthode Analytiques et protocoles Expérimentaux	20
II.1. Substrat et réactives	20
II.2. Préparation des solutions.....	20
II.2.1. Solution mère du métronidazole MTZ (10^{-3} M)	20
II.2.2. Solution du peroxymonosulfate PMS (10^{-1} M)	20
II.2.3. Solution du peroxyde d'hydrogène (1 M)	21
II.3. Synthèse des nanoparticules du BiFeO_3	21
II.4. Caractérisation des nanoparticules du BiFeO_3	21
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	21
Références	3

Introduction Générale

Introduction Générale

La pollution de l'eau et la crise de l'énergie dans le monde constituent deux défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui, et le problème continu de s'aggraver avec le développement rapide de l'économie industrielle. Les rejets industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines.

La pollution des eaux de surface constitue une menace pour l'environnement aquatique, avec des effets tels qu'une toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, l'accumulation des polluants dans les écosystèmes. Il convient en priorité de déterminer les causes de pollution et de lutter contre les émissions de polluants à la source, de la façon la plus efficace possible du point de vue économique et environnemental.

Parmi les pollutions importantes et bien répertoriées, en plus des pesticides et autres POP, polluants organiques persistants, les polluants pharmaceutiques suscitent un intérêt préoccupant. Leur présence dans les effluents des stations d'épuration a été largement rapportée. Ces nouveaux polluants préoccupants, malgré leur présence omniprésente, restent mal compris en termes de leur devenir dans l'environnement et de leurs effets sur la santé de l'homme et des écosystèmes [1],[2]

Les techniques de traitements actuellement utilisées dans les stations d'épuration des eaux usées sont souvent inefficaces. Pour éliminer les composés pharmaceutiques [3]. De plus, le fait que ces molécules soient déversées continuellement dans les milieux aquatiques leur confère une apparente persistance. Cela, s'ajoute le fait que l'élimination de ces composés à l'état de trace, particulièrement pendant le traitement de potabilisation de l'eau, reste difficile et coûteux [4].

La recherche dans le domaine de traitement des eaux s'est fortement développée ces dernières décennies grâce aux procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers se sont avérés être une alternative efficace aux méthodes de traitement conventionnelles pour l'élimination des PPSP (Produits Pharmaceutiques et de Soins Personnels) en milieu aqueux. Ces dernières années, les POAs basés sur le radical sulfate (POA-RS) ont suscité un grand intérêt en tant que méthode souhaitable pour dégrader les produits pharmaceutiques [5].

CHAPITRE I

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Revue Bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter la revue bibliographique effectuée dans le cadre de notre projet de recherche de fin d'étude master. Elle est divisée en deux parties. Une première partie sera dédiée à un état de l'art sur le matériau ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO). Nous présenterons ainsi sa structure cristalline, ses méthodes de synthèses, et ces principales propriétés électroniques et catalytiques. Dans une seconde partie, nous aborderons les procédés d'oxydation avancées basés sur le radical sulfate et les méthodes de génération de ce dernier.

I.1. Ferrite de bismuth, un matériau pérovskite multiferroïque

La ferrite de bismuth (BiFeO_3 , BFO) est un matériau semi-conducteur connu pour faire partie de la famille des rares matériaux qu'on appelle matériaux multiferroïques [1]. Ce matériau a suscité un grand intérêt de la part des chercheurs au cours de la dernière décennie en raison de la coexistence de différents paramètres au sein d'une phase cristalline, ce qui lui confère une activité catalytique, une stabilité et une réutilisation exceptionnelles [2].

Selon l'évaluation des données Scopus, le nombre de publications dans des revues concernant la recherche sur les ferrites de bismuth a considérablement augmenté au cours des dernières années, comme le montre la *figure I.1* [3].

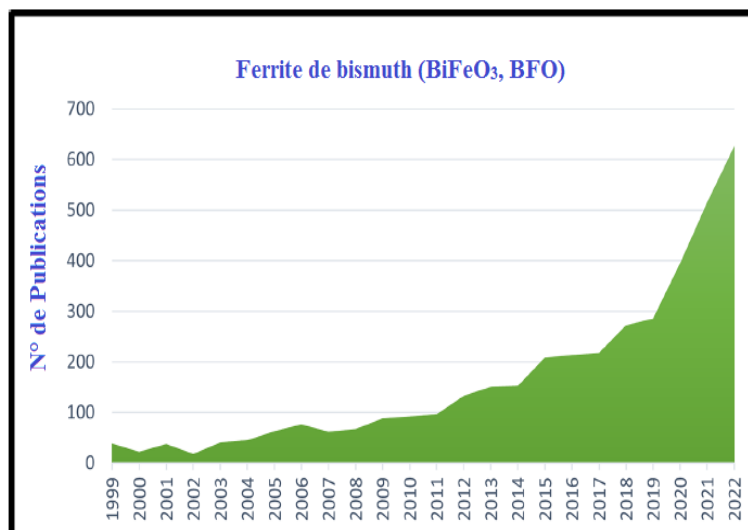


Figure I.1 : Répartition par année du nombre de publications sur la ferrite de bismuth [3].

L'étude de BiFeO_3 , a été lancée en 1960 par *Smolenskii et ses collègues* [4], mais ils n'ont pas réussi à obtenir des cristaux et les matériaux céramiques poly-cristallins n'étaient pas utilisables pour des applications pratiques en raison de leur conductivité élevée. En 1967, *Achenbach et al.* [5] ont réussi à préparer des BiFeO_3 poly-cristallins monophasés en éliminant les phases indésirables à l'aide de l'acide nitrique. En 1990, *Kubel et schmid* [6] ont réalisé une étude précise par diffraction des rayons X sur un monocristal mono-domaine de BiFeO_3 . La découverte d'une polarisation résiduelle importante, 15 fois supérieure à celle obtenue précédemment pour le vrac ($6,1 \mu\text{Ccm}^2$), ainsi qu'un fort ferromagnétisme mesuré sur des couches minces de BiFeO_3 en 2003 [7] ont relancé la recherche dans ce domaine et de nombreuses autres études ont été menées sur le vrac, les couches minces et les nanostructures de BiFeO_3 depuis cette date.

I.1.1. La structure cristalline de la ferrite de bismuth

Le BFO est connu pour faire partie de la classe des pseudo-pérovskites également connues sous le nom de pérovskites déformées, le cristal se forme dans la structure de pérovskite déformée de type ABO_3 , comme le montre la *figure I.2*, où le site A est occupé par des ions de bismuth et les atomes de fer occupent les sites B [8].

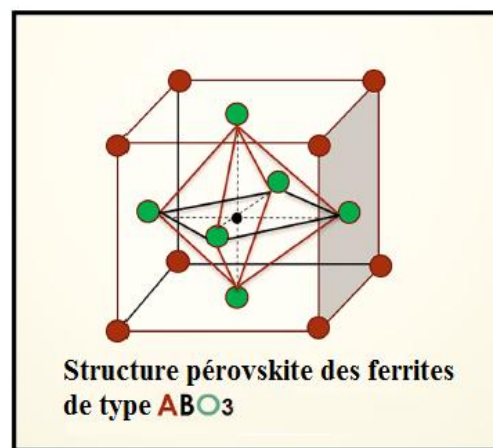


Figure I.2 : Structure pérovskite des ferrites de type ABO_3 ,
où A et B sont deux cations de tailles différentes [3].

La structure pérovskite de la ferrite de bismuth est rhomboédrique avec le groupe spatial $R3c$ et la constante de réseau de valeur $5,63\text{\AA}$ avec l'angle rhomboédrique de $89,45^\circ$ [9]. Deux cellules de pérovskite avec des octaèdres FeO_6 au centre et Fe^{3+} et Bi^{3+} dans les positions angulaires, respectivement, sont jointes le long de la direction $[111]$ pour produire la cellule rhomboédrique dans cette structure. La polarisation ferroélectrique

le long de la direction [111] est causée par le déplacement de Bi^{3+} des emplacements centro-symétriques qui est généré par l'hybridation de la paire solitaire de Bi^{3+} avec l' O_2 , comme le montre la *figure I.3*. Le long de la direction perpendiculaire à la direction de polarisation, il existe un plan antiferromagnétique de type G produit par Fe^{3+} . La paire solitaire (orbitale 2s) de Bi^{3+} est à l'origine de la polarisation dans le BFO, la polarisation provient donc en grande partie du site A tandis que l'aimantation provient du site B (Fe^{3+}) [10]. La position des ions Bi^{3+} et Fe^{3+} dans la structure cristalline a motivé les chercheurs à remplacer le site A par d'autres éléments ; certains Lanthanides ont remplacé l'ion Bi^{3+} et comme leur rayon ionique était inférieur à celui du Bismuth, ils ont perturbé la structure et n'ont pas pu retenir la cage de FeO_6 , ce qui a induit un gauchissement entre les octaèdres d'oxygène [11].

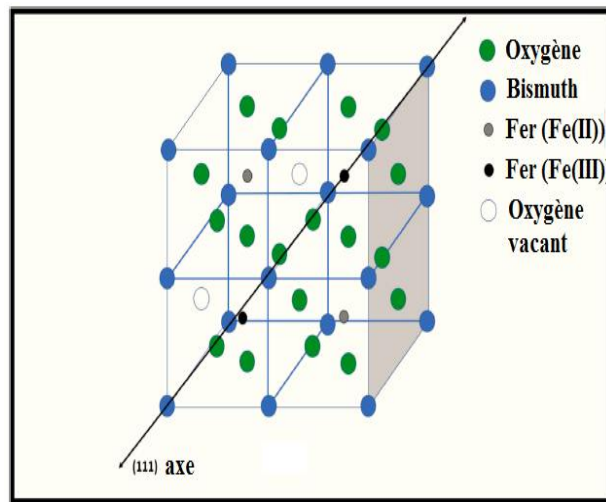


Figure I.3 : Lacunes possibles en oxygène et orientation des atomes dans un cristal de pérovskite de type ABO_3 suivant l'axe (111) [3].

I.1.2. Propriétés de la ferrite de bismuth

Les matériaux BFO présentent différents types de propriétés, notamment optique, magnétique, électrique et couplage magnétoélectrique. Dans cette section, toutes les découvertes récentes en matière de propriétés de BFO ont été résumées.

I.1.2.1. Propriétés optiques

Récemment, plusieurs groupes de recherche ont étudié la bande interdite optique, la photoconductivité, les propriétés optiques linéaires et non linéaires des matériaux BiFeO_3 , respectivement [12]. Leurs résultats expérimentaux ont montré que BiFeO_3 est un semi-conducteur avec une bande interdite directe d'environ 2,1-2,7 eV.

Sur le plan théorique, **Huang et al.** [13] ont étudié les propriétés optiques, y compris la fonction diélectrique dépendant de la fréquence, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité des matériaux BiFeO_3 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation du gradient généralisé. Les résultats calculés indiquent que BiFeO_3 possède une bande interdite indirecte (très proche de la bande directe) de 1,06 eV, formée entre le haut de la bande de valence O_{2p} et le bas de la bande de conduction Fe_{3d} . En raison de la forte hybridation entre les états Fe_{3d} et O_{2p} , les propriétés électriques de BiFeO_3 étaient considérées comme déterminées à la fois par les transitions de transfert de charge des états O_{2p} occupés vers les états Fe_{3d} inoccupés, et par la transition d-d entre les bandes de valence et de conduction du Fe_{3d} . Cependant, expérimentalement, l'absorption était tellement faible qu'elle pouvait être ignorée, et la plupart des chercheurs ont donc considéré que BiFeO_3 possédait une bande interdite directe.

I.1.2.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du BFO ont également été étudiées depuis de nombreuses années. *Sosnowska et al.* [14] ont rapporté une structure magnétique hélicoïdale dans la ferrite de bismuth d'un type rarement rencontré. Fondamentalement, le BFO possède une configuration antiferromagnétique de type G avec une température de Néel de 370°C, avec chaque Fe^{3+} entouré de six plus proches voisins Fe^{3+} de spin antiparallèles. Bien que les moments magnétiques soient perpendiculaires à la direction [111], la symétrie permet une inclinaison des sous-réseaux antiferromagnétiques, donnant lieu macroscopiquement à la présence d'une faible aimantation (ferromagnétisme faible). Plus tard, *Sosnowska et al.* [14] réalisèrent des études de diffraction des neutrons sur monocristaux de BiFeO_3 . Ils proposèrent une structure antiferromagnétique de type G modifiée dans laquelle le spin du Fe^{3+} est soumis à une modulation disproportionnée avec une très longue période. Le modèle théorique fut établi, et l'on conclut que:

- les spins dans le BiFeO_3 sont modulés en spirale cycloïdale avec une grande période de $(620 \pm 20) \text{ \AA}$;
- la direction de la spirale \mathbf{q} s'inscrit dans le plan de base hexagonal et sa direction peut varier dans le plan de base.

