

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie  
Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des procédés (LTMGP)

**THÈSE**  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
**DOCTORAT LMD**

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Filière :** Chimie

**Spécialité :** Analyse Chimique

Présentée par

**AMIRACHE Lylia**

*Thème*

**Dégradation de polluants organiques par un procédé  
d'oxydation avancée basé sur les radicaux sulfates en  
phase hétérogène.**

**Soutenue le : 15/01/2025**

**Devant le Jury composé de :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>		
BEZZI Abdenacer	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
BARKA-BOUAIFEL Fatiha	Professeur	Univ. de Bejaia	Rapporteur
BOUKHERROUB Rabah	Directeur de recherche	CNRS, Univ. de Lille	Co-rapporteur
SELLAM Djamila	MCA	Univ.de Tizi-Ouzou	Examinatrice
IKKOUR Kahina	MCA	Univ.de Bejaia	Examinatrice
BOUNOURI Yassine	MCA	Université de Bejaia	Examineur

**Année Universitaire :** 2024/2025

## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé en grande partie au sein du groupe « NanoBioInterfaces » de l'Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) à Villeneuve-d'Ascq, France, ainsi qu'au laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université de Bejaïa, Algérie.

Ce projet a bénéficié du soutien d'une bourse du programme algéro-français PROFAS. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Fatiha BARKABOUAIFEL, professeure à l'Université de Bejaïa, qui a dirigé ce travail. La confiance qu'elle m'a accordée tout au long de cette recherche m'a permis de développer mon autonomie. Ses conseils avisés, sa disponibilité sans faille, ainsi que ses qualités professionnelles et humaines ont été précieux et m'ont permis d'éviter de nombreux écueils.

Je remercie également vivement mon co-directeur de thèse, Monsieur Rabah BOUKHERROUB, directeur de recherche au CNRS, UMR Université de Lille (IEMN), pour m'avoir accueilli au sein de son groupe, d'avoir dirigé les travaux de ma thèse durant toute la période mon séjour dans son laboratoire. Son encadrement rigoureux, ses conseils éclairés et sa grande disponibilité ont grandement enrichi cette expérience, tant sur le plan scientifique que personnel.

Je tiens à remercier Monsieur Abdenacer BEZZI, professeur à l'Université de Bejaïa, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également Madame Djamila SELLAM, maître de conférences A à l'Université de Tizi-Ouzou, Madame Kahina IKKOUR, maître de conférences A à l'Université de Bejaïa, et Monsieur Yassine BOUNOURI, maître de conférences A à l'Université de Bejaïa, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en faire partie intégrante.

Je n'oublierai pas l'aide constante que m'a apportée l'équipe du groupe « NanoBioInterfaces » et tout particulièrement Alexandre Barras, pour son soutien technique et scientifique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dr Manash R. Das, Maître de conférences à l'Institut des Sciences et Technologies du Nord-Est de l'Inde, pour

sa précieuse collaboration scientifique, dont la rigueur et l'engagement ont enrichi ce travail et ont été source d'inspiration et de progrès.

Mes sincères remerciements vont également à Dr Hervé Vezin, Dr Hania AHOUARI et Dr Baghdad Ouddane, Professeurs à l'Université de Lille - Sciences et Technologies, pour leurs précieux conseils techniques, leurs qualités humaines, et pour la transmission de leur savoir. Ces moments d'échange et de réflexion ont été extrêmement enrichissants.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Smain Hocine Professeur l'Université de Tizi-Ouzou et pour ses encouragements, son appui scientifique, ses conseils avisés et son soutien moral. ér

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Liste d'abréviations

AH : Acide humique

ATG : Analyse Thermogravimétrique

Cl<sup>-</sup> : Chlorure

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> : Carbonate

COT : Carbone Organique Total

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .6 H<sub>2</sub>O : Nitrate de cobalt hexahydraté

CoS : Sulfure de cobalt

CoS-rGO : Nanocomposite sulfure de cobalt - oxyde de graphène réduit

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Oxyde de cobalt

DCF : Diclofénac

DMPO : 5,5-Diméthyl-1-Pyrroline-N-Oxyde (Piégeur de radicaux pour RPE)

DRX : Diffraction des Rayons X

EQR : Espèces Chimiquement Réactives

Éthanol : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

GO : Oxyde de graphène

H<sub>2</sub>O : Eau

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Peroxyde d'hydrogène

H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> : Dihydrogénophosphate

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acide sulfurique

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : Acide phosphorique

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Bicarbonate

HPLC : Chromatographie Liquide à Haute Performance

HO<sup>-</sup> : Radical hydroxyle

HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : Hydrogénophosphate

ICP-OES : Spectrométrie d'Émission Optique à Plasma à Couplage Inductif

KMnO<sub>4</sub> : Permanganate de potassium

LC-MS : Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Électronique en Transmission

$\text{NaN}_3$  : Azoture de sodium

$\text{NO}_3^-$  : Nitrate

$\text{O}_2^{\cdot-}$  : Radical superoxyde

PCP : Pentachlorophénol

PMS : Peroxymonosulfate

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

POAs-RS : Procédés d'Oxydation Avancée basés sur les Radicaux Sulfate

PS : Peroxydisulfate

PVP : Polyvinylpyrrolidone

RhB : Rhodamine B

rGO : Oxyde de graphène réduit

RPE : Résonance Paramagnétique Électronique

SiC : Carbure de silicium

$\text{SO}_4^{2-}$  : Sulfate

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

TC : Tétracycline

# Liste des Figures

## Chapitre I

Figure I-1: Procédés de génération des radicaux hydroxyles.....	11
Figure I-2 : Structure moléculaire du peroxydisulfate de potassium.....	20
Figure I-3 : Les structures moléculaires de PDS, PMS et .....	20
Figure I-4 : Structures des matériaux à base de graphène.....	23
Figure I-5 : Synthèse de nanomatériaux par les approches Bottom Up et Top Down .....	29

## Chapitre II

Figure II-1: Préparation de l'oxyde de graphène par exfoliation.....	45
Figure II-2 : Oxydation d'une feuille de graphène pour former de l'oxyde de graphène.....	46
Figure II-3 : Thermogramme ATG de CoS, rGO et CoS-rGO.....	51
Figure II-4 : Spectre FTIR du GO, rGO, CoS et CoS-rGO.....	52
Figure II-5 : Spectres Raman du CoS-rGO, rGO.....	54
Figure II-6: Spectres XPS et spectres XPS à haute résolution.....	56
Figure II-7 : Spectre DRX du nanocomposite CoS-rGO.....	57
Figure II-8 : (a, b, c, d, e) images TEM .....	58

## Chapitre III

Figure III-1 : Structure de la rhodamine B.....	64
Figure III-2 : Dégradation catalytique de la RhB .....	65
Figure III-3 : Influence de la concentration du CoS-rGO sur l'élimination de la RhB.....	66
Figure III-4 : Influence de la concentration de PMS sur l'élimination de la RhB.....	67
Figure III-5 : Effets de la concentration initiale de la RhB.....	67
Figure III-6 : Influence du pH sur l'élimination de la RhB.....	68
Figure III-7 : Influence de la température sur l'élimination de la RhB.....	69
Figure III-8 : Influence des ions sur l'élimination de la RhB.....	70
Figure III-9 : Evolution du spectre d'absorption UV- visible de la RhB.....	71
Figure III-10 : Chromatogrammes HPLC de la RhB .....	72
Figure III-11 : L'efficacité de minéralisation du COT de la RhB.....	73
Figure III-12 : Effet de piègeurs sur le processus d'élimination de la RhB .....	74
Figure III-13 : Spectres RPE de CoS-rGO et CoS-rGO/PMS et RhB.....	76
Figure III-14 : Double intégrale du second pic du signal DMPO-OH.....	76
Figure III-15 : Structure du pentachlorophénol.....	77
Figure III-16: Dégradation catalytique du PCP.....	78
Figure III-17 : Effets de la concentration de CoS-rGO.....	79
Figure III-18 : Effet de la concentration de PMS.....	80
Figure III-19 : Effet de la concentration du PCP.....	81

Figure III-20 : Effet du pH.....	82
Figure III-21 : Effet de la température.....	83
Figure III-22 : Effet des anions.....	84
Figure III-23 : Evolution du spectre d'absorption UV- visible du PCP.....	85
Figure III-24 : Chromatogrammes HPLC du PCP.....	86
Figure III-25 : Efficacité d'élimination du COT du PCP.....	87
Figure III-26 : Spectres RPE de CoS-rGO et CoS-rGO/PMS et PCP.....	88
Figure III-27 : Double intégrale du second pic du signal DMPO-OH.....	88
Figure III-28 : Chromatogrammes LC- MS à ions pour le suivi de la dégradation du PCP.....	90
Figure III-29 : Structure isotopique de l'ion moléculaire de pentachlorophénol.....	91
Figure III-30 : Voies de dégradation Indirectes proposées pour le PCP.....	91
Figure III-31 : Sulfonation du PCP.....	92
Figure III-32 : Voies de dégradation directes proposées pour le PCP.....	92

## Chapitre IV

Figure IV-1 : Structure du diclofénac.....	95
Figure IV-2 : Dégradation catalytique du DCF (25 $\mu$ M) avec ([PMS]=0,9 mM.....	96
Figure IV-3 : Effet de la charge du catalyseur CoS-rGO .....	96
Figure IV-4 : Effet de la concentration du PMS .....	97
Figure IV-5 : Effets de la concentration initiale du DCF.....	98
Figure IV-6 : Influence du pH sur l'élimination du DCF.....	99
Figure IV-7 : Influence de la température sur l'élimination du DCF.....	99
Figure IV-8 : Influence des ions sur l'élimination du DCF.....	101
Figure IV-9 : Evolution du spectre d'absorption UV- visible du DCF.....	102
Figure IV-10 : Chromatogrammes HPLC du DCF initialement.....	103
Figure IV-11 : L'efficacité d'élimination du COT du DCF.....	103
Figure IV-12 : Spectres RPE de CoS-rGO et CoS-rGO/PMS et diclofénac.....	104
Figure IV-13 : Double intégrale du second pic du signal DMPO-OH.....	105
Figure IV-14 : Spectres RPE CoS-rGO/PMS/RhB ou PCP ou DCF.....	105
Figure IV-15 : Chromatogrammes LC- MS à ions pour le suivi de la dégradation du DCF.....	106
Figure IV-16. a : Voies A et B de dégradation proposées pour le diclofénac.....	107
Figure IV-16.b : Suites des voies A et B de dégradation proposées pour le diclofénac.....	100
Figure IV-17 : Structure de la tétracycline.....	110
Figure IV-18: Dégradation catalytique de la TC.....	112
Figure IV-19 : Effets de la concentration de CoS-rGO.....	112

Figure IV-20 : Effet de la concentration de PMS.....	114
Figure IV-21 : Effet de la concentration de TC.....	115
Figure IV-22 : Effet du pH.....	116
Figure IV-23 : Effet de la température.....	117
Figure IV-24 : Effet des anions.....	118
Figure IV-25 : Evolution du spectre d'absorption UV- visible de la tétracycline.....	119
Figure IV-26 : Chromatogrammes HPLC de la TC initialement et à 5 et 10 minutes.....	120
Figure IV-27 : Efficacité d'élimination du COT dec la TC.....	120
Figure IV-28 : Stabilité du catalyseur CoS-rGO .....	121

## Listes des tableaux

### Chapitre I

Tableau I-1: Classification de quelques procédés de traitement des eaux usées.....	8
Tableau I-2 : Constantes cinétiques des réactions entre radicaux et quelques composés organiques aliphatiques.....	16
Tableau I-3 : Constantes cinétiques des réactions entre radicaux et quelques composés aromatiques monosubstitués.....	16
Tableau I-4 : Constantes cinétiques des réactions entre radicaux et quelques composés polyosubstitués organiques.....	16
Tableau I-5 : Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de et avec quelques ions inorganiques.....	18
Tableau I-6 : Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de et avec les chlorures.....	19
Tableau I-7 : Constantes de vitesse du second ordre des réactions liées à certains piègeurs de radicaux avec les radicaux et.....	19
Tableau I-8 : Description de quelques termes associés aux nanomatériaux.....	19

### Chapitre II

Tableau II-1 : Rapports $I_D/I_G$ obtenus par analyse Raman.....	54
--	----

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
 <b>Chapitre I : Revue Bibliographique</b>	
A. Pollution et traitement de l'eau.....	6
I. La pollution.....	6
I.1. La pollution des eaux.....	6
I.2. Les contaminants émergents.....	7
II. Traitement des eaux usées.....	7
II.1. Les procédés conventionnels.....	8
a. Le traitement primaire.....	8
b. Le traitement secondaire.....	9
c. Le traitement tertiaire.....	10
II. 2. Les procédés d'oxydation avancée.....	10
a. La photocatalyse hétérogène.....	11
b. Le procédé Fenton.....	12
c. Le procédé type Fenton.....	12
d. Le procédé d'oxydation avancée à base des radicaux sulfates.....	12
III. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	13
III.1. Mode d'action des radicaux hydroxyles.....	14
a. La phase d'initiation.....	14
b. La phase de propagation.....	15
c. La phase de terminaison.....	15
III.2. Cinétique des réactions de dégradation par les radicaux hydroxyles.....	15
IV. Réactivité des radicaux sulfates.....	17
IV.1. Mode d'action des radicaux sulfates.....	17
IV.2. Réactivité et sélectivité des radicaux sulfates.....	17
IV.3. Effet des ions inorganiques en solution sur la réactivité des radicaux sulfates.....	18
IV.4. Le peroxymonosulfate.....	19
V. Activation du PMS par les catalyseurs en phase hétérogènes.....	21
V.1. Les catalyseurs à base de métaux de transition.....	21
a. Les supports oxydes.....	21
b. Les supports moléculaires.....	21
c. Les supports à base de carbone.....	21
V.2. Les catalyseurs au carbone non métalliques.....	22
V.3. Les catalyseurs magnétiques.....	22
VI. Activation du PMS par irradiation UV.....	23
VII. Activation du PMS par les ultrasons.....	24
VIII. Identification des radicaux hydroxyles et sulfates.....	24
VIII. 1. La résonance paramagnétique électronique (RPE).....	25
VIII.2. Test de piégeage à base d'alcool.....	25
B. Généralités sur les nanomatériaux.....	25
I. Les nanomatériaux.....	27
I.1. Méthodes physiques.....	27

a. Le traitement mécanique .....	29
b. La gravure.....	30
c. L'ablation Laser.....	30
d. Pulvérisation.....	30
I.2. Méthodes chimiques.....	30
a. Le dépôt chimique en phase vapeur.....	30
b. La méthode sol-gel.....	31
c. La méthode de coprécipitation. ....	31
d. La méthode solvothermale et hydrothermale.....	32
C. Conclusion .....	33

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des nanoparticules Cos, rGO et CoS-rGO**

I. Stratégies d'élaboration du graphène et ses dérivés.....	44
I.1. La technique « Top Down » .....	45
a. L'exfoliation mécanique .....	45
b. l'exfoliation chimique . ....	46
c. Synthèse de rGO par la réduction de l'oxyde de graphite .....	46
I.2. La technique « Bottom Up » .....	46
a. La pyrolyse . ....	47
b. La croissance épitaxiale .....	47
c. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	47
d. La synthèse plasma .....	47
II. Elaboration du nanocomposite CoS-rGO .....	47
II.1. Elaboration des différents échantillons de catalyseurs.....	48
a. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit(rGO).....	49
b. Synthèse de CoS . ....	49
c. Synthèse du nanocomposite CoS-rGO .....	49
II.2. Caractérisation des différents composés élaborés.....	50
a. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	50
b. Spectroscopie infrarouge (IR) .....	51
c. Spectroscopie Raman .....	52
d. Spectroscopie photoélectronique à rayons XPS .....	53
e. Diffraction des rayons X .....	54
f. Microscopie électronique à transmission (MET).....	57
III-Conclusion.....	59

## **Chapitre III : Dégradation de la rhodamine B et le pentachlorophénol par les radicaux OH<sup>•</sup> et SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>**

I. Etude de la réaction de dégradation de la Rhodamine B (RhB) .....	63
I.1. Évaluation du couplage CoS-rGO/PMS sur la dégradation de la rhodamine B.....	64
I.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation de la RhB.....	64

a. Effet de la concentration du catalyseur CoS-rGO .....	65
b. Effet de la charge de PMS .....	66
c. Effet de la concentration initiale de la RhB.....	67
d. Effet du pH du milieu .....	68
e. Effet de la température du milieu .....	69
f. Effet des ions inorganiques ajoutés.....	70
I.3. Confirmation de la dégradation totale de la RhB.....	71
I.4. Étude du mécanisme catalytique.....	72
a. Addition d'agents de piégeage.....	73
b. Analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE).....	75
I.5. Conclusion.....	76
II. Etude de la réaction de dégradation du pentachlorophenol (PCP) .....	77
II.1. Évaluation du couplage CoS-rGO/PMS sur la dégradation de PCP.....	78
II.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation du pentachlorophénol.....	79
a. Effet de la concentration du catalyseur CoS-rGO .....	80
b. Effet du PMS.....	80
c. Effet de la concentration initiale du PCP.....	81
d. Effet du pH.....	82
e. Effet de la température.....	82
f. Effet des ions inorganiques ajoutés .....	84
II.3. Confirmation de la dégradation totale du pentachlorophénol .....	85
II.4. Étude du mécanisme par résonance paramagnétique électronique (RPE)...	87
II.5. Élucidation du mécanisme de la dégradation du PCP .....	88
II.6. Conclusion .....	92

## **Chapitre IV : Dégradation du diclofénac et de la tétracycline par les radicaux OH<sup>•</sup> et SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>**

I. Etude de la réaction de dégradation du diclofénac.....	95
I.1.Évaluation du couplage CoS-rGO/PMS sur la dégradation du diclofénac...	95
I.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation du diclofénac.....	96
a. Effet de la concentration du CoS-rGO .....	97
b. Effet de la concentration du PMS .....	97
c. Effet de la concentration initiale du diclofénac .....	98
d. Effet du PH .....	99
e. Effet de la température .....	100
f. Effet des ions inorganiques. ....	101
I.3. Confirmation de la dégradation totale du diclofénac.....	102
I.4. L'étude du mécanisme par résonance paramagnétique électronique (RPE)..	104
I.5. Élucidation du mécanisme de la dégradation du diclofénac .....	106
I.6. Conclusion .....	111
II. Etude de la réaction de dégradation de la tétracycline .....	111
II.1. Evaluation du couplage CoS-rGO/PMS sur la dégradation de la tétracycline.....	112
II.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation de la tétracycline.....	113
a. Effet de la concentration du CoS-rGO .....	114
b. Effet de la concentration du PMS .....	114
c. Effet de la concentration initiale de la tétracycline.....	115
d. Effet du PH.....	116
e. Effet de la température. ....	117

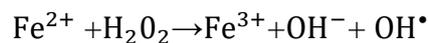
f. Effet des ions inorganiques . . . . .	117
II.3. Confirmation de la dégradation totale de la tétracycline. . . . .	119
II.4. Étude de la stabilité du catalyseur . . . . .	121
II.5. Conclusion. . . . .	122
<b>Conclusion générale</b> . . . . .	125

## Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, le développement industriel, l'intensification agricole, l'urbanisation et l'utilisation intensive des médicaments ont entraîné une augmentation très importante du déversement de contaminants de différentes natures notamment les polluants organiques dans les milieux aquatiques. Les polluants émergents, en particulier ceux qui sont toxiques, persistants et bio-réfractaires, constituent une menace majeure pour la santé humaine et les écosystèmes car leur traitement par les méthodes conventionnelles est souvent très difficile [1,2]. Parmi les solutions prometteuses, il y a les procédés d'oxydation avancée (POA) qui se distinguent par leur capacité à dégrader efficacement les polluants récalcitrants. Il est notamment très intéressant d'employer ces méthodes pour le traitement des eaux contenant un taux restreint de matière organique afin de limiter une consommation excessive de réactifs.