Une telle structure annule l'amplitude d'aimantation macroscopique. Cependant, la structure magnétique est susceptible d'être perturbée par des forces externes telles qu'un fort champ

magnétique, des contraintes élastiques, ou un dopage chimique. Cela signifie que le ferromagnétisme faible peut être révélé lorsque des perturbations externes détruisent la structure spirale des spins.

I.1.2.2. Propriétés piézoélectriques

La ferrite de bismuth à une structure rhomboédrique pérovskite déformée comme beaucoup d'autres matériaux piézoélectriques et cette propriété a été découverte pour la première fois dans les années 1950 [15]. Au début des années 2000, les chercheurs se sont intéressés à ce matériau en raison de sa température de curie élevée ($\sim 825^\circ\text{C}$ [16]) et de sa polarisation spontanée élevée, de l'ordre de $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en couche mince. Mais les études sur les propriétés piézoélectriques avaient des limites à cette époque en raison de la fuite électrique et de la présence d'une phase secondaire. Pour limiter le problème des fuites de courant, le matériau a été dopé avec une matrice non conductrice comme un polymère [17] ou une fibre céramique.

La relation entre les propriétés électriques et magnétiques de la ferrite de bismuth conduit à la création d'un effet magnétoélectrique, représenté schématiquement à la *figure I.4*.

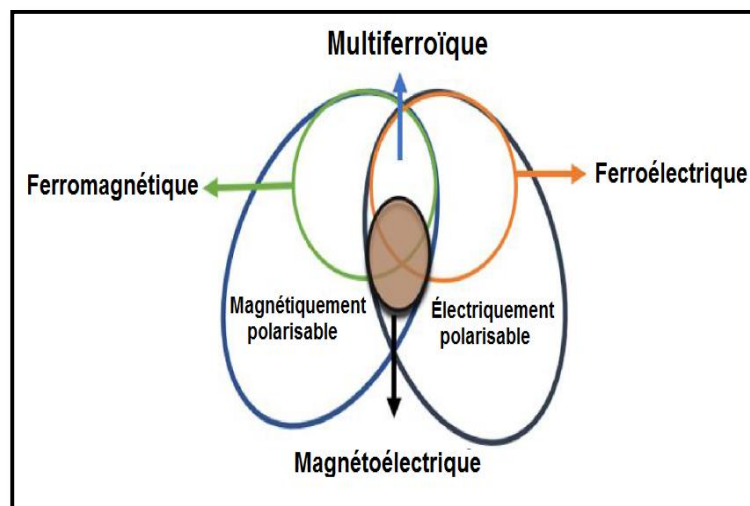


Figure I.4 : Relation entre les champs magnétiques et électriques en fonction de leur polarisation [18].

En raison de l'instabilité des éléments Bi et de la variation de la valence de l'élément Fe, un certain nombre d'espaces d'oxygène et de seconde phase sont créés pendant la préparation du BFO, ce qui entraîne une fuite de courant très élevée et la difficulté d'obtenir une boucle d'hystérésis ferroélectrique complète à température ambiante.

Le premier BFO en vrac a été détecté dans la boucle d'hystérésis ferroélectrique dans les années 1970. Il a une valeur de polarisation de $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 75 k. En 2003, une valeur de polarisation de $55 \mu\text{C}$ a été détectée avec une boucle d'hystérésis entièrement saturée, comme le montre la *figure I.5 (a, b)*.

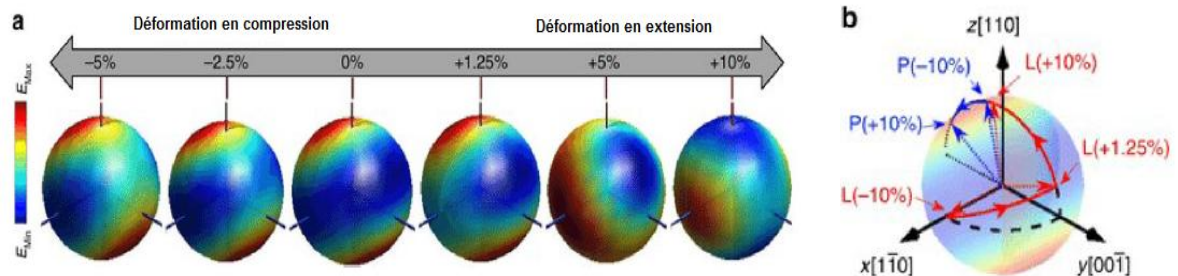


Figure I.5 : (a) Le changement d'énergie magnétique dans une illustration tridimensionnelle avec différents états de déformation. (b) Différents angles de l'antiferromagnétique [18].

Malgré toutes les études, il existe un problème constant de fuite de courant qui a entravé la synthèse du BFO en tant que matériau piézoélectrique. Des boucles P-E bien saturées avec une valeur de polarisation (P_r) d'environ 100 ont été observées. Il a également été constaté que l'ajout de Cr peut supprimer le courant de fuite, ce qui a entraîné une augmentation de P_r de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le dopage d'un élément spécifique comme le Co ou le Ga, qui peut affecter les paramètres micro-structuraux comme la taille et la densité BFO-BTO, se traduit par des valeurs d_{33} (157 ou 167 pC/N) et T_C (488°C).

I.1.3. Techniques de synthèse de la ferrite de bismuth

Il existe principalement deux méthodes de synthèse de la ferrite de bismuth, l'une "ascendante (*Bottom Up*)" et l'autre "descendante *Top-Down*". Les nanostructures telles que la dimension zéro (0D, nanoparticules), la dimension 1 (1D, nano-fils, nano-tiges, nanotubes) et la dimension 2 (2D, tels que les films minces) peuvent être synthétisées à l'aide de la méthode ascendante.

Le contrôle des propriétés structurales, électriques et magnétiques du BFO, qui dépend indirectement de la taille du cristal, de la structure, de la pression, de la méthode de synthèse et de la constitution chimique, est essentiel pour la fabrication du BFO dans des conditions optimales.

Le choix d'une méthode de synthèse appropriée, facile, accessible et économique est indispensable pour obtenir les résultats souhaités. Diverses méthodes sont employées

pour la synthèse réussie du BFO, telles que la synthèse sol-gel, la co-précipitation, hydrothermal, et la synthèse à l'état solide.

I.1.3.1. Technique Sol-Gel

Le procédé sol-gel est normalement utilisé pour obtenir des oxydes métalliques. Il s'agit d'un processus de synthèse simple qui permet de préparer des BFO sous forme pure, avec de bonnes propriétés et des particules de taille adéquate. Pour la préparation du matériau ferrite de bismuth, la méthode sol-gel est appropriée car elle nécessite une faible température et évite la perte de Bi.

Tout d'abord, *Wie et al.* [19] ont utilisé la synthèse à basse température pour créer un matériau de ferrite de bismuth pur en utilisant le processus sol-gel complexe de l'acide nitrique. Pour la préparation de la ferrite de bismuth, comme le montre *la figure I.6*, l'étape initiale consiste à mélanger uniformément les nitrates dans un rapport stœchiométrique. Le mélange est agité à température ambiante pendant deux heures. Ensuite, on ajoute de l'ammoniaque pour maintenir le pH de la solution, puis on verse de l'éthylène glycol dans la solution. La solution a été agitée pendant 2 heures jusqu'à la formation d'un gel. Au bout d'un certain temps, le gel s'auto-combustionne et la poudre séchée est recueillie. La poudre est ensuite calcinée à différentes températures. Dans le cas de la méthode sol-gel, la taille des particules obtenues varie de moins de 15 nm à plus de 100 nm. À la température de calcination de 450⁰C, moins de phases d'impureté ont été trouvées [20].

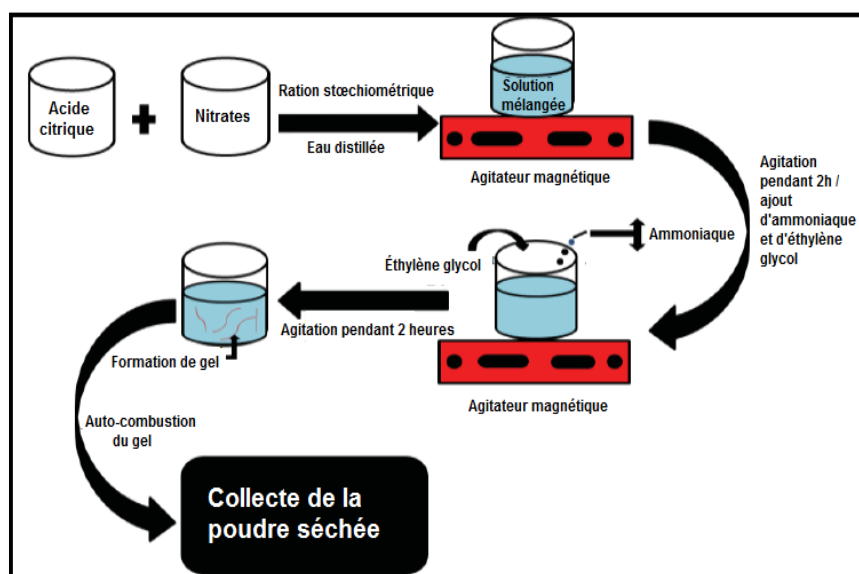


Figure I.6 : Technique Sol-Gel pour la synthèse de ferrite de bismuth.

Cette méthode présente plus d'avantages que les autres techniques de synthèse. Elle produit une poudre absorbante ultrafine constante. Les autres avantages de la méthode du gel soluble sont les suivants : processus facile à manipuler, méthode de synthèse à basse température, peu coûteuse, simplicité, hautement active, économie d'énergie, absence de vide, stœchiométrie précise, inorganique homogène et faible teneur en impuretés.

I.1.3.2. Technique de co-précipitation

L'une des méthodes les plus courantes pour la préparation de nanoparticules de ferrite de bismuth multiferroïque est la méthode de précipitation. La stratégie de co-précipitation est également fondamentale pour l'élaboration de mélanges de type pérovskite donnant un rendement élevé. Elle donne des particules d'une taille de grain énorme et d'une faible homogénéité.

Pour améliorer l'homogénéité, un processus chimique humide a été créé dans lequel un arrangement fluide de sels métalliques a été précipité avec une base solide, et l'hydroxyde résultant a été oxydé en faisant barboter de l'air à travers la suspension pour donner un élément de ferrite homogène à grain fin. Quelques chercheurs travaillent sur les propriétés et la nature des poudres de ferrite de bismuth obtenues par co-précipitation, en se basant sur des conditions d'essai.

Dans cette méthode, pour obtenir un précipité, un mélange de nitrate de bismuth et de nitrate de fer est dissous dans un rapport molaire approprié dans de l'acide nitrique dilué, comme le montre *la figure 7*. En ajoutant une base goutte à goutte dans la solution, nous pouvons obtenir la précipitation des poudres métalliques et pour éliminer les impuretés de la poudre co-précipitée, elle est lavée 5 à 6 fois avec de l'eau distillée. Ensuite, nous utilisons la méthode de la centrifugeuse pour la séparer de la solution mère. Les précipités obtenus sont ensuite mis au four pour sécher et le frittage permet d'obtenir le produit final de BFO. Le précipité s'agglomère, ce qui constitue l'un des principaux inconvénients de cette méthode. Nous avons constaté que lorsque la teneur en bismuth de l'échantillon augmente, la taille des grains de l'échantillon augmente également. La limite de la région des grains diminue à mesure que la taille des grains augmente. Le plus grand inconvénient de cette méthode est que la taille et la distribution des particules ne sont pas contrôlables [21].

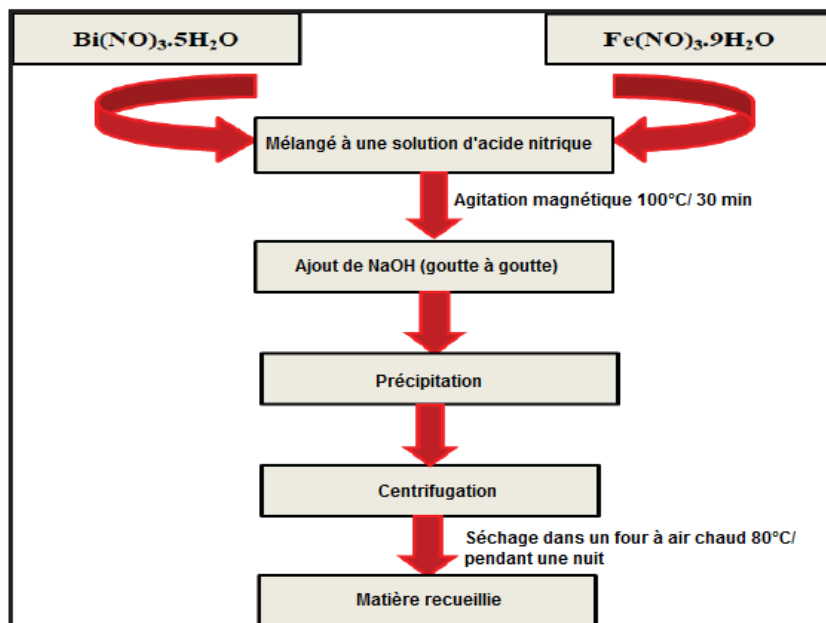


Figure I.7 : Technique de co-précipitation pour synthétiser la ferrite de bismuth.