Ces procédés reposent sur la génération d'espèces réactives capables d'oxyder des molécules organiques complexes en les transformant en sous-produits moins nocifs ou en les minéralisant complètement en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Divers types de procédés d'oxydation avancée ont été largement explorés, notamment la photocatalyse, le procédé Fenton, la photolyse UV, l'ozonation et les procédés basés sur les radicaux sulfates (POA-RS) [3-10].

De nos jours, le réactif de Fenton, qui est un mélange de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et d'ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) générant des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) hautement oxydants selon la réaction suivante :



est très souvent employé dans le traitement des eaux usées provenant de différentes industries, pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires et autres. En effet, ce réactif a donné des résultats très intéressants pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses. Il permet de dégrader les molécules organiques en composés moins toxiques et dans certains cas de les minéraliser et d'augmenter leur biodégradabilité. La réaction de Fenton aboutit à la formation du radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) qui est un oxydant très puissant. Cependant, ce radical présente une durée de vie limitée (20 ns) et n'est pas sélectif. A l'inverse, le radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), grâce à sa grande réactivité et sa stabilité (demi-vie = 30 à 40  $\mu\text{s}$ ), permet aux procédés d'oxydation avancée basés sur les radicaux sulfates (POA-RS), introduit pour la

première fois par Anipsitakis et *al.* [11], d'être plus efficaces pour l'élimination des composés organiques présents dans l'environnement.

Les radicaux sulfates sont générés par l'activation du peroxydisulfate ou du peroxymonosulfate de potassium (PMS). Ce processus peut être initié de diverses manières. On peut citer l'utilisation des métaux de transition notamment les métaux divalents ( $M^{2+}$ ), la chaleur, l'irradiation aux rayons ultra-violet et le traitement par les ultrasons [12-15]. En solution, les ions de métaux de transition tels que  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ru^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  sont capables d'activer le peroxymonosulfate pour produire le radical sulfate  $SO_4^{\cdot-}$  [16]. Parmi ces métaux, le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) sont les plus couramment utilisés, avec une efficacité d'activation du PMS présentée comme suit :  $Co > Mn > Fe$  [16]. Des études ont démontré que le cobalt, en particulier, donne d'excellents résultats pour l'activation du PMS et la dégradation des polluants. Cependant, la présence de cobalt en solution aqueuse peut engendrer de graves préoccupations pour la santé, notamment des problèmes pulmonaires en cas de contamination [17]. Pour y remédier, il est préférable d'utiliser des systèmes en phase hétérogène, où la pollution par des ions métalliques est considérablement réduite, voire éliminée [17,18]. Dans ces systèmes, le catalyseur solide peut être facilement séparé de l'eau traitée pour être réutilisé, sans nécessiter un traitement secondaire pour éliminer les métaux dissous. De plus, les systèmes hétérogènes sont efficaces dans une large gamme de pH (2-9) [19,20]. Cependant, l'utilisation du cobalt en solution présente certaines limitations, notamment la dissolution progressive des ions  $Co^{2+}$ , pouvant entraîner une toxicité résiduelle et une perte d'efficacité catalytique. Dans cette perspective, le développement d'un nanocomposite à base de CoS-rGO constitue une approche prometteuse pour surmonter ces limites, en assurant une meilleure stabilité du cobalt tout en maintenant une activité catalytique élevée.

Le présent travail a pour principal objectif de contribuer à l'élimination d'une série de polluants organiques : un colorant (Rhodamine B), un insecticide (Pentachlorophénol) et deux produits pharmaceutiques (Diclofénac et Tétracycline) en solution aqueuse. Pour cela, nous avons utilisé un système catalytique où le cobalt est supporté dans un nanocomposite sulfure de cobalt-oxyde de graphène réduit (CoS-rGO) synthétisé par la méthode solvothermale pour l'activation du peroxymonosulfate de potassium et la dégradation catalytique des polluants ciblés, en mettant en avant la synergie entre l'oxyde de graphène réduit et le sulfure de cobalt.

La présente thèse, répartie en quatre chapitres, est structurée de la manière suivante :

- Le premier chapitre, consacré à une revue bibliographique, est composé de deux parties : la partie (A) porte sur la pollution et le traitement de l'eau en mettant l'accent sur les contaminants émergents et les procédés d'oxydation avancée tels que la catalyse hétérogène, le procédé Fenton et le procédé d'oxydation avancée à base des radicaux sulfates. La réactivité des radicaux hydroxyles et sulfates, leurs modes d'action et leur identification sont également abordés dans cette partie.

La partie (B), quant à elle, présente des généralités sur les nanomatériaux et les différentes approches et méthodes de leur élaboration.

- Le second chapitre est consacré à la description des protocoles et des méthodes de synthèse utilisées pour l'élaboration de l'oxyde de graphène réduit (rGO), du sulfure de cobalt (CoS) et du catalyseur nanocomposite (CoS-rGO). Ce chapitre inclut également la caractérisation des différents échantillons par des techniques d'analyses morphologique, structurale, chimique et optique.

- Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'efficacité du nanocomposite (CoS-rGO) dans l'activation du peroxymonosulfate de potassium pour la dégradation de la rhodamine B et du pentachlorophénol et l'élucidation de son mécanisme de dégradation.

- Le quatrième chapitre concerne l'évaluation de l'activité catalytique du CoS-rGO dans l'activation du peroxymonosulfate pour la dégradation du diclofénac et de la tétracycline. Ce chapitre comporte également l'identification des produits de dégradation et le suivi de leur cinétique de formation par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) ainsi que le mécanisme réactionnel associé à la dégradation du diclofénac.

## Références bibliographiques

- [1] P. Kovalakova et al., « Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review », *Chemosphere*, vol. 251, p. 126351, 2020.
- [2] C. Su et al., « Endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment of China: which chemicals are the prioritized ones », *Science of The Total Environment*, vol. 720, p. 137652, 2020.
- [3] F. Barka-Bouaifel et al., « Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped ZnO nanoflowers » ; *J. Mater. Chem.*, 21, 10982-10989, 2011.
- [4] F. Barka-Bouaifel et al., « Preparation and photocatalytic properties of quartz/gold nanostructures/TiO<sub>2</sub> lamellar structures », *RSC Adv.*2, 12482-12488, 2012.
- [5] M. Ben Ali et al., « Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles», *Journal of Colloid and Interface Science* 457, 360–369, 2015.
- [6] M. Ben Ali et al., « Preparation and characterization of Ni-doped ZnO-SnO<sub>2</sub>, Nanocomposites: Application in photocatalysis » *Superlattices and Microstructures* 91 225-237, 2016.
- [7] Y. Cherifi et al.,« PMS activation using reduced graphene oxide under sonication: Efficient metal-free catalytic system for the degradation of rhodamine B, bisphenol A, and tetracycline». *Ultrason Sonochem.*;52:164-175, 2019.
- [8] G. Prasannamedha et al., « A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective », *Journal of Cleaner Production*, vol. 250, p. 119553, 2020.
- [9] D. S. Babu et al., « Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes », *Science of the Total Environment*, vol. 696, p. 133961, 2019.
- [10] M. Malakootian et al., « Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 134, p. 292-307, 2020.
- [11] S. Waclawek et al., « Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 330, p. 44-62, 2017.

- [12] F. Ghanbari et al., « Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants », *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, p. 41-62, 2017.
- [13] L. A. Achola et al., « Enhanced visible-light-assisted peroxymonosulfate activation on cobalt-doped mesoporous iron oxide for orange II degradation », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 263, p. 118332, 2020.
- [14] J. Wang et al., « Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants », *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, p. 1502-1517, 2018.
- [15] X. Zhang et al., « Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with  $Zn_2SnO_4$  microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism », *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, p. 251-262, 2014.
- [16] G. P. Anipsitakis et al., « Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 13, p. 3705-3712, 2004.
- [17] Yacine Cherifi et al., *Elaboration et caractérisation de nano-composites et leurs applications environnementales pour traitement des eaux*. Université de Tizi-Ouzou. Thèse de doctorat, 249 pages, 2019.
- [18] C. Marinescu et al., « Cobalt phthalocyanine-supported reduced graphene oxide: A highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for rhodamine B and pentachlorophenol degradation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 336, p. 465-475, 2018.
- [19] L. Yang et al., « Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective », *Journal of hazardous materials*, vol. 393, p. 122405, 2020.
- [20] W.-D. Oh et al., « Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, p. 169-201, 2016.
- [21] L. Amirache et al., « Cobalt sulfide-reduced graphene oxide: An efficient catalyst for the degradation of rhodamine B and pentachlorophenol using peroxymonosulfate », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 5, p. 106018, 2021.
- [22] P. Borthakur et al., « Solvothermal synthesis of CoS/reduced porous graphene oxide nanocomposite for selective colorimetric detection of Hg(II) ion in aqueous medium », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 244, p. 684-692, 2017.

# **Chapitre I**

## **Revue bibliographique**

Cette revue bibliographique comporte deux parties importantes. La première traite la pollution de l'eau et les procédés son traitement notamment les procédés d'oxydation avancée. La deuxième partie est consacrée aux généralités sur les nanomatériaux ainsi qu'aux approches et aux méthodes de leur élaboration.