La méthode de co-précipitation permet de fabriquer des céramiques BFO pures à haute densité et haute résistivité. Les principaux avantages de la méthode de co-précipitation sont qu'il s'agit d'une méthode très simple et peu coûteuse qui nécessite une température beaucoup plus basse que les autres méthodes du processus de synthèse. La température joue un rôle important dans cette méthode. En utilisant la formule de Scherrer, Yang et al ont décrit qu'à une température de 450°C , le diamètre moyen des grains de poudre était de $51,5\text{nm}$ et qu'avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 600°C , la taille des grains atteignait $116,5\text{nm}$.

I.1.3.3. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale des nanoparticules est une technique simple qui permet de synthétiser des nanoparticules en faisant réagir une solution chimique de précurseurs dans une chambre chauffée hermétiquement au-dessus de la pression ambiante. Cette méthode permet de synthétiser n'importe quel nanomatériau ferrique complexe. La distribution de la taille, la forme et la cristallinité du produit final peuvent être facilement contrôlées par l'ajustement de paramètres tels que le type de surfactant, la température, la pression et le type de solvant utilisé.

Le BFO a été fabriqué dans 40 ml à partir d'un mélange équimolaire de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Le mélange a été dispersé par ultrasons pendant 15 minutes, et le contenu a été transféré dans un autoclave en téflon scellé et l'ensemble a été placé dans

un four à micro-ondes fonctionnant à la fréquence de 2,45 GHz et à une puissance de 300 W (variable). Le traitement hydrothermique a été effectué à la même température en variant les temps d'immersion. À une température de 180°C, les réactions ont été effectuées pendant 5,30 min et 1 h. *Biasotto et. al.* [22] ont synthétisé des nanostructures de ferrite de bismuth en utilisant une nouvelle méthode de synthèse hydrothermale. Des quantités appropriées de nitrates de fer et de bismuth ont été prises et de l'hydroxyde de sodium 2 M a été pris pour la réaction en autoclave avec 30 ml de H₂O. La solution préparée a été maintenue dans un récipient hydrothermal avec un revêtement en téflon dans un four à moufle à 200°C pendant 12 heures. Les poudres obtenues ont été utilisées pour une caractérisation plus poussée [23].

I.1.3.4. Technique de l'état solide

Pour la préparation de matériaux multiferroïques à base de ferrite de bismuth, le procédé à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées.

Dans des conditions normales et à température ambiante, les solides ne réagissent pas complètement entre eux. Pour que la réaction entre ces matériaux solides soit correcte, un traitement à haute température est nécessaire. La vitesse de réaction à l'état solide dépend de facteurs tels que la surface, les propriétés structurales et les conditions de réactivité. Dans le cas de la méthode à l'état solide, les précurseurs tels que le nitrate de bismuth et le nitrate de fer ont été pesés dans la quantité requise. Un mortier et un pilon en agate sont utilisés pour mélanger correctement ces réactifs. De l'acétone ou de l'alcool est ajouté pour obtenir un mélange homogène. Ce mélange forme une pâte. Après 10 à 15 minutes de mélange continu, ce liquide s'évapore. Pour obtenir une poudre fine, le même processus doit être répété 10 à 15 fois. La poudre est ensuite calcinée à différentes températures. Nous obtenons alors le résultat souhaité, comme le montre *la figure I.8*.

Les principaux avantages de la méthode de l'état solide sont le faible coût, la facilité de traitement et l'absence de pollution organique. L'inconvénient de cette méthode est qu'au cours de la synthèse, cette approche présente certains changements qui entraînent la présence d'impuretés à court terme dans le produit final.

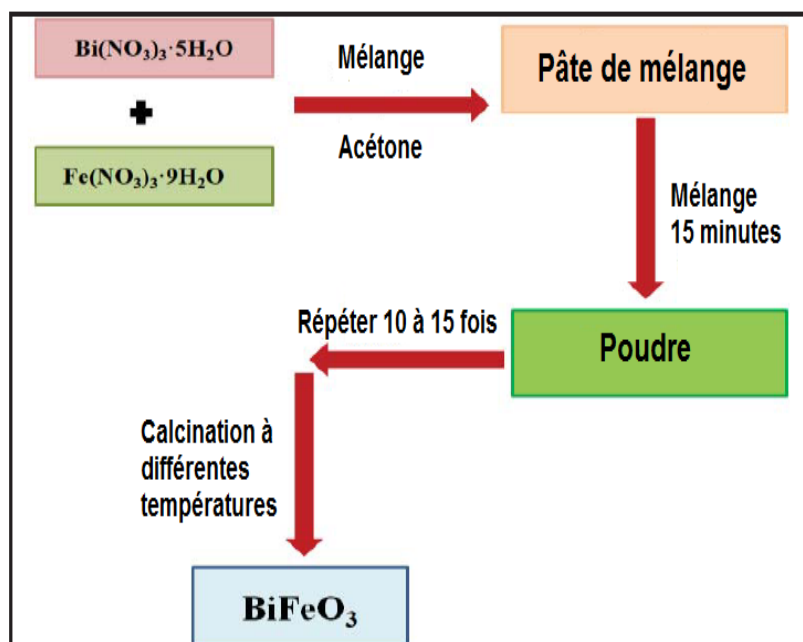


Figure I.8 : Technique de réaction à l'état solide pour synthétiser la ferrite de bismuth.

I.2. Procédés d'oxydation avancée

Durant ces dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires, étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de dépollution des eaux ont alors été développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les POA sont basés sur la formation in situ et l'utilisation des espèces radicalaires très oxydantes et non sélectives.

Les radicaux libres dans les POA peuvent être produits par des processus non photochimiques et photochimiques. Les processus d'oxydation non photochimiques comprennent l'oxydation par l'ozone [15], le processus traditionnel de Fenton [16], l'oxydation par le dioxyde de chlore [17], l'oxydation électrochimique [18], l'oxydation par l'air humide, l'oxydation par l'eau supercritique [19], et l'oxydation par ultrasons [20]. Les procédés d'oxydation photochimique comprennent l'UV/O₃ [21], l'UV/H₂O₂ [22], l'UV/TiO₂ [23] et le procédé photo-Fenton [24]. Cependant, ces dernières années, de nombreuses études ont suggéré que les POA peuvent également générer des radicaux sulfates (SO₄^{•-}) en plus des radicaux hydroxyle (HO[•]).

Les mécanismes typiques de réaction entre HO[•] et les polluants organiques sont :

i) l'abstraction de l'atome d'hydrogène de la molécule organique par HO[•] et la

formation subséquente de H_2O et du radical organique correspondant ; *ii*) l'addition de HO^\bullet aux polluants organiques ; *iii*) le transfert d'électrons des polluants organiques à HO^\bullet . Le mécanisme typique d'attaque des polluants par le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est dû à la paire d'électrons célibataire. Il possède une grande capacité d'oxydation et de minéralisation des polluants. La voie de réaction est similaire à celle du HO^\bullet .

Les POA sont utilisés dans le traitement des polluants organiques, en particulier les composés non biodégradables tels que les colorants organiques, les antibiotiques, les pesticides, les lixiviats de décharge, etc. Les POA présentent l'avantage d'une grande efficacité de dégradation, d'une non-sélectivité et d'un faible coût. Elles ont été utilisées comme technologies de prétraitement pour améliorer la biodégradabilité des polluants et sont également associées à l'élimination des polluants.

I.2.1. Procédés d'oxydations avancées basés sur les radicaux sulfates

Classiquement, les procédés d'oxydation avancée (POA) comprennent la génération in situ de radicaux hydroxyle HO^\bullet pour la dégradation des polluants organiques dans les eaux polluées. Actuellement, Les POA basées sur l'anion radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leur réactivité élevée avec les contaminants organiques et de leur grande sélectivité dans des matrices environnementales complexes.

De manière générale, les processus d'oxydation avancée des radicaux sulfates (POA-RS) présentent les avantages suivants : *(i)* potentiel redox du $\text{SO}_4^{\bullet-}$ plus élevé ($E^\circ = 2,5-3,1\text{V}$ vs. NHE) que celui de HO^\bullet ($E^\circ = 1,8-2,7\text{V}$ vs. NHE) ; *(ii)* conditions de pH réactionnel plus modérées de (2,0-8,0) [24] ; *(iii)* demi-vie plus longue ($t_{1/2} = 30-40 \mu\text{s}$) [24] ; *(iv)* capacité d'oxydation plus élevée dans les solutions tampons de carbonate et de phosphate [25]. Par conséquent, les POA-RS sont considérées comme les processus d'oxydation avancés les plus prometteurs pour le traitement de l'eau et des eaux usées.

I.2.2. Génération de radicaux sulfates par peroxymonosulfate

L'utilisation d'oxydants chimiques est une méthode conventionnelle pour générer des radicaux libres. Ces oxydants sont l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le persulfate, qui ne peuvent pas être efficaces pour la dégradation des polluants persistants lorsqu'ils sont utilisés seuls. Ils doivent donc être activés pour générer des

radicaux libres afin de dégrader les contaminants toxiques et réfractaires. Le *tableau I.1* présente le potentiel redox des oxydants chimiques courants [26].

Tableau I.1 : Potentiel d'oxydation des oxydants couramment utilisés [26].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V)
Fluor (F)	3,0
Radical hydroxyl (HO•)	2,8
Radical sulfate (SO ₄ • ⁻)	2,5-3,1
Ozone (O ₃)	2,1
Persulfate (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,1
Peroxymonosulfate (HSO ₅ ⁻)	1,82
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,8
Permanganate (MnO ₄)	1,68
Dioxyde de chlore (ClO ₂)	1,5
Chlore (Cl ₂)	1,4

Au cours de la dernière décennie, un nouvel oxydant chimique a été introduit par *Anipsitakis et Dionysiou* [27] pour la dégradation des contaminants organiques. Cet oxydant inorganique est l'anion peroxymonosulfate (HSO₅⁻) qui a été principalement utilisé dans la synthèse de produits chimiques organiques [28].

I.2.2.1. Propriétés de peroxymonosulfate (PMS)

L'anion peroxymonosulfate est dérivé de l'acide de Caro ou acide peroxysulfurique (H₂SO₅) qui a été décrit pour la première fois par Heinrich Caro [29]. L'acide de Caro est un acide très réactif et puissant qui se dissocie rapidement dans l'eau à des niveaux de pH neutres. Auparavant, l'acide de Caro n'avait pas été synthétisé avec succès sous forme de mono-sels stables. Le sel de potassium du peroxymonosulfate est stable sous forme de sel triple (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄) (**Figure I.9**) [30].

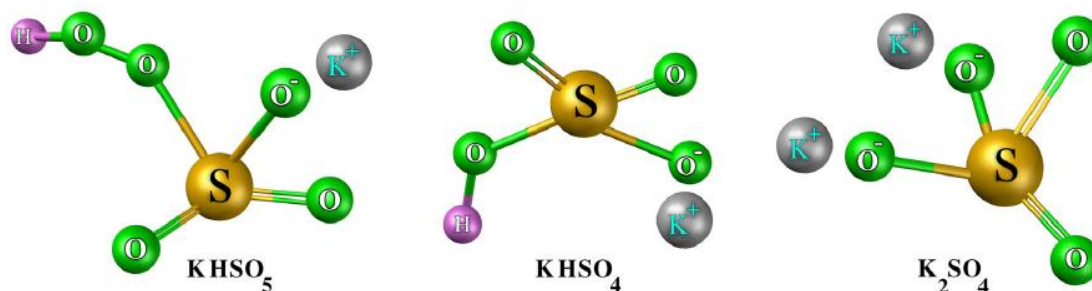


Figure I.9 : La structure moléculaire du sel d'oxone [30].

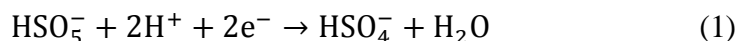
Ce sel est commercialisé par Evonik et DuPont sous les noms commerciaux de Carcoat et Oxone respectivement. L'oxone est un solide cristallin blanc, très stable, non toxique, facilement soluble dans l'eau (>250 g/L à 20°C) [31].

L'ion peroxymonosulfate (PMS) est un dérivé du peroxyde d'hydrogène dans lequel un atome H est remplacé par un groupe SO_3^- [32]. La distance de la liaison O-O dans le peroxymonosulfate est de 1,460 Å [33]. Certaines caractéristiques spécifiques du PMS sont présentées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2 : Caractéristiques du PMS [34]

Ions peroxymonosulfate (PMS)	Propriétés
Structure	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{S} - \text{O} - \text{O} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Masse molaire	113,0699 g/mol
Numéro CAS	10058-23-8
Solubilité dans l'eau	(>250 g/L à 20°C (basé sur Oxone))
Formule chimique	HSO_5^-
Autres noms	Carcoat, monopersulfate, Oxone, Curex

Le PMS est un oxydant non symétrique dont le potentiel redox est de 1,82V selon *l'équation 1*. Il peut oxyder partiellement certains composés organiques.



Bien que le PMS soit thermodynamiquement un oxydant puissant, sa réaction directe avec la majorité des polluants est trop lente, de sorte qu'une activation est nécessaire. Le PMS peut ajuster automatiquement le pH de la solution en produisant des protons. Une fois activé, le radical sulfate est généré et joue un rôle important dans la dégradation des polluants. En outre, le radical hydroxyle est un autre produit précieux de l'activation du PMS.

I.2.2.2. Méthodes d'activation du PMS

L'activation des PMS se fait principalement par traitement thermique, rayonnement UV, utilisation de réactions alcalines et des ions métalliques (*Figure I.10*). Il existe une grande variation entre les radicaux sulfates produits par les différentes approches d'activation du PMS, en termes de mécanismes d'activation, de voies et de potentiel d'oxydoréduction (*Tableau I.3*).

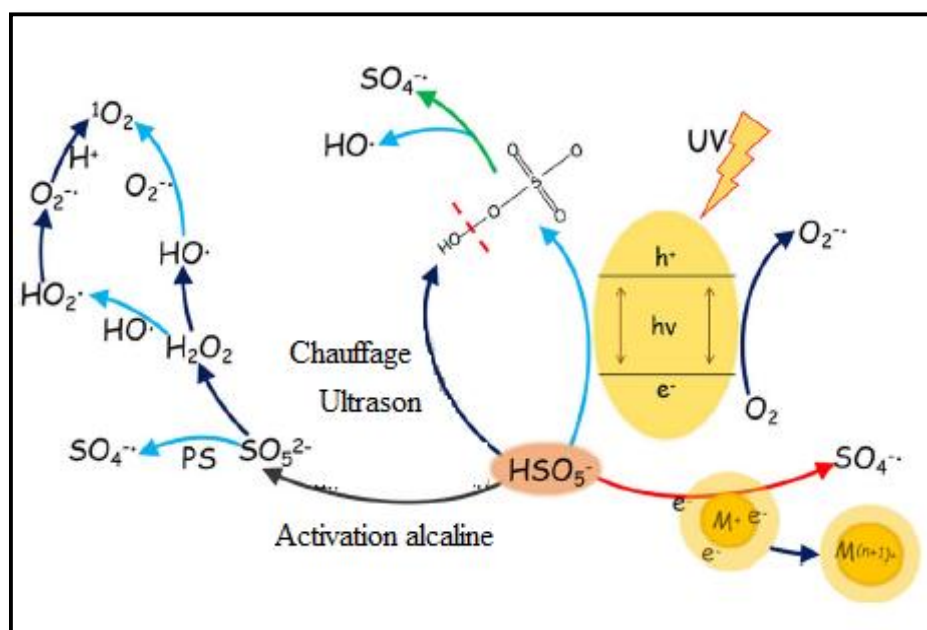


Figure I.10 : Génération de radicaux sulfates par activation du peroxymonosulfate dans différentes réactions [39].

Tableau I.3 : Résumé des différentes approches d'activation du peroxymonosulfate.

Méthodes d'activation		Principale réaction pour la production de radicaux sulfates	Mécanisme	Réf
Activation physique	Chauffage	$\text{HSO}_5^- + \text{Chaleur} \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{HO}\cdot$	Fission de la liaison O-O	[36]
	UV	$\text{HSO}_5^- + h\nu \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{HO}\cdot$	Fission de la liaison O-O	[25]
	Ultrason		Fission de la liaison O-O Hydrolyse des molécules d'eau	[37]
Activation chimique	Activation alcaline	$\text{HSO}_5^- \rightarrow \text{SO}_5^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HSO}_5^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{SO}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}\cdot$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$ $\text{HSO}_5^{2-} + \text{SO}_5^{2-} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^- + 1\text{O}_2$	Hydrolyse du PMS en peroxyde d'hydrogène	[38]
	Ions des métaux de transition	$\text{HSO}_5^- + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{n+1} + \text{HO}\cdot + \text{SO}_4^-$	Transfert d'un électron	[39]

I.2.3. Activation du peroxymonosulfate par les nanomatériaux

Dans le système d'activation hétérogène des PMS, la surface du catalyseur joue un rôle clé puisque la réaction catalytique se produit à la surface. Par conséquent, les nanomatériaux ont été le choix préféré pour l'activation des PMS en tant que catalyseurs hétérogènes en raison de leur grande surface spécifique, de leur énergie de surface élevée et de leur réactivité [40].

Les nanomatériaux ont démontré une meilleure activité hétérogène que les matériaux à micro-échelle. En général, les nanomatériaux utilisés pour l'activation des PMS/PS peuvent être divisés en trois groupes : les nanocatalyseurs à base de métaux de

transition, les nanomatériaux de carbone et les nanocomposites. Le mécanisme d'activation hétérogène du PMS par des nanocatalyseurs à base de métaux et des nanomatériaux de carbone est présenté schématiquement dans *la figure I.11*.

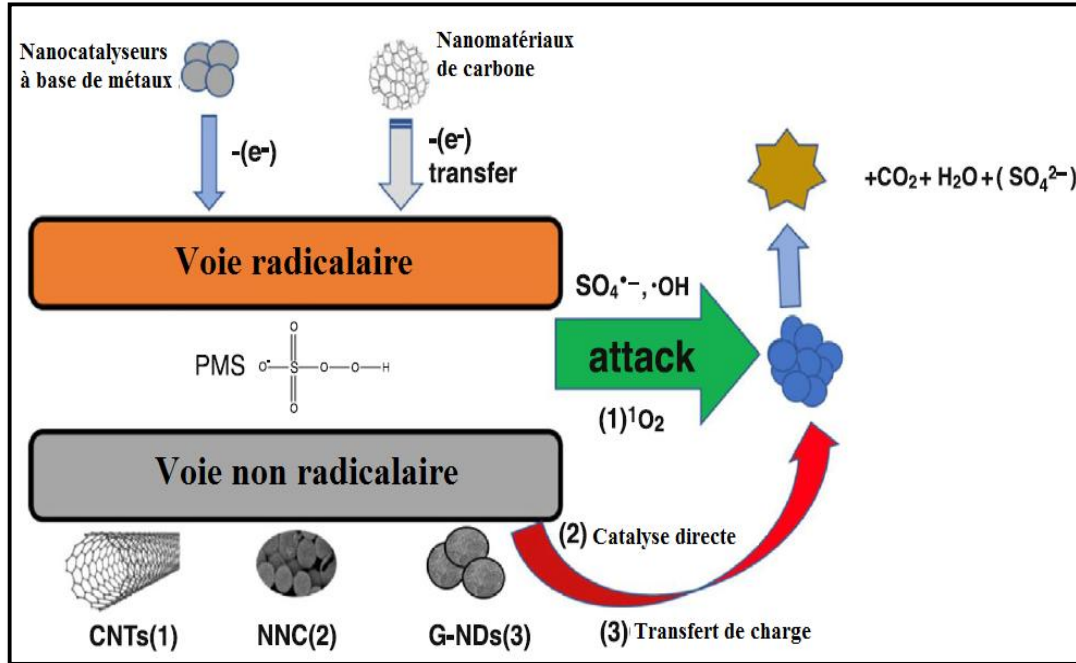


Figure I.11 : Schéma de l'activation hétérogène du PMS

CHAPITRE II

Méthode Analytiques

et

Protocoles Expérimentaux

Chapitre II : Méthode Analytiques et protocoles Expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisés au cours de ce travail.

II.1. Substrat et réactives

Les différents réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ces études ont tous une haute pureté. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable. Les expériences menées dans le cadre de ce travail, dans diverses conditions (synthèse ou oxydation) ont nécessité les réactifs de qualités analytiques suivantes :

- Métronidazole 99%
- Nitrate de bismuth pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99 %
- Nitrate de fer(III) nanohydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Biochem, 99%
- Oxone, Sigma Aldrich, 99%.
- Acide nitrique (HNO_3), Sigma Aldrich, 65%.
- Acide perchlorique (HClO_4), Merck, 60%.
- Hydroxyde de sodium (NaOH), Prolabo, > 97 %.
- Tertiobutanol, Prolabo, 99%
- Acétonitrile grade HPLC, VWR Prolabo

II.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisés à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire équipé d'une électrode de verre combinée. Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7 et 10.

II.2.1. Solution mère du métronidazole MTZ (10^{-3}M)

0,0172 g du métronidazole a été diluée à 100 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation pendant une nuit a été maintenue pour obtenir la concentration voulue du MTZ.

II.2.2. Solution du peroxymonosulfate PMS (10^{-1}M)

3,0738 de l'oxone a été diluée dans 100 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

II.2.3. Solution du peroxyde d'hydrogène (1 M)

0,097 ml du peroxyde d'hydrogène a été diluée dans 100 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue. Après préparation, la solution est conservée au réfrigérateur, une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

II.3. Synthèse des nanoparticules du BiFeO₃

La synthèse de BFO a été réalisée conformément aux travaux de *Thomas Cadenbach et.al.* Les nanoparticules de BFO ont été synthétisées par une méthode de co-précipitation facile.

Dans une expérience typique, 1,00 g (2,06 mmol) de Bi(NO₃)₃·5H₂O et 0,81 g (2,00 mmol) de Fe(NO₃)₃·9H₂O (à un rapport molaire de 1,03:1) ont été dissous dans 30 ml de HNO₃ 1 N à température ambiante. Une solution 1M de NH₄OH a été ajoutée goutte à goutte à la solution de nitrate de métal sous agitation vigoureuse jusqu'à ce qu'un pH final de 9,4 soit atteint. Le mélange réactionnel a ensuite été très rapidement transféré dans des tubes de centrifugation et sédimenté par centrifugation. Le précipité a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. La poudre obtenue a été séchée dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Le précipité séché a été finement broyé à l'aide d'un pilon et d'un mortier et calciné à 550 °C pendant 2 h.

II.4. Caractérisation des nanoparticules du BiFeO₃

Les nanoparticules du BiFeO₃ ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectrophotométrie ultraviolet-visible en réflectance diffuse (UV-Vis/DRS).

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'identification des composés cristallins présents dans une poudre. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffraction des rayons X lorsqu'ils passent au travers d'un échantillon. Le vecteur électrique de du rayonnement interagit avec les électrons de l'échantillon ce qui diffuse le rayon. Quand un rayon X est envoyé sur un cristal à un angle θ donné, une partie du faisceau est diffusé et une partie passe au travers. Ce phénomène se passe à chaque fois que le

faisceau traverse une couche du cristal. Les interférences constructives et destructives entre les diffusions de chaque couche cristalline créent un patron de diffraction propre à la nature du cristal. Pour qu'il y ait diffraction, l'espace entre les couches doit être de la même longueur que la longueur d'onde du faisceau incident et les centres de diffusion doivent être distribués de façon très ordonnée. La loi de Bragg donne la condition pour qu'il y ait interférence constructive à un angle θ :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{II.1})$$

Où n est un nombre entier et d la distance entre les plans cristallins. À cet angle, on verra une réflexion du rayon et le détecteur de l'appareil enregistrera un signal plus ou moins intense. Dans une expérience de diffraction, l'identification d'une espèce à partir de son patron de diffraction est basée sur la position des raies (en termes de 2θ) et de leurs intensités.

II.5. Méthodes Analytiques

II.5.1. Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)

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

Afin de suivre la cinétique de disparition de notre polluant (Métronicidazole) nous avons

employé la chromatographie liquide haute performance (CLHP). Le Métronicidazole (MTZ) a été dosé à l'aide d'un système d'analyse chromatographique (CLHP) Shimadzu LC-20C (*Figure II.1*), système fonctionnant en mode d'éluion isocratique équipée : d'une colonne Supelco HC-C18 (5 μm , 250 mm x 4,6 mm) et d'un détecteur UV-Visible. Le système est contrôlé par le logiciel « LabSolution » pour la sauvegarde

et le traitement des chromatogrammes. L'éluant utilisé pour l'analyse du MTZ est un mélange d'eau et d'acétonitrile dont les pourcentages étaient ajustés à 80/20 % (v/v) respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics. La longueur

d'onde de détection est fixée à 320 nm et le débit de 1 mL.min⁻¹.

Nous établissons la droite d'étalonnage du MTZ par leur dissolution dans l'eau ultra pure. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère, d'une concentration de 1 mM et à partir de cette concentration nous préparons par dilution une série de solutions de concentrations bien déterminées (0,025 ; 0,050 ; 0,075 et 0,100 mM). Ces dernières seront par la suite analysées par CLHP. Le coefficient de corrélation (r^2) obtenu est égal à 0,999.