## **A. Pollution et traitement de l'eau**

L'eau est essentielle à la vie. Bien qu'elle soit très abondante sur terre, elle est principalement constituée de ressources aquatiques qui ne sont pas directement utilisables par l'homme. Les eaux salées des océans et des mers représentent 97,2 % et les glaciers 2,15 % de la masse [1] totale de l'eau douce. Seulement environ 0,65 % de la masse totale peut être directement utilisée par l'homme. De plus, la distribution de l'eau est géographiquement très inégale, certaines régions sont quasi désertiques et une partie importante des ressources en eau est de plus en plus polluée. La croissance démographique rapide, l'augmentation de la consommation et le développement des technologies à grande échelle exploitant l'environnement sont à l'origine de cette pollution [2]. Par conséquent, il est crucial de développer des méthodes efficaces et écologiques pour traiter les eaux contaminées et réduire ou éliminer complètement les polluants [1].

### **I. La pollution**

Le terme pollution est défini comme le rejet dans tout milieu environnemental à partir de tout procédé susceptible de porter atteinte à l'homme ou à tout autre organisme vivant supporté par l'environnement. La pollution peut être aussi définie comme étant l'introduction de substances ou d'énergie dans l'environnement, susceptible de présenter des risques pour la santé humaine et de nuire aux ressources vivantes et aux systèmes écologiques. La pollution environnementale peut exister sous diverses formes : pollution de l'air, des sols, de l'eau, pollution sonore, thermique et radioactive.

L'une des causes principales de la pollution des eaux est l'activité humaine sous toutes ses formes : industrielle, agricole et urbaine. Elle produit une quantité de substances polluantes de différentes natures : chimiques, biologiques et radioactives.

#### **I.1. La pollution des eaux**

Étant donné que l'eau est essentielle à la vie, les problèmes de contamination de l'eau sont d'une grande importance. L'effet de la pollution de l'eau sur l'environnement et la santé humaine met en évidence plusieurs problèmes importants liés à l'eau et il est urgent de

trouver des solutions potentielles pour résoudre ces problèmes au début. Nous parlons de la pollution de l'eau dès qu'il y a le moindre changement des propriétés biologiques, physiques ou chimiques de l'eau. Cette pollution peut affecter les eaux souterraines ou les eaux de surfaces [3].

Les polluants peuvent pénétrer dans l'environnement par deux voies : Par les sources ponctuelles et par les sources diffuses. Les sources ponctuelles sont facilement maîtrisables car elles constituent des points fixes de contaminations. En revanche, les sources diffuses sont plus difficiles à contrôler car elles ne constituent pas des points fixes d'entrée. Elles peuvent être des eaux de ruissellement, de lessivage des sols ou des eaux souterraines.

Les sources ponctuelles peuvent être des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques ou des lixiviats des décharges. L'une des voies principales identifiée comme une entrée de polluants émergents est la voie des effluents de stations d'épuration [4].

## **I.2. Les contaminants émergents**

Les contaminants émergents sont des produits chimiques synthétiques ou naturels ou des micro-organismes qui ne sont pas couramment surveillés mais qui ont le potentiel de pénétrer dans l'environnement et de causer des effets nocifs sur la santé humaine et son environnement. Ils sont composés de produits pharmaceutiques, de pesticides, de produits chimiques industriels, de tensioactifs et de produits de soins personnels. Ces composés se retrouvent dans les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux usées municipales, l'eau potable et les sources alimentaires. Ils comprennent également des perturbateurs endocriniens, des analgésiques, des antibiotiques, des hormones et toute une gamme d'autres composés pharmaceutiques notamment des médicaments anti-inflammatoires, antidiabétiques et antiépileptiques. La menace réside dans le fait que la toxicologie environnementale et humaine de la plupart de ces composés n'a pas encore été étudiée et dans le fait que bon nombre de ces composés ne sont pas ou ne peuvent pas être testés dans les réseaux municipaux [5].

## **II. Traitement des eaux usées**

Les eaux usées proviennent principalement des rejets industriels, pharmaceutiques, domestiques et agriculture. Elles sont constituées de 99,9 % d'eau en poids et le 0,1 %

restant est sous forme de matières en suspension ou dissoutes. Leur traitement est devenu un enjeu crucial pour la santé humaine, en particulier dans un contexte où les besoins en eau propre ne cessent de croître. Les traitements les plus couramment utilisés reposent sur trois processus : biologiques, physiques et chimiques [6] .

L'utilisation combinée ou séquentielle de ces procédés offre des solutions efficaces pour éliminer ou dégrader les polluants. Cependant, leur efficacité, leur coût et leur mise en œuvre pratique constituent encore des défis à surmonter.

Les traitements biologiques sont particulièrement prometteurs pour l'épuration des eaux usées issues des industries laitières et agricoles. Néanmoins, ces méthodes présentent certaines limites, telles que la sensibilité aux variations de pH, aux changements de la charge organique ou encore aux propriétés physico-chimiques des effluents. Un aperçu des méthodes employées est fourni dans le tableau I-1 [6].

**Tableau I-1:** Classification de quelques procédés de traitement des eaux usées.

<b>Biologique</b>	Par les boues activées, par les lagunes aérées, par digestion anaérobique, utilisation de filtres de ruissellement et floculation.
<b>Physique</b>	Adsorption, coagulation, flottation, osmose inverse et sédimentation.
<b>Chimique</b>	Électrolyse, échange d'ions et oxydation avancée.

## II.1. Les procédés conventionnels

Le traitement des eaux usées est un procédé qui permet de transformer les eaux usées en un effluent utile qui est ensuite réintroduit dans le cycle de l'eau ou en d'autres termes, il peut être réutilisé. L'infrastructure physique utilisée pour le traitement des eaux usées est appelée station d'épuration des eaux usées (STEP). Une station d'épuration typique comprend, en plus du traitement primaire et secondaire parfois, une étape tertiaire avec diverses procédures physico-chimiques [7].

**a. Le traitement primaire :** Le traitement primaire des eaux usées est une étape fondamentale dans le processus de gestion de ces eaux usées, visant à éliminer les solides en suspension et les matières organiques grossières. Ce traitement repose principalement sur des procédés physiques tels que :

- La séparation des phases

Les impuretés présentes dans l'eau sont transformées en une phase non aqueuse à des étapes intermédiaires du traitement, ce qui permet d'éliminer les solides formés lors de l'oxydation ou du polissage pendant la séparation des phases. Les graisses et les huiles peuvent également être récupérées pour être utilisées comme combustible ou pour la saponification. Les solides inorganiques dissous peuvent être éliminés par des méthodes telles que l'échange d'ions, l'osmose inverse et la distillation.

- La sédimentation

Les solides et les liquides non polaires sont éliminés des eaux usées par gravité en raison des différences de densité. La séparation par gravité des solides dans les bassins de sédimentation est le traitement principal des eaux usées. Les solides plus lourds s'accumulent au fond des bassins de décantation au repos.

- La filtration

Les solides fins présents dans les suspensions colloïdales peuvent être éliminés en les filtrant à travers de fines barrières physiques distinctes des tamis ou tamis plus grossiers car les particules sont plus petites que les ouvertures à travers lesquelles l'eau passe.

**b. Le traitement secondaire :** Le traitement secondaire des eaux usées est une étape importante visant à éliminer les polluants organiques dissous qui ne sont pas retirés lors du traitement primaire. Ce traitement repose principalement sur des processus biologiques, où des micro-organismes décomposent les matières organiques en produits moins nocifs. Les méthodes couramment utilisées sont :

- L'oxydation : L'oxydation réduit la demande biochimique en oxygène (DBO) des eaux usées donc réduit la toxicité de certaines impuretés. Dans ce traitement, certaines impuretés sont converties en dioxyde de carbone, en eau et en bio-solides. L'oxydation chimique est également fréquemment utilisée pour la désinfection [7].
- L'oxydation biochimique : L'oxydation biochimique des composés organiques dissous et colloïdaux est couramment utilisée pour certaines eaux usées agricoles et industrielles. L'oxydation biochimique élimine préférentiellement les polluants organiques utilisés dans l'approvisionnement alimentaire.
- L'oxydation chimique : L'oxydation chimique élimine généralement certains composés organiques persistants et diminue les concentrations résiduelles après oxydation biochimique. La désinfection au moyen d'ozone, de chlore ou

d'hypochlorite dans l'oxydation chimique tue les bactéries et les microbes pathogènes [8].

- Le polissage : Les traitements suivant l'oxydation sont appelés polissage. Parfois, ces traitements sont utilisés indépendamment pour certaines eaux usées industrielles. Après l'oxydation chimique, la réactivité chimique des eaux usées peut être réduite par réduction chimique ou ajustement du pH. Les contaminants restants seront éliminés ensuite par adsorption chimique à l'aide de charbon actif. La filtration par le carbonate de calcium ou par filtre en tissu est également couramment utilisée pour le traitement des eaux usées municipales [9].