Figure II.1 : Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC 20.

II.5.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type «Agilent» informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres a été utilisé. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. (*Figure II.2*).



Figure II.2 : Spectrophotomètre UV-Visible Agilent.

II.6. Protocole expérimental

Au cours de ce travail, le MTZ a été choisi comme représentant de la famille d'antibiotiques.

Une solution de métronidazole (MTZ) de 0,05mM est préparée par dilution de la solution mère de 10^{-3} M dans une fiole de jaugée. Après on ajout la quantité nécessaire de BFO à la solution. Avant d'ajouter le peroxymonosulfate (PMS) on laisse en contact la solution de MTZ et les particules de BFO, un temps suffisant pour ne plus constater de variations de concentrations liées à l'adsorption. Cette phase d'adsorption dure 30 minutes. Après l'ajout de catalyseur des prélèvements réguliers sont effectués pour suivre la conversion du MTZ par analyse chromatographique (CLHP).

Au cours de cette étude, nous avons évalué l'influence de différents facteurs sur le processus afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu.

Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- La concentration initiale de l'oxydant PMS
- La concentration initiale du polluant,
- La dose du catalyseur,
- Le pH initial du mélange.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation de la ferrite de bismuth BiFeO_3

La ferrite de bismuth BiFeO_3 utilisée dans notre travail a été synthétisée au niveau de laboratoire pédagogique à l'université 20 Aout 1955-Skikda selon la méthode décrite par *Thomas Cadenbach et.al.* [41] (cf. Méthode Analytiques et protocoles expérimentaux Chapitre II). Le produit obtenu est une poudre brillante de couleur marron (**Figure III.1**).



Figure III.1. Nanoparticules de BFO.

La seconde étape a concerné son analyse par différentes techniques afin d'avoir une perception de ses propriétés.

III.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges surviennent à la suite d'interactions de BFO avec un rayonnement électromagnétique (photons). Ces interactions impliquent une excitation des niveaux vibrationnels et rotationnels d'une molécule, entraînant ainsi des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule même.

La *figure III.2* représente le spectre infrarouge de la ferrite de bismuth BFO. Le spectre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été enregistré en réflectance dans une fenêtre spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} . D'après le spectre FTIR deux pics d'absorption à 491 et 428 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'étirement et de déformation du Fe-O des groupes FeO_6 octaédriques respectivement, et impliquent la formation de la phase BiFeO_3 [49]. Un autre pic

de Fe-O à 830 cm^{-1} peut être attribué à la formation d'une phase BFO hautement cristalline [50]. La vibration d'étirement des ions NO_3^- est observée à 1380 cm^{-1} [51].

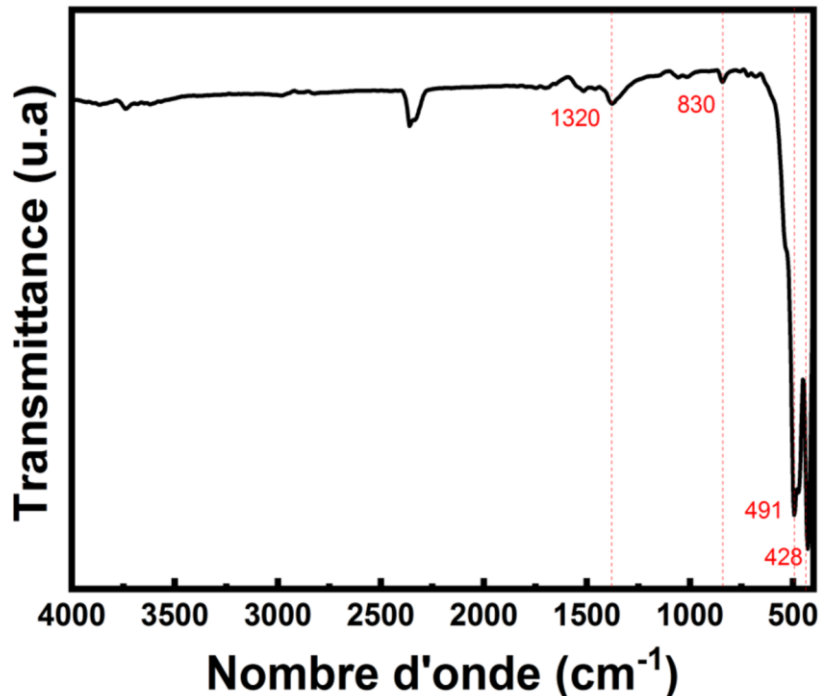


Figure III.2 : Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de BFO.

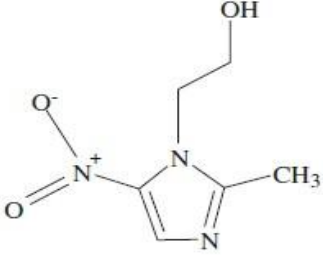
III.2. Caractérisation du polluant en solution aqueuse

III.2.1. Propriétés physico-chimiques de Métronidazole (MTZ)

Le métronidazole (2 méthyle-5-nitromidazole-1-éthanol), est un antibiotique utilisé dans le traitement des infections causées par une large gamme de bactéries anaérobies, de protozoaires et de bactérioides, y compris la trichomonas, l'amibiase, la vaginose et la gingivite [52]. D'apparence poudre blanche avec une solubilité dans l'eau de $9,5\text{ g/L}$ [53]. Le MTZ a pour formule chimique de $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ et masse moléculaire $171,2\text{ g/mol}$. Le *tableau III.1* présente la structure et les propriétés physico-chimiques du MTZ dans cette étude.

Tableau III.1 : Les propriétés physico-chimiques de Métronidazole (MTZ)

Nom	Métronidazole

Structure	
Classe	antibiotique
Masse Molaire	171,20 g/mole
solubilité	9,50 g/l à 20 °C
pKa	2,55
Point fusion	(159-163)°C
K _H	5,92.10 ⁷ mol.dm ⁻³ .atm
V _P	4,07.10 ⁻⁷ Pa

III.2.2. Propriétés spectrales du Métronidazole en solution aqueuse

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de MTZ à pH libre (pH = 5,6) et en milieu dilué (0,10mM) montre qu'il est constitué d'une forte bande d'absorption dont le maximum est situé à 320 nm correspond au chromophore nitro (**Figure III.3**).

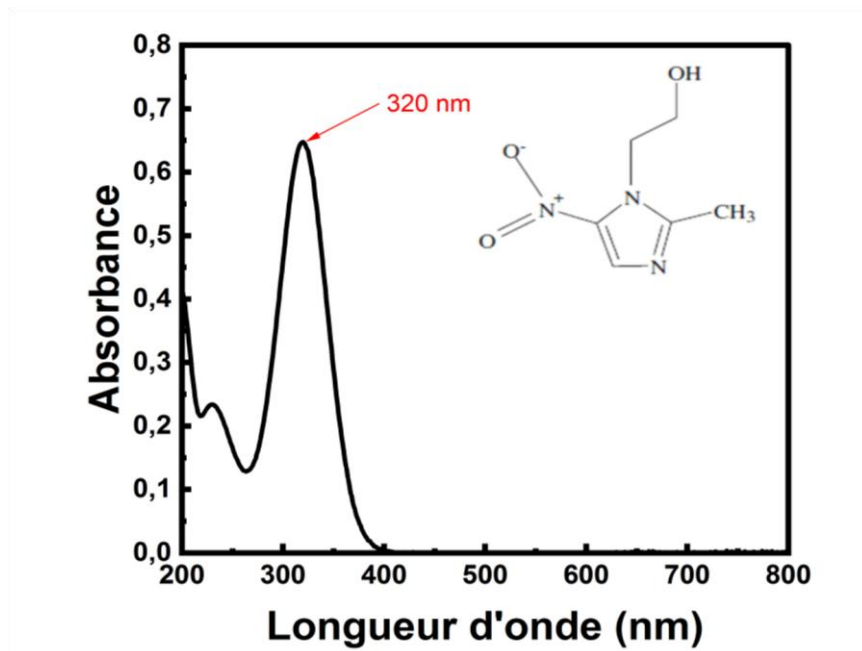


Figure III.3 : Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de MTZ (0,10mM ; pH = 5,6).

Pour vérifier l'influence de la concentration du MTZ sur la linéarité de l'absorbance comme le stipule la loi de Beer-Lambert, nous avons fait varier sa concentration de

0,01 à 0,10 mM à partir d'une solution mère 1 mM par dilutions jusqu'aux concentrations désirées. Comme le montre la *figure III.4*, l'allure du spectre UV-Visible reste la même avec une intensité qui augmente avec l'accroissement de la concentration de MTZ.

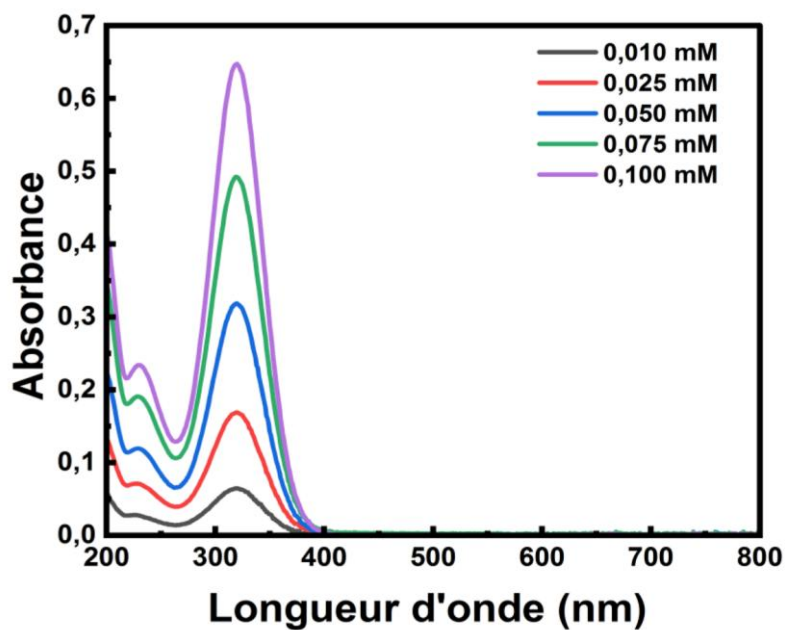


Figure III.4 : Spectres UV-Visible de MTZ en solution aqueuse à différentes concentrations.

Conclusion Générale

A partir des spectres de la *figure III.4*, nous avons reporté l'absorbance à 320 nm en fonction de la concentration de MTZ. Sur l'intervalle des concentrations étudiées une bonne linéarité est obtenue avec un coefficient d'absorption molaire ϵ égal à $6483,59 \pm 200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ comme le montre la *figure III.5*.

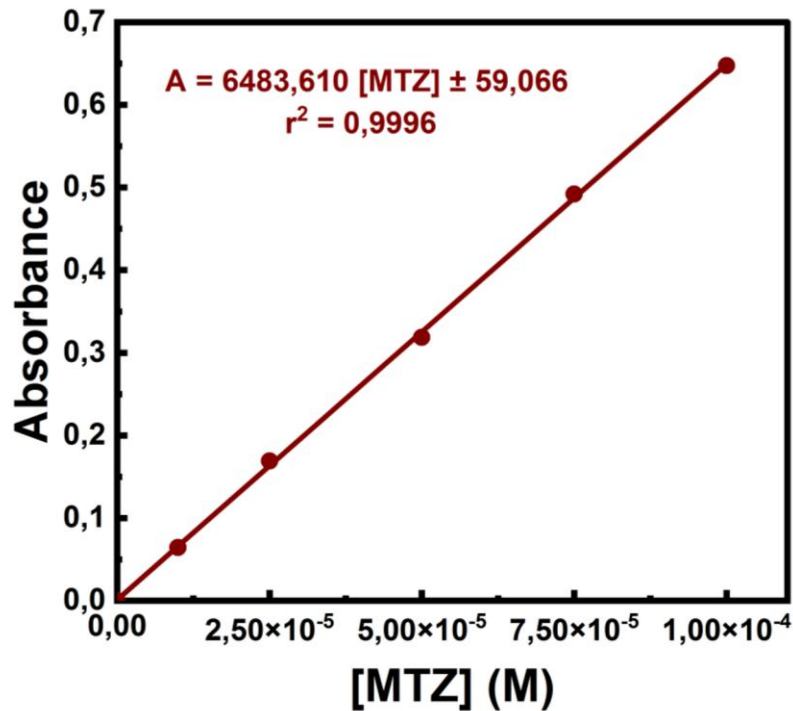


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de MTZ obtenue par spectrophotométrie UV-Visible.

III.2.3. Effet du pH sur le Métronidazole

Le pH influe sur le comportement du Métronidazole, principalement à $\text{pH} > 2,5$ où l'on a observé un effet bathochrome et hyperchrome (*Figure III.6*).

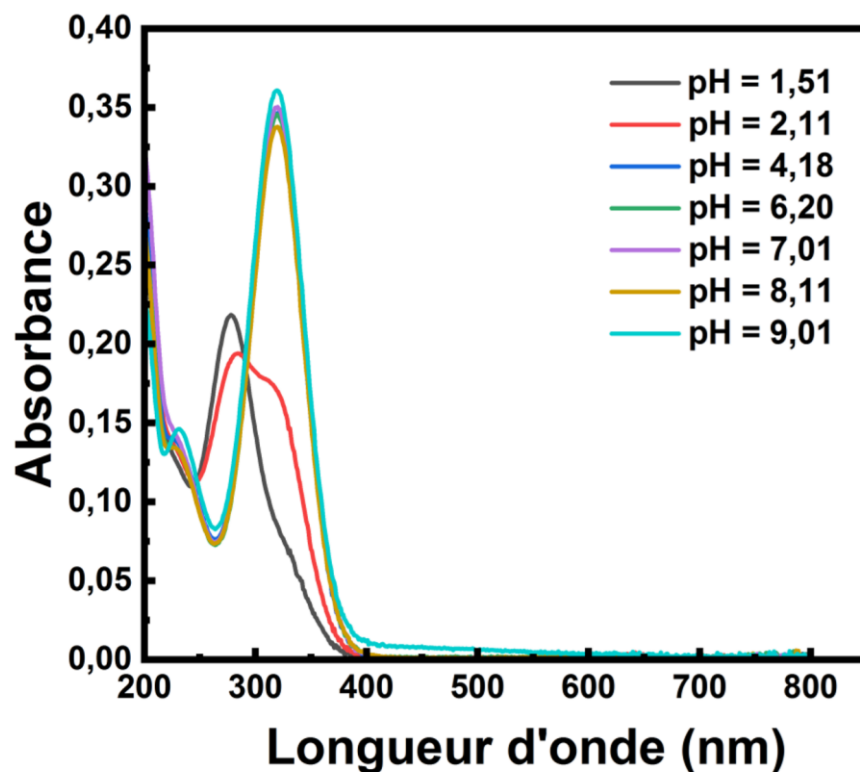


Figure III.6 : Spectre UV-visible d'une solution de MTZ (0.05 mM) à différents pH.

III.2.4. Stabilité du Métronidazole (MTZ)

Nous avons suivi par spectrophotomètre UV-Visible l'évolution d'une solution aqueuse contenant du MTZ (0,05 mM) à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine. Les résultats obtenus montrent que MTZ est stable en solution aqueuse durant cette période.

III.2.5. Caractérisation chromatographique du Métronidazole

L'analyse des substrats par chromatographie liquide a été réalisée en fixant des conditions d'élutions propre à notre substrat. L'éluant utilisé est un mélange Eau/Acétonitrile (v/v 90/10), le débit est de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, la longueur d'onde de détection est de 320 nm. Sur le chromatogramme de la **figure III.7**, le MTZ bien intégré sort sous forme d'un seul pic à un temps de rétention de 9,50 minutes.

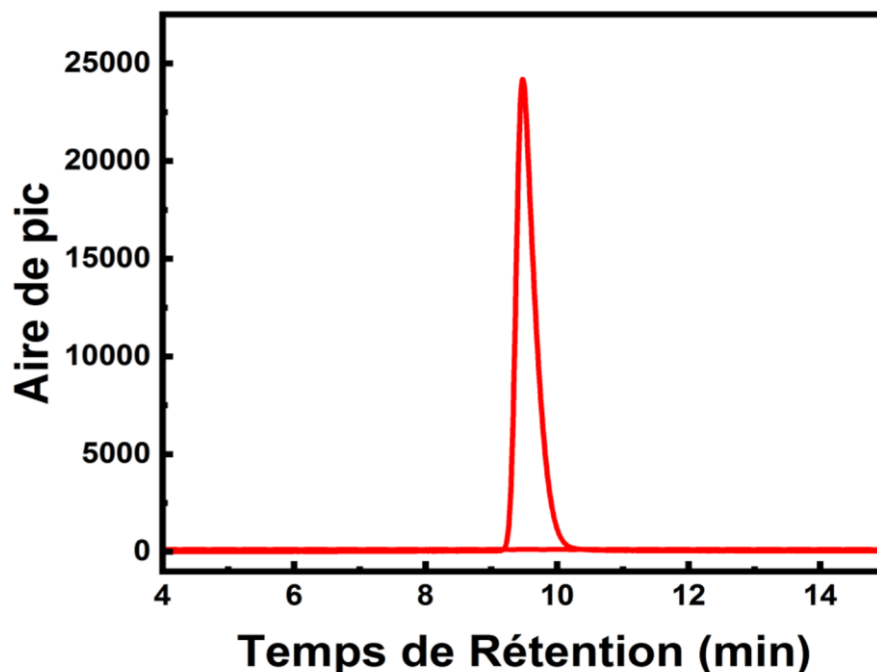


Figure III.7 : Chromatogramme d'une solution de 0.05 mM (à pH libre et à température ambiante, λ de détection = 320 nm, débit 1 mL.min⁻¹) Conditions

d'éluion : Eau/ACN (v/v : 90/10).

III.3. Dégradation du Métronidazole par le système BFO/PMS

Les expériences de dégradation du MTZ ont été menées dans un bécher en verre de 100 ml sous agitation continue à température ambiante (25 °C). Aux intervalles de temps prédéterminés (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 min), 1 mL d'échantillon a été prélevé et mélangé à 0,5 mL d'éthanol pour inhiber la réaction. Après filtration de la solution à l'aide d'un filtre de 0,45 μ m, la concentration en MTZ résiduel a été analysée par chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Comme le montre la **figure III.8**, une dégradation négligeable du MTZ a été observée dans les deux systèmes unaires (c'est-à-dire PMS, BFO seul; l'adsorption du MTZ sur la surface du BFO était d'environ 20 %), tandis que 100 % du MTZ (0,05 mM) a été dégradé au bout 120 min par le système BFO/PMS avec une constante de vitesse ($k_{app} = 0,0145 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,998$) selon le modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

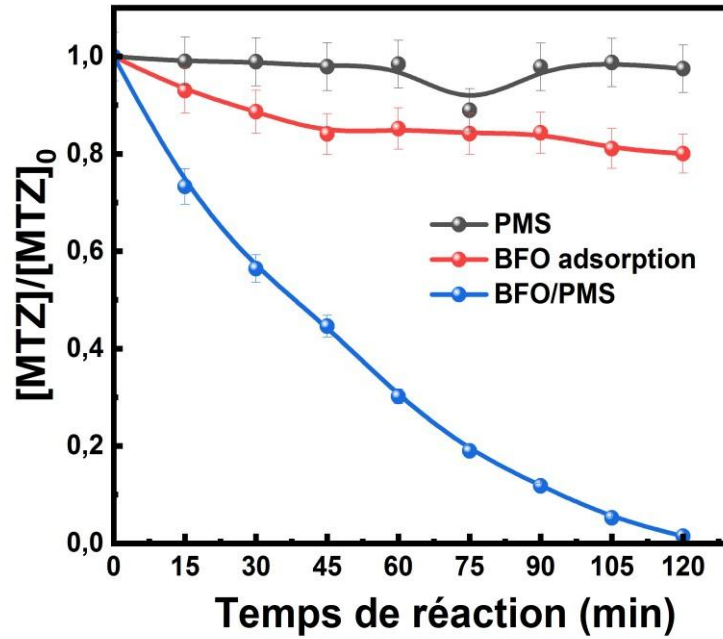
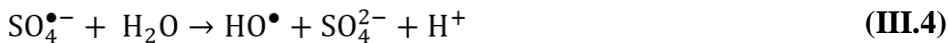
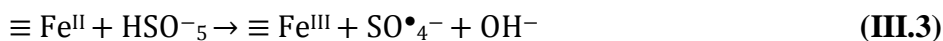
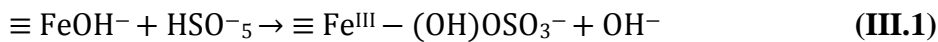
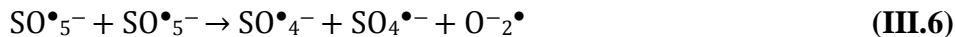


Figure III.8 : Cinétiques de dégradation du MTZ dans le mélange BFO-PMS/MTZ (1g/L ; 5 mM, 0,05 mM), pH = 3,7.

Cette élimination totale de MTZ par le système BFO/PMS est due à la formation des espèces radicalaires très réactives (HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$) générées lors de l'activation hétérogène du PMS par les nanoparticules de la ferrite de bismuth. Cette activation se déroule selon les séquences représentées par les réactions (III.1-III.6).

Tout d'abord, un complexe entre $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}$ et HSO_5^- a été formé (*Réaction III.1*), où $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}$ représentent les sites Fe^{III} sur la surface du BFO. Un transfert de charge entre le Fe^{III} et HSO_5^- , conduisant à la génération de $\equiv \text{Fe}^{\text{II}}$ et de $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (*Réaction III.2*). Le $\equiv \text{Fe}^{\text{II}}$ généré a activé le HSO_5^- pour produire du $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et du $\equiv \text{Fe}^{\text{III}}$ (*Réaction III.3*). Le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ peut réagir avec H_2O ou OH^- pour produire HO^\bullet (*Réactions III.4-III.5*). La combinaison de $\text{SO}_5^{\bullet-}$ peut également générer du $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (*Réaction III.6*).





Afin d'optimiser le procédé de la dégradation du MTZ par le système BFO/PMS, nous avons examiné l'influence de certains paramètres à savoir : la dose de BFO, la concentration initiale du PMS ainsi que celle du substrat, et le pH initial de la solution.

III.3.1. Influence de la concentration en PMS sur la dégradation du MTZ

Des expériences ont été menées pour étudier l'effet de la concentration en PMS sur la dégradation du MTZ (0,05 mM) en solution aqueuse. La dégradation du MTZ a été suivie à différentes concentrations initiales en PMS allant de 01,00 à 10,00mM. A travers les résultats illustrés sur la *figure III.9*, montrent que lorsque la concentration de PMS varie de 0,00 à 5,00 mM, une augmentation significative du taux de dégradation de 19,8% à 98,53% a été obtenue pour la dégradation de la MTZ par le système

BFO/PMS, ce qui pourrait être attribué à l'augmentation de la production des espèces réactifs d'oxygène ERO ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, HO^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$) décrit par les *réactions (III.2-III.6)*.

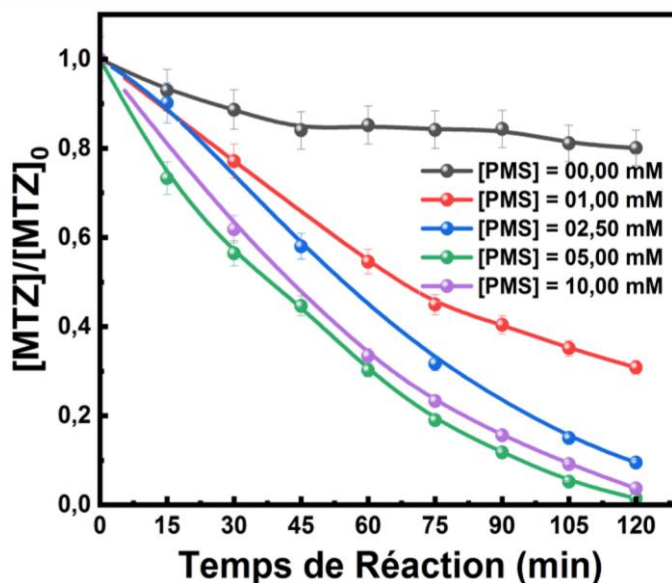


Figure III.9 : Disparition du MTZ dans le mélange PMS-BFO/MTZ en fonction de la concentration initiale du PMS ($[\text{BFO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{MTZ}] = 0,05\text{mM}$; $\text{pH} = 3,7 \pm 0,05$).

En augmentant encore la concentration de PMS jusqu'à 10,00mM, cependant, un changement négligeable dans la dégradation de la MTZ a été observé par rapport à celle en présence de 5,00mM de PMS (*Figure III.9*). Cela pourrait être attribué à une réaction secondaire selon

laquelle PMS et les radicaux ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, HO^\bullet) réagissent pour produire un radical moins réactif en présence d'un excès de PMS.

III.3.2. Influence de la dose du BFO sur la dégradation du MTZ

Dans l'activation hétérogène, la quantité du catalyseur en suspension est un paramètre important. Pour cela, nous avons cherché expérimentalement la dose en BFO qui donne une dégradation optimale de MTZ. La quantité de BFO varie entre 0,25 à 1,5 g.L^{-1} en gardant par ailleurs toutes les autres conditions opératoires constantes. Pour une concentration initiale de MTZ égale à 0,05mM, les résultats expérimentaux sont illustrés dans la *figure III.10*.