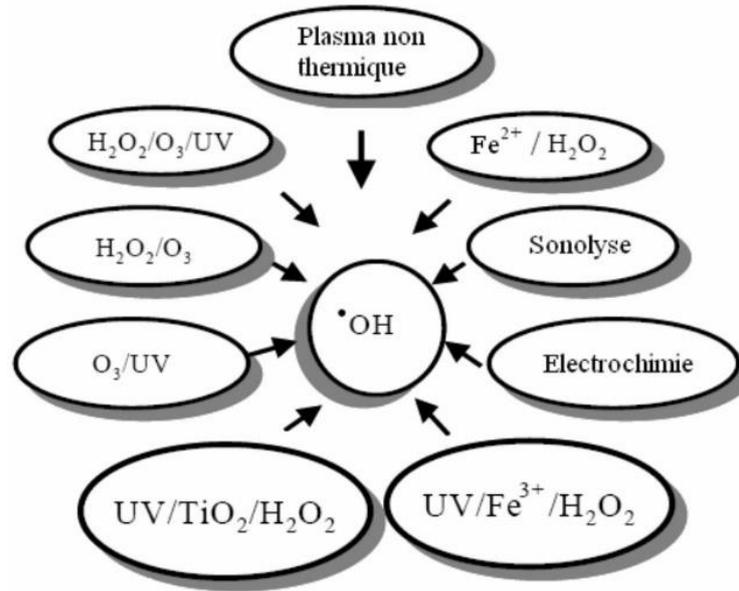
**c. Le traitement tertiaire :** Le traitement tertiaire va au-delà des méthodes primaire et secondaire pour éliminer les éléments gênants, tels que les nutriments, les composés toxiques, les matières organiques, et les solides en suspension, tout en détruisant les bactéries pathogènes. Ceci est essentiel pour rendre l'eau propre et sûre pour la consommation. Parmi les techniques utilisées dans cette étape, on trouve la distillation, la cristallisation, l'oxydation, l'osmose inverse et l'adsorption. Ces méthodes sont efficaces pour la désinfection, mais présentent des inconvénients. Par exemple, l'ozonation peut générer des sous-produits toxiques et requiert une filtration préalable, tandis que les procédés à membranes ne font que concentrer les polluants sans les éliminer. Les lampes UV, bien qu'elles ne produisent pas de sous-produits toxiques, sont limitées par les matières en suspension, leur courte durée de vie, leur maintenance coûteuse, et leur coût énergétique élevé.

Les traitements conventionnels ne retirent que 90 % des contaminants, laissant des résidus dans les effluents rejetés. Pour éliminer ces polluants persistants, des procédés innovants comme l'oxydation avancée qui offrent des solutions prometteuses sont utilisés [1,10].

## **II.2. Les procédés d'oxydation avancée**

Dans le cas des procédés d'oxydation avancée (POAs), les contaminants organiques sont transformés en produits moins toxiques ou minéralisés totalement en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O. L'originalité de ces procédés réside dans la production d'espèces réactives d'oxygène notamment le radical hydroxyle (OH•). Ce radical permet l'oxydation voire la minéralisation de polluants organiques résistants à l'oxydation par les oxydants classiques comme l'ozone

ou le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , avec des durées de réaction allant de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont créés en permanence à l'aide de l'un des procédés décrits dans la figure I-1. Les POAs peuvent être classés selon la nature de la phase, homogène ou hétérogène, ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles.



**Figure I-1:** Procédés de génération des radicaux hydroxyles [10].

Récemment, l'oxydation chimique du peroxymonosulfate a également été utilisée pour dégrader les contaminants organiques. Cette méthode est basée sur la production directe de radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) qui peuvent produire à leur tour des radicaux hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ). Cette technique est également appelée procédé d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates (POA-RS).

Parmi les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés, on peut citer la photocatalyse hétérogène, le procédé Fenton, le procédé type Fenton et le procédé d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates (POA-RS) qui fait l'objet de ce travail.

**a. La photocatalyse hétérogène :** La photocatalyse hétérogène est un procédé chimique dans lequel un catalyseur solide, généralement un semi-conducteur, est activé par la lumière pour accélérer des réactions chimiques sans être consommé. Sous l'effet de la lumière, ce catalyseur génère des paires électron-trou qui réagissent avec des substances adsorbées à sa surface, conduisant à leur oxydation ou réduction. Ce processus est largement étudié pour des applications telles que la dépollution de l'eau ou de l'air, ainsi que la production de carburants solaires [11,12].

---

**b. Le procédé Fenton :** Le procédé Fenton est une méthode de traitement des eaux usées et de décontamination des sols qui utilise des réactions chimiques pour décomposer des polluants. Il repose sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et d'un catalyseur à base de fer, généralement du fer(II) ou du fer(III). Pour produire des radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) très réactifs qui oxydent et dégradent les substances polluantes présentes dans les eaux [13]. L'équation I-1 illustre la réaction de Fenton.



Plusieurs études ont montré des taux élevés de dégradation et de minéralisation pour des produits pharmaceutiques et d'autres composés réfractaires ciblés. Néanmoins, le processus de Fenton homogène présente plusieurs limitations opérationnelles, telles qu'un pH de fonctionnement limité, une consommation chimique élevée, la formation de boue de fer rendant son élimination difficile ainsi que des défis concernant la réutilisation du catalyseur. Ces contraintes limitent son application à grande échelle en tant que traitement unique [14].

**c. Le procédé type Fenton :** Le procédé de type Fenton désigne généralement tout procédé présentant des caractéristiques similaires au processus classique de Fenton, sans s'y limiter. Cela inclut des processus hétérogènes et ceux utilisant initialement le fer sous forme de Fe(III). Tous les procédés impliquant du fer sous n'importe quelle forme comme catalyseur et utilisant le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) comme oxydant en font partie. Les réactions de type Fenton ont été développées pour surmonter certaines limitations et améliorer les performances du traitement. Ces réactions de type Fenton emploient des métaux autres que le fer, tels que le cuivre, le cobalt ou le manganèse, comme catalyseurs, ou intègrent des technologies complémentaires comme la photocatalyse. Les adaptations des réactions de type Fenton permettent d'ajuster le traitement en fonction des caractéristiques spécifiques des contaminants, réduisant ainsi les coûts et améliorant l'efficacité dans diverses conditions. En proposant des solutions alternatives et améliorées, ces réactions répondent à une plus grande variété de défis environnementaux, offrant une flexibilité accrue et une meilleure performance dans la décontamination [15].

**d. Le procédé d'oxydation avancée à base des radicaux sulfates :** Le procédé d'oxydation avancée à base des radicaux sulfates (POAs-RS) est une méthode d'oxydation des polluants notamment organiques. Elle est basée sur l'utilisation, généralement, du peroxymonosulfate de potassium (PMS) ou peroxydisulfate de sodium (PS) et d'un catalyseur à base de métaux

de transitions comme le cobalt et le nickel. L'activation du peroxymonosulfate de potassium produit des radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) très réactifs et sélectifs pour dégrader les contaminants organiques en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ . Le potentiel redox standard du radical sulfate est de 2,60 V par rapport à une électrode normale à hydrogène. Ce qui fait de lui un puissant oxydant pour dégrader divers polluants [27].

### III. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) est une espèce radicalaire à fort pouvoir oxydant. Ceci lui permet d'être employé dans la dégradation de polluants organiques en solution aqueuse. Son potentiel standard d'oxydoréduction par rapport à l'électrode normale à hydrogène dans une solution acide  $E_{\text{ENH}}^0$  est de 2,8 V [15]. Dans une solution neutre, ce potentiel est de 1,8 V. Dans un milieu très basique, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) existent sous leur forme conjuguée  $\text{O}^{\bullet-}$  ( $\text{pKa} [\text{OH}^{\bullet}/\text{O}^{\bullet-}] = 11,9$ ) et ces entités réagissent beaucoup plus lentement que  $\text{OH}^{\bullet}$  [15, 28].

Les radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$  sont caractérisés par leur courte durée de demi-vie ( $20 \cdot 10^{-9}$  secondes) ainsi que par leur non sélectivité.

L'électron célibataire du radical se trouve sur une orbitale  $2\pi_x$  ou  $2\pi_y$ . La liaison entre l'oxygène O et l'hydrogène H, de longueur 97 pm, est polaire. Le moment dipolaire, évalué expérimentalement à 1,6 D, est orienté de l'oxygène O vers l'hydrogène H [17].

Le radical hydroxyle peut également accepter deux liaisons hydrogène, grâce à ses doublets libres sur l'atome d'oxygène. L'intensité de cette interaction est estimée à 14-15  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ceci montre que le radical peut établir de fortes liaisons hydrogène qui entraînent une solvatation importante comparable à celle de l'eau. La diffusion du radical, estimée entre  $2,3 \cdot 10^{-7}$  et  $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  par simulation, est faible.

Etant des espèces très réactives, les radicaux ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) réagissent avec une grande variété de classes de composés organiques produisant des composés organiques de chaînes plus courtes et plus simples ou une minéralisation complète en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$  [15,18]. Les composés contenant des doubles liaisons carbone-carbone dans leur structure sont plus réactifs vis-à-vis de l'attaque  $\text{OH}^{\bullet}$  que les molécules saturées. De plus la réactivité vis-à-vis de composés oxydants diminue avec la diminution du poids moléculaire et l'augmentation du niveau d'oxydation.

---

Le radical hydroxyle absorbe dans l'UV, à une longueur d'onde maximale à 235 nm, avec  $\epsilon=600 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cette caractéristique du radical le rend très difficile à détecter par les méthodes directes [19, 20].

### III.1. Mode d'action des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants chimiques puissants et non sélectifs qui agissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Les réactions d'oxydation par les radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) peuvent être décrites en trois phases [17, 19].

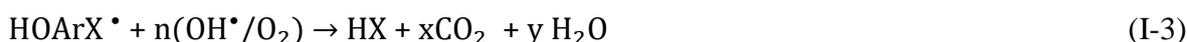
**a. La phase d'initiation :** La formation d'un ou plusieurs radicaux organiques  $\text{R}^\bullet$  peut se faire de différentes façons : par addition électrophile sur une liaison double ou triple, par arrachement d'un atome d'hydrogène ou par transfert d'électrons.

- Par addition électrophile sur une liaison double ou triple.

Les radicaux hydroxyles ont un caractère électrophile qui leur permet de s'additionner sur les doubles liaisons des cycles aromatiques et les oléfines. Ces radicaux peuvent attaquer les positions des halogènes occupant les cycles aromatiques qui permettent par la suite la génération des phénols correspondants selon la réaction suivante :



Le radical obtenu réagit par la suite avec l'oxygène moléculaire dissout, pour donner le radical peroxy ( $\text{ROO}^\bullet$ ), produisant une séquence de réactions de dégradation qui peut conduire à la minéralisation du polluant organique. Ceci est résumé par la réaction qui suit [19] :



- Par arrachement d'un atome d'hydrogène

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par arrachement d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées. Le dioxygène dissout réagit ensuite sur les sites radicalaires créés au niveau des chaînes saturées suite à l'attaque des radicaux hydroxyles [19, 21, 22]. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison carbone-hydrogène comme représenté sur la réaction (I-4).