Notamment, l'efficacité de dégradation de la MTZ en 120 min est passée de 32,44% à 98,53% lorsque la quantité de BFO est allée de

0,25 à 1,0 g.L^{-1} . L'amélioration de la dégradation de la MTZ pourrait être attribuée à un plus grand nombre des sites Fe^{III} actifs disponibles résultant d'un plus d'un plus grand dose de BFO, ce qu'une plus grande quantité de PMS complexé se forme $\equiv \text{Fe}^{\text{III}} - (\text{OH})\text{OSO}^{-3}$, et l'augmentation de la production de Fe^{II} pourrait promouvoir la décomposition de PMS et la formation des $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^\bullet . En outre, une stabilité avec une légère inhibition de l'élimination de MTZ a été observée lorsque la BFO est passée de 1,00 à 1,50 g.L^{-1} , ce qui pourrait s'expliquer par la compétition pour les $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^\bullet entre le Fe^{II} et le MTZ.

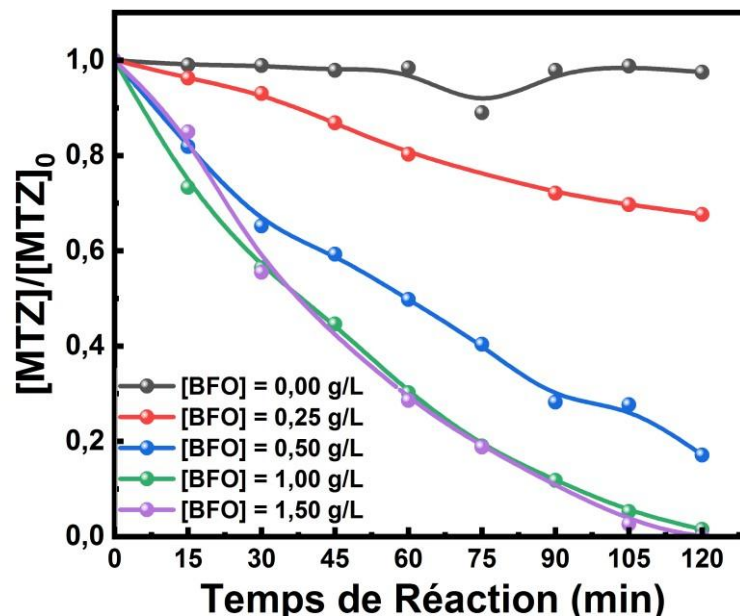


Figure III.10 : Disparition du MTZ dans le mélange PMS-BFO/MTZ en fonction de la dose initiale du BFO ([PMS] = 5,00 mM ; [MTZ] = 0,05mM ; pH = 3,5 ± 0,05).

Il a été rapporté que le Fe^{II} pouvait rapidement réagir avec le HO^\bullet et le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (*Réaction III.7 – III.8*), et la constante de vitesse de réaction a été établie à $3,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ la dégradation est naturellement plus faible.

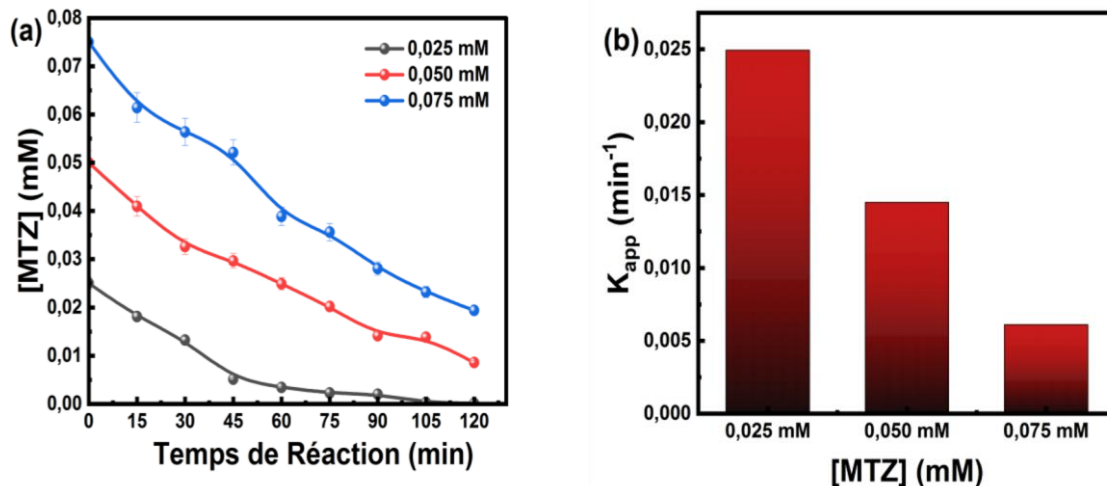


Figure III.11 : (a) Cinétiques de dégradation du MTZ dans le système BFO/PMS à [54].



III.3.3. Influence de la concentration initiale du MTZ

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du MTZ sur l'efficacité de notre système, nous avons fait varier sa concentration de 0.025 mM à 0.075 mM en gardant les concentrations de la BFO et PMS constantes ($[\text{BFO}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 5,00 \text{ mM}$). La *figure III.11(a,b)* montre que la cinétique de disparition est d'autant plus rapide que la concentration du substrat est faible. Ceci s'explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour

différentes concentrations du MTZ ($[\text{BFO}] = 1,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 1,00 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,7 \pm 0,05$).

(b) Constante de disparition du MTZ par le système BFO/PMS à différentes concentrations du MTZ.

III.3.4 Identification des espèces réactives dans la dégradation du MTZ

Pour mieux évaluer l'implication des radicaux hydroxyle et des radicaux sulfates dans la dégradation de la MTZ par le système BFO/PMS, deux piègeurs de radicaux, à savoir EtOH et TBA, ont été ajoutés au système BFO/PMS, respectivement. L'EtOH a été utilisé comme piègeur de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^\bullet avec des constantes de vitesse de réaction du second ordre de

Conclusion Générale

$5,6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement [55]. Tandis que le TBA est inerte vis-à-vis du $\text{SO}_4^{\bullet -}$ ($9,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) par rapport au HO^{\bullet} ($7,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [55]. Comme le montre la *figure III.12*, l'ajout de 1 % (v/v) de TBA ou d'EtOH peut complètement inhiber la dégradation de la MTZ, alors qu'il n'y a pas de différence significative dans l'efficacité de l'inhibition entre EtOH et TBA. Cela indique que les radicaux sulfates et les radicaux hydroxyles sont les espèces réactives dominantes pour la dégradation de la MTZ dans le système BFO/PMS.

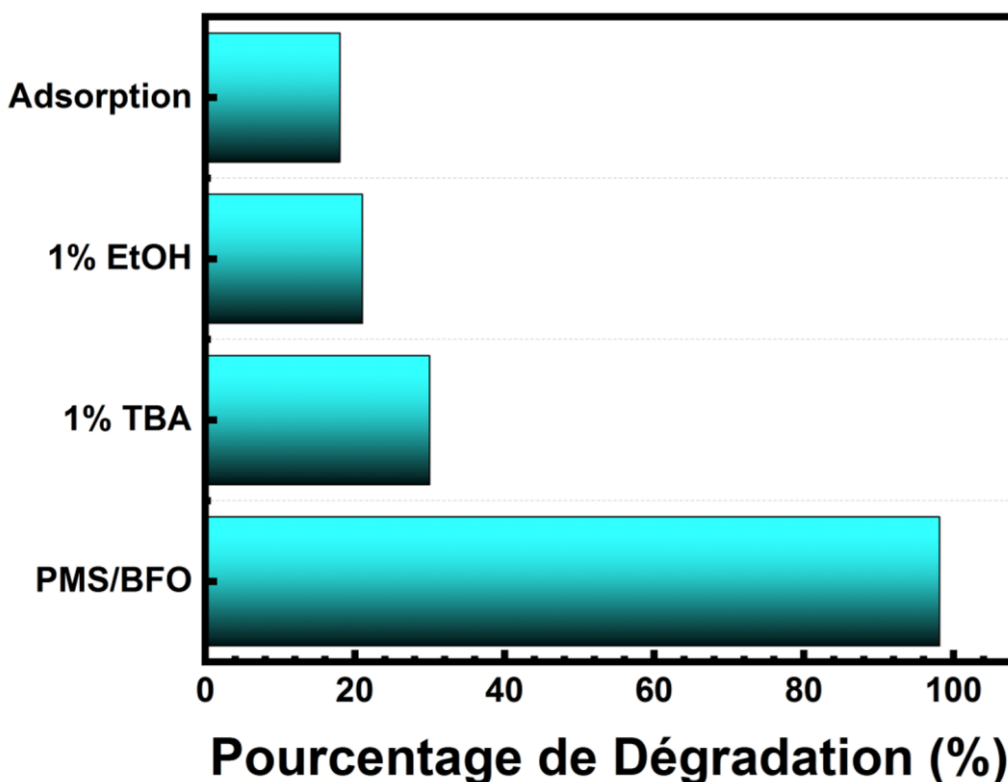


Figure III.12 : Disparition du MTZ par le système BFO/PMS en absence et en présence des piègeurs des radicaux. ($[\text{MTZ}] = 0,05 \text{ mM}$; $[\text{BFO}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 5,00 \text{ mM}$; $[\text{TBA}] = 1 \text{ \% (v/v)}$, $[\text{EtOH}] = 1\% \text{ (v/v)}$).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le présent travail a porté essentiellement sur l'élaboration d'un matériau pérovskite la ferrite de bismuth (BFO) et leur application dans les procédés d'oxydation avancée, à choisir convenablement, pour proposer un procédé plus écologique sans posttraitement pour éliminer le métronidazole, un polluant pharmaceutique modèle en solution aqueuse.

Pour répondre aux objectifs de la méthodologie générale, des méthodes analytiques notamment la spectrophotométrie UV-Visible, chromatographie liquides couplées au détecteur UV ont été développées. Ces méthodes d'analyse ont permis de suivre l'oxydation du métronidazole au cours de la réaction.

Dans la première partie de cette étude, les nanoparticules de la ferrite de bismuth ont été synthétisées au laboratoire et caractérisées par méthode spectrale (FTIR), et bien confirmés leurs structures. Après notre polluant modèle, le Métronidazole a été caractérisées par différentes méthodes analytiques (spectrophotométrie UV-Visible, CLHP). Les résultats obtenus ont bien confirmé leur structure. L'étude de la stabilité a montré que le Métronidazole en solution aqueuse présente une parfaite stabilité dans nos conditions expérimentales.

Dans une seconde étape, l'oxydation de Métronidazole par le système BFO/PMS a été réalisée. Dans nos conditions expérimentales, une dégradation négligeable du MTZ a été observée dans les deux systèmes unaires (c'est-à-dire PMS, ou BFO seul). En effet l'adsorption du MTZ sur la surface du BFO était d'environ 20 %, tandis que 100 % du MTZ (0,05mM) a été dégradé au bout 120 min par le système BFO/PMS avec une constante de vitesse ($k_{app} = 0,0145 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,998$).

Le cours de la réaction est fortement influencé par des paramètres importants. L'effet de ces paramètres tels que la dose de catalyseur BFO, la concentration en substrat et la concentration en PMS a été abordé. Les conditions optimales du système BFO/PMS sont fixées à 1,00 g.L⁻¹ de BFO, et 5,00 mM de PMS. En outre, L'augmentation de la concentration de MTZ réduit sa vitesse de dégradation.

L'implication des radicaux hydroxyle et sulfate est indiscutable car l'addition de T-BuOH et l'éthanol exerce un fort effet inhibiteur sur la dégradation du MTZ par le système BFO/PMS.

Conclusion Générale

En fin, ce système apparaît donc efficace dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les produits pharmaceutiques. Il présente l'avantage d'utiliser des réactifs sans risque (BFO, PMS) faciles à manipuler et sans menace pour l'environnement.

Références

- [1] D. W. Kolpin *et al.*, “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999- 2000: A national reconnaissance,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n°. 6, pp. 1202–1211, 2002.
- [2] A. L. Boreen, W. A. Arnold, and K. McNeill, “Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review,” *Aquat. Sci.*, vol. 65, pp. 320–341, 2003.
- [3] T. A. Ternes, “Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers,” *Water Res.*, vol. 32, n°. 11, pp. 3245–3260, 1998.
- [4] M. Bernhard, J. Müller, and T. P. Knepper, “Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment,” *Water Res.*, vol. 40, n°. 18, pp. 3419–3428, 2006.
- [5] P. Nfodzo and H. Choi, “Sulfate radicals destroy pharmaceuticals and personal care products,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 28, n°. 8, pp. 605–609, 2011.
- [6] Y.-C. Lee, S.-L. Lo, J. Kuo, and C.-P. Huang, “Promoted degradation of perfluorooctanic acid by persulfate when adding activated carbon,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 463–469, 2013.
- [7] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *nature*, vol. 442, n°. 7104, pp. 759–765, 2006.
- [8] S.-M. Lam, J.-C. Sin, and A. R. Mohamed, “A newly emerging visible lightresponsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: a mini review,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 90, pp. 15–30, 2017.
- [9] S. Kharbanda, N. Dhandra, A.-C. A. Sun, A. Thakur, and P. Thakur, “Multiferroic perovskite bismuth ferrite nanostructures: A review on synthesis and applications,” *J. Magn. Magn. Mater.*, p. 170569, 2023.
- [10] G. A. Smolensky, A. I. Agranovskaya, and V. A. Isupov, “New ferroelectrics of complex compound,” *Sov Phys Solid State*, vol. 1, pp. 149–150, 1959.
- [11] G. D. Achenbach, W. J. James, and R. Gerson, “Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, n°. 8, pp. 437–437, 1967.
- [12] F. Kubel and H. Schmid, “Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.,” 1990.
- [13] J. Wang *et al.*, “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures,” *science*, vol. 299, n°. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [14] P. Hajra, M. Pal, A. Datta, D. Chakravorty, V. Meriakri, and M. Parkhomenko, “Magnetodielectric properties of nanodisc bismuth ferrite grown within Na-4 mica nanochannels,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n°. 11, p. 114306, 2010.