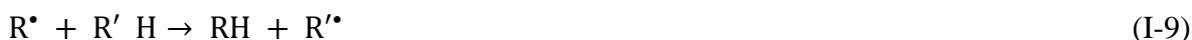
La réaction du radical libre  $\text{R}^\bullet$  avec l'oxygène moléculaire se poursuit pour produire le radical peroxy  $\text{ROO}^\bullet$  déclenchant une séquence réactionnelle de dégradation par oxydant et menant ainsi à la minéralisation complète du polluant organique selon les réactions suivantes :



- Par transfert d'électrons : les réactions d'oxydation conduisent à l'ionisation des molécules organiques et produisent des radicaux. Ces derniers réagissent avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes, qui à leur tour provoquent une réaction en chaîne qui dégrade la molécule organique de départ et conduit à sa minéralisation suivant les réactions (I-7 et I-8) [23].

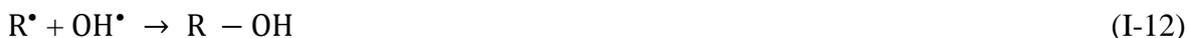


**b. La phase de propagation :** Dans la phase de propagation, les radicaux  $\text{R}^\bullet$  formés dans la phase d'initiation réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec le dioxygène dissout pour donner le radical peroxyde selon les réactions (I-9 et I-10).



La décomposition des radicaux peroxydes ( $\text{ROO}^\bullet$ ) conduit à des formes oxydées avec ou sans rupture de liaison carbone-carbone, ainsi qu'à la formation de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de radicaux comme les radicaux alkoxydes ( $\text{RO}^\bullet$ ) et hydroperoxyde ( $\text{HOO}^\bullet$ ) [17, 24, 25].

**c. La phase de terminaison :** Les différents radicaux formés dans les phases précédentes se combinent dans la phase de terminaison selon les réactions (I-11, I-12 et I-13).



### III.2. Cinétique des réactions de dégradation par les radicaux hydroxyles

La connaissance de la constante cinétique de réaction est importante et nécessaire pour prévoir l'efficacité des POAs. Certaines constantes cinétiques d'oxydation des polluants organiques avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  ne sont pas toujours données dans le cas des polluants environnementaux. En général, la vitesse de réaction entre les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et les composés organiques est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 dans laquelle la vitesse de réaction dépend de la structure des composés organiques et de leurs substituants. Des données

cinétiques pour les réactions entre  $\text{OH}^\bullet$  et les substances organiques sont rapportées dans les tableaux (I-2, I-3 et I-4).

**Tableau I-2** : Constantes cinétiques des réactions entre radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et quelques composés organiques aliphatiques [26].

Composés	Formules semi développées	$K_{\text{OH}^\bullet} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Méthane	$\text{CH}_4$	$1,1 \times 10^8$
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	$9,7 \times 10^8$
Méthylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4,2 \times 10^9$
Acétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$1,1 \times 10^8$
Acétonitrile	$\text{CH}_3\text{CN}$	$2,2 \times 10^7$
Acide formique	$\text{HCOOH}$	$1,3 \times 10^8$
Dibromométhane	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	$9,0 \times 10^7$
Dichlorométhane	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$5,4 \times 10^7$

**Tableau I-3** : Constantes cinétiques des réactions entre radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et quelques composés organiques aromatiques monosubstitués [26].

Composés	Substituant	$K_{\text{OH}^\bullet} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Phénol	-OH	$14 \times 10^9$
Aniline	- $\text{NH}_2$	$15 \times 10^9$
Toluène	- $\text{CH}_3$	$3,0 \times 10^9$
Acide Benzoïque	-COOH	$4,3 \times 10^9$
Nitrobenzène	- $\text{NO}_2$	$4,3 \times 10^9$
Cholorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$

**Tableau I-4** : Constantes cinétiques des réactions entre radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et quelques composés organiques aromatiques polysubstitués [26].

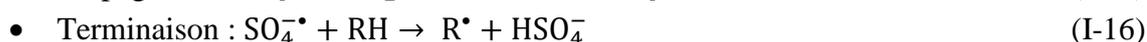
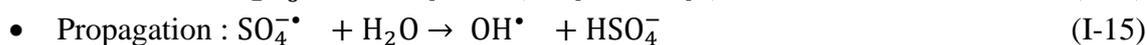
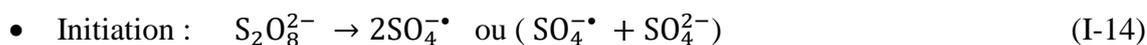
Composés	$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Phtalates	$4,0 \times 10^9$
Trichlorobenzène	$4,0 \times 10^8$
Dichlorobenzène	$5,0 \times 10^9$
Biphényles polychlorés (BPCs)	$6,0 \times 10^9$
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	$1,0 \times 10^9$
Atrazine	$2,6 \times 10^9$

## IV. Réactivité des radicaux sulfates

Les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates (POAs-RS) ont fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années en raison de leur capacité et de leur adaptabilité élevée pour la dégradation des contaminants émergents. Les procédés d'oxydation avancée à base des radicaux sulfates utilisent un radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), produit par l'activation du PMS, hautement réactif et plus sélectif que le radical hydroxyle pour oxyder les contaminants organiques en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [33].

### IV.1. Mode d'action des radicaux sulfates

Des réactions radicalaires en chaîne se produisent quand le radical sulfate est en contact avec les polluants organiques conduisant à leur dégradation comme l'expliquent les réactions ci-dessous [28,29]. Le mécanisme d'action de ces radicaux comporte trois étapes :



### IV.2. Réactivité et sélectivité des radicaux sulfates

L'avantage du radical sulfate réside dans le fait qu'il a un potentiel de réduction standard plus élevé ( $E_0 = 2,6 \text{ V}$ ) que le  $\text{OH}^{\cdot}$  ( $E_0 = 1,80 \text{ V}$ ) par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Le radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  a une demi-vie plus longue ( $t_{1/2} = 30\text{-}40 \mu\text{s}$ ) que celle du  $\text{OH}^{\cdot}$  ( $t_{1/2} = 20 \text{ ns}$ ). Ce qui le rend plus réactif et lui permet d'oxyder une large gamme de polluants organiques.

Le radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) peut-être produit dans une large gamme de pH notamment à pH neutre [33]. Dans la gamme des pH plus faibles que 9, le radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  est le radical qui prédomine tandis qu'à pH supérieur à 9, le radical  $\text{OH}^{\cdot}$  devient prédominant [33].

En général, le pH n'influe pas sur la réactivité des radicaux sulfates tandis qu'il a un impact sur la réactivité des radicaux  $\text{OH}^{\cdot}$  c'est-à-dire quand le pH augmente, l'efficacité de la réaction d'élimination avec le  $\text{OH}^{\cdot}$  diminue [17, 30].

Le radical hydroxyle est un oxydant non spécifique qui réagit avec la majorité de polluants organiques notamment les composés chlorés. Par contre, le radical sulfate est sélectif du fait qu'il est sensible à la nature du substituant. Les radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\text{OH}^{\cdot}$  réagissent différemment sur les composés aromatiques. Le radical sulfate réagit par un transfert

d'électrons avec les composés organiques insaturés ou aromatiques, tandis que le radical hydroxyle réagit par arrachement d'hydrogène ou par addition sur la double liaison [31, 32]. Par exemple, dans le cas des polluants organiques aromatiques, la nature des groupements fonctionnels influe sur la réactivité du radical sulfate. Les groupements fonctionnels donateurs d'électrons notamment ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) améliorent généralement la réactivité des radicaux sulfates tandis que les groupements attracteurs d'électrons comme ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}$ ) réduisent sa réactivité car ces groupements affaiblissent la densité électronique [31,32].

### IV.3. Effet des ions inorganiques en solution sur la réactivité des radicaux sulfates

La réactivité des radicaux sulfates et hydroxyles dépend aussi de la présence de plusieurs composés chimiques inorganiques existant dans l'eau. Une grande quantité de sels est généralement ajoutée dans les processus de dégradation des polluants organiques qui peut affecter les réactions en chaîne des radicaux libres dans les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates [36]. Un effet inhibiteur a été observé sur la dégradation de polluants organiques lors de l'ajout d'anions inorganiques compte tenu de l'effet de piégeage des espèces réactives comme cela est décrit dans le tableau I-5. Les potentiels d'oxydations des radicaux obtenus en présence d'ions inorganiques sont plus faibles que ceux des radicaux en leur absence. Par conséquent, les constantes de vitesse de réactions et donc l'efficacité de ces radicaux pour la dégradation des polluants organiques diminuent.

Plusieurs travaux ont rapporté l'utilisation des ions chlorures [39]. Ces derniers donnent une meilleure efficacité et une inhibition plus faible comme le montrent les valeurs des constantes de vitesses données dans le tableau I-6.

**Tableau I-5** : Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  avec quelques ions inorganiques.

Les ions	Réactions	k (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Équations	Références
$\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^\bullet$	$8,5 \times 10^6$	(I-18)	[17]
	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$9,1 \times 10^6$	(I-19)	
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^\bullet$	$3,9 \times 10^8$	(I-20)	[37]
	$\text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	$6,1 \times 10^6$	(I-21)	
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^- + \text{HPO}_4^\bullet$	$1,5 \times 10^5$	(I-22)	[17]
	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^\bullet$	$1,2 \times 10^6$	(I-23)	
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$	$2 \times 10^4$	(I-24)	[38]
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$	$5 \times 10^4$	(I-25)	

**Tableau I-6** : Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de  $OH^\bullet$  et  $SO_4^{\bullet-}$  avec les chlorures.