-
- [15] K. Ishaq, A. A. Saka, A. O. Kamardeen, A. Ahmed, M. I. haq Alhassan, and H. Abdullahi, "Characterization and antibacterial activity of nickel ferrite doped α -alumina nanoparticle," *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, vol. 20, n^o. 2, pp. 563–569, 2017.
- [16] S. Chakraborty and M. Pal, "Highly efficient novel carbon monoxide gas sensor based on bismuth ferrite nanoparticles for environmental monitoring," *New J. Chem.*, vol. 42, n^o. 9, pp. 7188–7196, 2018.
- [17] R. Pandey, C. Panda, P. Kumar, and M. Kar, "Phase diagram of Sm and Mn co-doped bismuth ferrite based on crystal structure and magnetic properties," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 85, pp. 166–177, 2018.
- [18] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, "Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃," *Science*, vol. 324, n^o. 5923, pp. 63–66, 2009.
- [19] H. Wang, Y. Zheng, M.-Q. Cai, H. Huang, and H. L. Chan, "First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO₃," *Solid State Commun.*, vol. 149, n^o. 15–16, pp. 641–644, 2009.
- [20] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 15, n^o. 23, p. 4835, 1982.
- [21] P. Royen and K. Swars, "Das system Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 mol% Eisenoxyd," *Angew. Chem.*, vol. 69, n^o. 24, pp. 779–779, 1957.
- [22] R. Palai *et al.*, "The beta phase of multiferroic bismuth ferrite and its beta-gamma metal-insulator transition," *ArXiv Prepr. ArXiv07052883*, 2007.
- [23] K. Yoshiyama, M. Mori, M. Hagiwara, and S. Fujihara, "Effect of particle size and morphology on the performance of BiFeO₃-PDMS piezoelectric generators," *CrystEngComm*, vol. 22, n^o. 17, pp. 2919–2925, 2020.
- [24] S. Mittal, S. Garg, H. Bhandari, and V. Sharma, "A review on recent progressions of Bismuth ferrite modified morphologies as an effective photocatalyst to curb water and air pollution," *Inorg. Chem. Commun.*, p. 109834, 2022.
- [25] J. Wei and D. Xue, "Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanoparticles by ethylenediaminetetraacetic acid complexing sol-gel process," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, n^o. 12, pp. 3368–3373, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2008.02.009.
- [26] E. M. M. Ibrahim, G. Farghal, M. M. Khalaf, and H. M. A. El-Lateef, "Effect of calcination temperature on magnetic and electrical properties of BiFeO₃ nanoparticles prepared by sol-gel method," *J Nano Adv Mat*, vol. 5, n^o. 1, 2017.

-
- [27] R. Safi and H. Shokrollahi, "Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO_3) as a ferroelectro-magnetic material," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 40, n^o. 1–2, pp. 6–15, 2012.
- [28] G. Biasotto, A. Z. Simões, C. R. Foschini, M. A. Zaghete, J. A. Varela, and E. Longo, "Microwave-hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n^o. 12, pp. 2543–2547, 2011.
- [29] H. Zhang and K. Kajiyoshi, "Hydrothermal synthesis and size-dependent properties of multiferroic bismuth ferrite crystallites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n^o. 11, pp. 3842–3849, 2010.
- [30] J. Li, Y. Li, Z. Xiong, G. Yao, and B. Lai, "The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: a mini-review," *Chin. Chem. Lett.*, vol. 30, n^o. 12, pp. 2139–2146, 2019.
- [31] Q. Yang *et al.*, "Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water," *Chem. Eng. J.*, vol. 378, p. 122149, 2019.
- [32] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n^o. 1, pp. 557–572, 2014.
- [33] G. P. Anipsitakis, *Cobalt/peroxymonosulfate and related oxidizing reagents for water treatment*. University of Cincinnati, 2005.
- [34] M. Mirza-Aghayan, M. M. Tavana, and R. Boukherroub, "Direct oxidative synthesis of nitrones from aldehydes and primary anilines using graphite oxide and Oxone," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, n^o. 40, pp. 5471–5474, 2014.
- [35] L. A. C. Teixeira, J. P. M. Andia, L. Yokoyama, F. V. da Fonseca Araújo, and C. M. Sarmiento, "Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid," *Miner. Eng.*, vol. 45, pp. 81–87, 2013.
- [36] S. Wacławek, K. Grübel, and M. Černík, "Simple spectrophotometric determination of monopersulfate," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 149, pp. 928–933, 2015.
- [37] H. Hussain, I. R. Green, and I. Ahmed, "Journey describing applications of oxone in synthetic chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 113, n^o. 5, pp. 3329–3371, 2013.
- [38] M. Yu, A. L. Teel, and R. J. Watts, "Activation of peroxymonosulfate by subsurface minerals," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 191, pp. 33–43, 2016.

-
- [39] J. Flanagan, W. P. Griffith, and A. C. Skapski, "The active principle of Caro's acid, HSO_5^- : X-ray crystal structure of $\text{KHSO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 23, pp. 1574–1575, 1984.
- [40] F. Ghanbari and M. Moradi, "Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants," *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 41–62, 2017.
- [41] X. Xia *et al.*, "A review study on sulfate-radical-based advanced oxidation processes for domestic/industrial wastewater treatment: degradation, efficiency, and mechanism," *Front. Chem.*, vol. 8, p. 592056, 2020.
- [42] J. Wang and S. Wang, "Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, pp. 1502–1517, 2018.
- [43] S. Nasser *et al.*, "Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: effect of radical scavenger and water matrix," *J. Mol. Liq.*, vol. 241, pp. 704–714, 2017.
- [44] A. Fernandes, P. Makoś, and G. Boczkaj, "Treatment of bitumen post oxidative effluents by sulfate radicals based advanced oxidation processes (S-AOPs) under alkaline pH conditions," *J. Clean. Prod.*, vol. 195, pp. 374–384, 2018.
- [45] L. Liu *et al.*, "Novel applications of perovskite oxide via catalytic peroxymonosulfate advanced oxidation in aqueous systems for trace L-cysteine detection," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 545, pp. 311–316, 2019.
- [46] R. Xiao *et al.*, "Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 19, pp. 51–58, 2018.
- [47] T. Cadenbach, L. Lascano, C. C. Vera, K. Vizuet, and A. Debut, "Size-tunable fabrication of BiFeO_3 nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity using a facile co-precipitation method," *Mater. Res. Express*, vol. 6, n^o. 10, p. 105034, 2019.
- [48] G. Ertl, "Overview on Physical Techniques for Investigating Model Solid Catalysts," *Charact. Solid Mater. Heterog. Catal.*, 2012.
- [49] H. Ke *et al.*, "Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO_3 powders synthesized by chemical co-precipitation," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n^o. 5, pp. 2192–2197, 2011.
- [50] J.-H. Xu, H. Ke, D.-C. Jia, W. Wang, and Y. Zhou, "Low-temperature synthesis of BiFeO_3 nanopowders via a sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 472, n^o.

-
- 1–2, pp. 473–477, 2009.
- [51] V. A. Reddy, N. P. Pathak, and R. Nath, “Particle size dependent magnetic properties and phase transitions in multiferroic BiFeO₃ nano-particles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 543, pp. 206–212, 2012.
- [52] D. I. Edwards, “Nitroimidazole drugs-action and resistance mechanisms I. Mechanism of action,” *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 31, n^o. 1, pp. 9–20, 1993.
- [53] M. Farzadkia, E. Bazrafshan, A. Esrafil, J.-K. Yang, and M. Shirzad-Siboni, “Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles,” *J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 13, pp. 1–8, 2015.
- [54] H. Dong, G. Wei, D. Yin, and X. Guan, “Mechanistic insight into the generation of reactive oxygen species in sulfite activation with Fe(III) for contaminants degradation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, p. 121497, 2020.
- [55] T. Luo, Y. Peng, L. Chen, J. Li, F. Wu, and D. Zhou, “Metal-free electro-activated sulfite process for As (III) oxidation in water using graphite electrodes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, n^o. 16, pp. 10261–10269, 2020.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés, en particulier l'activation hétérogène de peroxymonosulfate par les nanoparticules de la ferrite de bismuth synthétisées au laboratoire. Ce travail a pour objectif de choisir convenablement, pour proposer un procédé plus écologique sans post-traitement pour éliminer le métronidazole comme polluant pharmaceutique modèle.

Nos résultats montrent qu'une dégradation totale et rapide de MTZ est obtenue par le système BFO/PMS (98,15% au bout de 120 min) avec une constante de vitesse

($K_{app} = 0,0145 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,998$), alors qu'elle est négligeable dans les deux autres systèmes (PMS, ou BFO seul). Les Radicaux sulfates et les radicaux hydroxyles ont été identifiés comme les espèces réactives responsables de la dégradation de MTZ par le système BFO/PMS, une inhibition totale est obtenue lors de l'ajout des piègeurs de ces derniers.

L'effet de différents facteurs, comme la dose initiale du catalyseur, la concentration du PMS, ainsi que la concentration du Métronidazole, sur la dégradation du MTZ a été examiné. Ces résultats sont très encourageants pour l'application de ce système dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les produits pharmaceutiques.

Mots clés : Ferrite de bismuth, Peroxymonosulfate, Métronidazole, Dégradation, Radicaux sulfates, Radicaux hydroxyle.

ملخص

يعد هذا العمل جزءاً من مجال إزالة تلوث المياه من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة، ولا سيما التنشيط غير المتجانس للبيروكسيمونوسلفات بواسطة الجسيمات النانوية من الحديد الـبزموت المصنَّع في المختبر، يتم اختيار هذا العمل بشكل مناسب، لاقتراح عملية بيئية أكثر دُونَ معالجة لاحقة للتخلص من الميترونيديازول باعتباره ملوِّثاً دوائياً نموذجياً.

تظهر نتائجنا أنه يتم الحصول على تخلص كَلِّي وسريع للميترونيديازول بواسطة عملية التحفيز، حيث تحصلنا على 98.15 خلال 120 دقيقة وبثابت سرعة ($K_{app} = 0,0145 \pm 0,001$) بينما لا يكاد يذكر في النظامين الآخرين.

تم تحديد الكبريتات وجذور الهيدروكسيل على أنّها المسؤولة عن تفكك MTZ بواسطة نظام PMS / BFO، وتم الحصول على تثبيط كامل للتفاعل عند إضافة مستهلكات هذه الأخيرة.

النتائج المتحصلة عليها خلال هذه الدراسة مشجعة للغاية لتطبيق هذا النظام في معالجة مياه الصرف الصحي، وبشكل عام في عملية إزالة التلوث فيما يتعلق بالمنتجات الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية: حديد الـبزموت، بيروكسيمونوسلفات، ميترونيديازول، جذور الهيدروكسيل، جذور الكبريتات.

Abstract

This study falls under the category of water depollution employing advanced oxidation processes, namely the heterogeneous activation of peroxymonosulfate by laboratory-synthesized bismuth ferrite nanoparticles. The goal of this research is to provide a more ecologically friendly technique that does not require post-treatment in order to eliminate metronidazole as a model pharmaceutical pollutant.

Our results reveal that the BFO/PMS system achieves complete and quick degradation of MTZ (98.15% after 120 minutes) with a rate constant ($K_{app} = 0.01450.001 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0.998$), but it is negligible in the other two systems (PMS or BFO alone). The reactive species responsible for MTZ breakdown by the BFO/PMS system have been identified as sulfate radicals and hydroxyl radicals, and 100% inhibition is observed when scavengers for these species are applied.

The effect of different parameters on MTZ degradation has been studied, including the initial catalyst dose, PMS concentration, and metronidazole concentration. These findings are extremely encouraging for the use of this method in wastewater treatment and, more broadly, in the depollution of pharmaceutical products.

Keywords: Bismuth ferrite, Peroxymonosulfate, Metronidazole, Degradation, Sulfate radicals, and hydroxyl radicals.