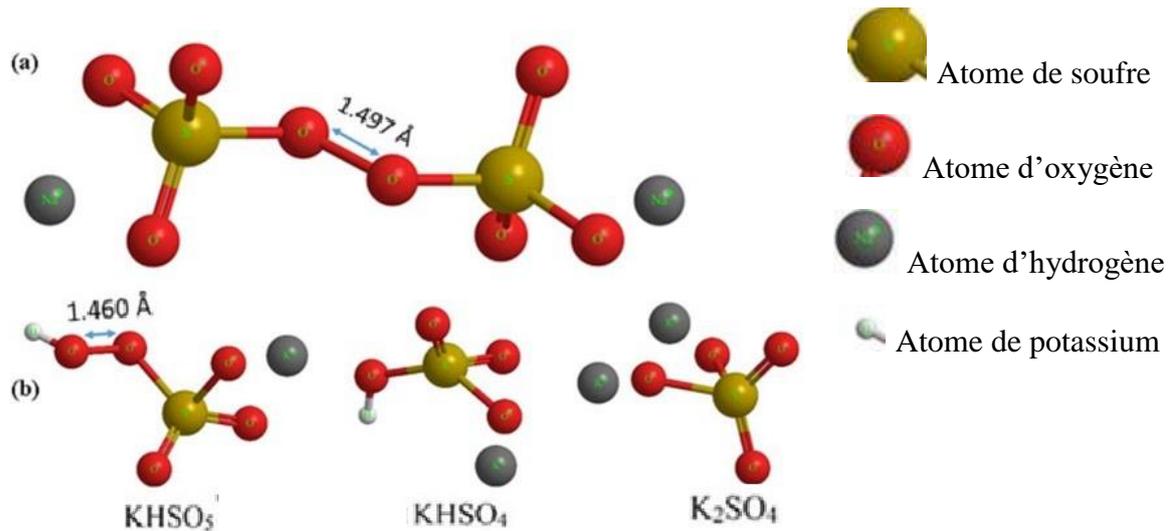
Réactions avec les ions chlorures	$k$ ( $M^{-1}.s^{-1}$ )	$k^{-1}$ ( $M^{-1}.s^{-1}$ )	Equations
$Cl^- + SO_4^{\bullet-} \leftrightarrow Cl^\bullet + SO_4^{2-}$	$4,7 \times 10^8$	$2,5 \times 10^8$	(I-26)
$Cl^\bullet + H_2O \leftrightarrow ClOH^{\bullet-} + H^+$	$1,6 \times 10^5$	$2,1 \times 10^{10}$	(I-27)
$ClOH^{\bullet-} \leftrightarrow Cl^- + OH^\bullet$	$6,1 \times 10^9$	$4,3 \times 10^9$	(I-28)
$Cl^- + Cl^\bullet \leftrightarrow Cl_2^{\bullet-}$	$7,8 \times 10^9$	$5,7 \times 10^4$	(I-29)
$Cl_2^{\bullet-} + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow Cl_2 + 2Cl^-$			(I-30)
$Cl_2^{\bullet-} + H_2O \leftrightarrow ClOH^{\bullet-} + HCl$	$< 100 s^{-1}$		(I-31)

#### IV.4. Le peroxymonosulfate

Afin de produire les radicaux sulfates, on utilise en général du peroxymonosulfate de potassium ou du peroxydisulfate de sodium. En 2004, Anipsitakis et Dionysiou ont introduit le peroxymonosulfate (PMS) pour la dégradation des polluants organiques [40]. Le PMS a été utilisé comme additif sans chlore dans les piscines pour leur désinfection [27,43-45].

Il représente une alternative à l'agent de blanchiment à base de chlore utilisé dans l'industrie du papier. Le peroxymonosulfate qui a pour origine l'acide de Caro ( $KHSO_5$ ), a été analysé pour la première fois par Heinrich Caro et il est également connu sous le nom d'acide persulfurique, peroxymonosulfurique ou peroxy-sulfurique [45]. L'acide de Caro est un acide très réactif et puissant qui se dissout rapidement dans l'eau à des niveaux de pH neutres.

Le sel de potassium du peroxymonosulfate représenté sur la figure I-2 est stable sous forme d'un sel triple ( $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ ) [46]. Ce sel est commercialisé par Evonik et Dupont sous les noms commerciaux de Caroat et Oxone respectivement. L'oxone est préparé par réaction d'une solution de  $H_2O_2$  avec de l'oléum et un composé alcalin de potassium. C'est un solide cristallin blanc qui est très stable, non toxique, bon marché et facilement soluble dans l'eau. Sa solubilité est supérieure à  $250 g.L^{-1}$  à  $20^\circ C$  [47].

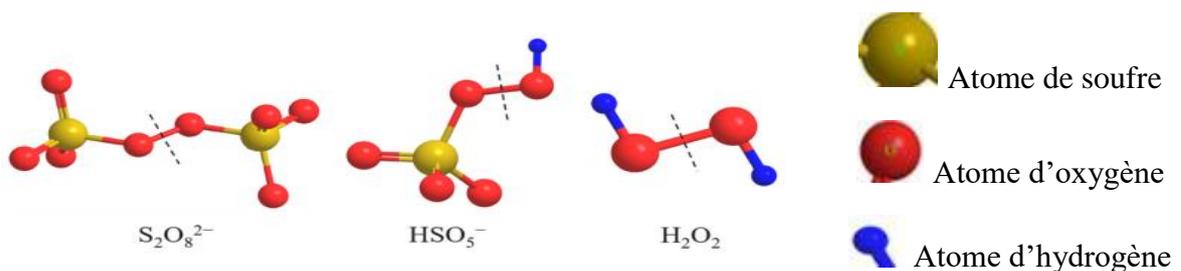


**Figure I-2** : Structure moléculaire du peroxydisulfate de potassium et du triple sel peroxymonosulfate de potassium [47] .

Le PMS est un oxydant asymétrique avec un potentiel redox de 1,82 V. L'équation (I-32) présente la réduction de  $\text{HSO}_5^-$ . Il peut oxyder partiellement certains composés organiques. Même si le PMS est un oxydant fort, sa réaction directe avec la plupart des polluants est trop lente.



Lors du clivage homolytique de la liaison peroxy (figure I-3) du peroxymonosulfate (PMS) ou du persulfate (PS), lors de leur activation, permet de générer le radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) qui est un oxydant puissant.



**Figure I-3** : Les structures moléculaires de PDS, PMS et  $\text{H}_2\text{O}_2$  [48]

Dans la littérature, plusieurs méthodes d'activation du PMS ont été rapporté. Elles peuvent être divisées en deux grandes catégories, l'activation catalytique en phase homogène et en phase hétérogène. D'autres auteurs ont proposé des moyens de combiner l'oxydation à la lumière ultraviolette ou visible ou aux ultrasons [59].

---

## V. Activation du PMS par les catalyseurs en phase hétérogène

La méthode d'activation du PMS en employant des catalyseurs en phase hétérogène permet une utilisation durable des ressources énergétiques et chimiques pour la protection d'environnement. Dans ce cas, le catalyseur solide peut être facilement séparé de l'eau traitée pour être réutilisé. Un traitement secondaire pour éliminer les métaux dissouts de l'eau traitée n'est pas nécessaire et il est plus tolérant vis-à-vis des conditions de fonctionnement extrêmes [12].

### V.1. Les catalyseurs à base de métaux de transition

Pour l'activation du PMS par un catalyseur hétérogène, de nombreuses études ont adopté des catalyseurs d'oxyde de cobalt, car le Co a été identifié comme l'activateur de PMS le plus efficace et qui donne d'excellents résultats pour la dégradation des polluants organiques [27,41,60-62]. Cependant, la présence de certains ions métalliques en solution dans l'eau cause de graves problèmes de santé. C'est le cas du cobalt qui est dissout dans l'eau [27].

Pour cela, il est préférable de travailler en phase hétérogène où la pollution des ions métalliques est très réduite, voire supprimée. La catalyse hétérogène rend la dissolution des métaux de transition très minime voir négligeable et conduit à une activité catalytique et une stabilité plus élevées en raison de nouvelles propriétés physico-chimiques provenant de l'interaction entre les métaux et les supports [63-66]. En général, les ions de métaux de transition utilisés pour activer le PMS sont  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Parmi ces métaux de transition, le Co, le Fe et le Mn sont les plus couramment utilisés et l'efficacité d'activation du PMS suit cet ordre :  $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$  [67].

Pour pallier la dissolution des métaux dans l'eau, les métaux de transition sont portés sur les supports hétérogènes qui sont :

**a. Les supports oxydes :** Les oxydes, tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  ont été largement utilisés comme supports pour les applications catalytiques. Étant donné que les ions de cobalt, peuvent être considérés comme des acides de Lewis, la présence de centres basiques à la surface des supports favorise la dispersion des espèces cobalt. Ce qui augmenterait le contact entre les espèces cobalt et le peroxymonosulfate et contribuerait à une meilleure efficacité catalytique [74].

**b. Les supports moléculaires :** La zéolite, l'un des tamis moléculaires les plus couramment utilisés, est composée d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres et parfois octaèdres métal-

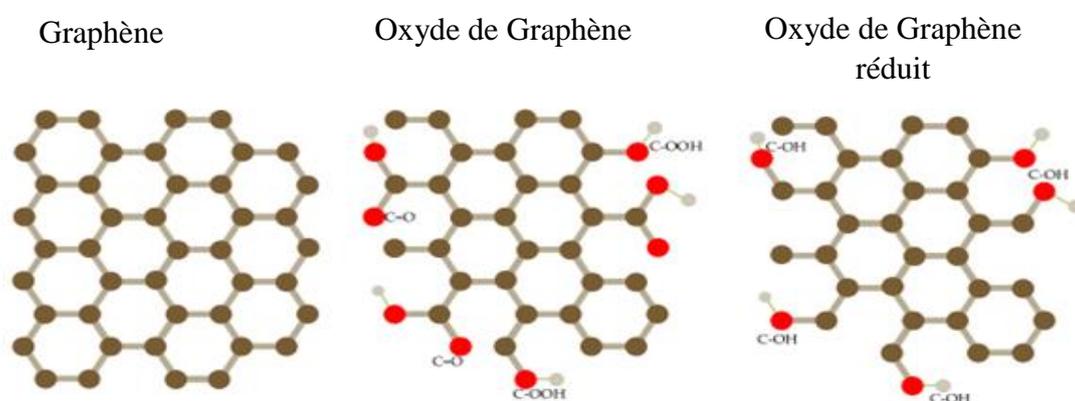
oxygène et possède des propriétés importantes qui permettent de l'utiliser en tant que support moléculaire.

**c. Les supports à base de carbone :** Les matériaux dérivant du carbone tels que le charbon actif, les fibres de carbone activé, le graphite et les nanotubes de carbone, le graphène, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit sont considérés comme des supports prometteurs. Ceci est attribué à leur surface spécifique élevée, la taille de leurs pores contrôlables, leur inertie chimique, leur conductivité et à leurs propriétés d'adsorption. À l'heure actuelle, étant donné que les matériaux dérivant du carbone peuvent absolument empêcher la lixiviation potentielle des métaux toxiques et la contamination secondaire, l'oxyde de graphène est fréquemment utilisé comme catalyseur sans métal [82].

## V.2. Les catalyseurs au carbone non métalliques

Un catalyseur non métallique comporte uniquement les catalyseurs à base de carbone et sont relativement abondants et ont un potentiel énorme pour une application pratique. Ces composés carbonés, à l'exemple le graphène et les fullerènes, ont une structure conjuguée et des symétries moléculaires inhabituelles. Leurs hybrides 3D présentent des capacités électroniques, photoniques, magnétiques et électro-catalytiques très intéressantes. Ces matériaux sont utilisés en tant que catalyseurs sans métal en vue de diverses applications [75].

Le graphène est un matériau de carbone bidimensionnel constitué d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et il possède un réseau treillis hexagonal en nid d'abeille qui s'étend à l'infini. Selon la structure moléculaire, on peut avoir du graphène, de l'oxyde de graphène ou de l'oxyde de graphène réduit qui ont des formes, des structures et des performances différentes. Ces différentes formes sont représentées dans la figure I-4 [79].



**Figure I-4 :** Structures des matériaux à base de graphène [79].

Les catalyseurs à base de graphène sont de très performants catalyseurs car ils sont dotés de plusieurs caractéristiques. Le graphène présente une surface spécifique très importante ( $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ce qui augmente la surface de contact catalyseur-PMS, une conductivité électrique élevée, une excellente mobilité d'électrons grâce à la grande densité d'électron  $sp^2$  permettant le bon déroulement des réactions oxydo- réductrices.

Grâce à ses propriétés, l'oxyde de graphène réduit (rGO) a été très utilisé comme support de catalyseurs pour divers oxydes métalliques. Li et *al.* [82] ont montré que le rGO peut agir comme un matériau d'activation efficace du peroxymonosulfate pour générer les radicaux sulfates  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . Le rGO s'est avéré plus efficace que les autres allotropes de carbone, le graphite, le charbon actif, les nanotubes de carbones multi parois et même l'oxyde de graphène (GO) [82]. Il a été démontré que la surface de rGO et les bords en zig-zag ont des densités élevées de fractions actives redox avec des électrons mobiles et une densité de défauts favorable pour l'activation du peroxymonosulfate. Les groupements fonctionnels cétoniques de la surface de rGO subissent des réactions de transfert d'électrons avec le PMS pour produire des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{SO}_5^{\bullet-}$ . Les groupes fonctionnels oxygénés dans le rGO notamment les groupes cétoniques et quinoides nucléophiles sont des sites actifs très riches en électrons qui interviennent dans les réactions redox décrites par les équations (I-33) et (I-34) [83].



### V.3. Les catalyseurs magnétiques

La séparation des nano-catalyseurs des solutions aqueuses est un problème majeur pour l'application pratique dans la purification de l'eau en tant que méthode de séparation conventionnelle. La filtration provoque le blocage des filtres tandis que la centrifugation pourrait difficilement donner une séparation complète même avec une consommation d'énergie élevée. Au cours de ces dernières décennies, les catalyseurs magnétiques ont été considérés comme une solution idéale à ce problème en raison de leur simplicité de séparation en appliquant un champ magnétique externe. Des travaux avec les nanoparticules magnétiques de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sont souvent rapportés dans la littérature [74].

## VI. Activation du PMS par irradiation UV

Les rayonnements ultraviolets et les rayons  $\gamma$  peuvent activer le peroxymonosulfate. Le rayonnement ultraviolet est considéré comme un moyen écologique rentable pour activer le PMS pour dégrader les polluants organiques dans l'eau et les eaux usées. La longueur d'onde la plus utilisée est 254 nm et se situe dans l'absorbance énergétique de la plage ultraviolette. Les rayonnements  $\gamma$  peuvent également activer le PMS mais peu d'études ont été menées sur cela. Pour l'activation du PMS par les ultraviolets, un premier mécanisme peut être impliqué et concerne le clivage de la liaison O – O par l'apport d'énergie de l'ultraviolet comme représenté dans les équations (I-35, I-36) :



Dans un second mécanisme, montré dans les équations (I-37, I-38), la molécule d'eau irradiée par les UV peut produire un radical ( $\text{H}^\bullet$ ) qui active le PMS par conduction électronique [84].



## VII. Activation du PMS par les ultrasons

En appliquant les ultrasons, de minuscules bulles d'air dans l'eau peuvent se former et grossir et s'effondrer ou disparaître. La cavitation acoustique est un phénomène important où l'effondrement de bulles de cavitation induit des conditions extrêmes de plusieurs milliers de degrés [84]. Le peroxymonosulfate peut être directement activé en  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ce qui améliore l'efficacité de dégradation des matières organiques. L'efficacité des ultrasons s'explique par la puissance et les effets de cavitation [85]. Une puissance trop élevée n'améliore pas d'avantage l'efficacité de dégradation qui a été attribuée à l'effondrement insuffisant des bulles de cavitation [28, 87, 88].

Les équations (I-39, I-40, I-41) illustrent l'effet des ultrasons sur la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .





### VIII. Identification des radicaux hydroxyles et sulfates

Les radicaux libres, tels que les radicaux hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ) et sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ), jouent un rôle très important dans de nombreuses réactions chimiques, notamment dans les processus d'oxydation et de dégradation. Leur identification est cruciale pour de nombreuses applications scientifiques et industrielles en permettant la compréhension des interactions chimiques présentes et de leur rôle dans les divers processus. Elle est essentielle pour comprendre leur comportement chimique et déterminer les entités responsables de la dégradation. Deux méthodes principales permettent cette identification. Il s'agit de la résonance paramagnétique électronique (RPE) et des tests de piégeage à base d'alcools.

#### VIII.1. La résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE), également connue sous le nom de résonance de spin électronique (RSE) ou résonance magnétique électronique (RME), est souvent décrite comme la meilleure technique pour la détection et la caractérisation des radicaux dans les systèmes chimiques, biologiques et médicaux.

La spectroscopie par résonance magnétique a été largement utilisée dans le cas de la décomposition du peroxymonosulfate en radicaux hydroxyle et sulfate. Cette technique est également utilisée pour la détermination du mécanisme et pour la détection des radicaux libres dont la durée de vie est trop courte. Le piège à spin le plus courant est le 5,5-diméthylpyrroline N-oxyde (DMPO) réagissant avec les radicaux hydroxyles et sulfates entraînant la formation d'un adduit de spin stable et distinct qui peut être détecté par la technique RPE [28].

#### VIII.2. Tests de piégeage à base d'alcools

Dans le but de détecter l'espèce radicalaire dominante (radical hydroxyle ou radical sulfate), des alcools notamment l'éthanol (EtOH), le méthanol (MeOH) et le *tert*-butanol (TBA) sont ajoutés à la solution. Cette étude est classée comme une méthode chimique dans laquelle les scientifiques tirent parti de la différence entre les vitesses de réaction des deux catégories d'alcools mentionnées (alcools contenant de l'hydrogène alpha comme l'éthanol et alcools

sans hydrogène alpha comme le méthanol et le *tert*butanol) avec le radical hydroxyle et le radical sulfate.

Dans le tableau I-7 sont donnés des exemples de constantes de vitesse du second ordre des réactions liées à certains piègeurs de radicaux couramment utilisés avec les radicaux hydroxyles et sulfates. Pendant la réaction de dégradation des composés organiques, l'alcool ajouté dans la solution réagit avec les espèces radicalaires car il est en compétition avec le polluant organique. Ce qui engendre la diminution du taux de dégradation.

**Tableau I-7** : Constantes de vitesse du second ordre des réactions liées à certains piègeurs de radicaux avec les radicaux  $OH^\bullet$  et  $SO_4^{\bullet-}$ .

Alcool	Constante de vitesse ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ ) $k_{OH^\bullet}$	Constante de vitesse ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ ) $k_{SO_4^{\bullet-}}$
<b>Tertio-butanol</b>	$6 \times 10^8$	$(4-9,1) \times 10^5$
<b>Méthanol</b>	$9,7 \times 10^8$	$3,8 \times 10^8$
<b>Éthanol</b>	$(1,2-2,8) \times 10^9$	$(1,6-7,7) \times 10^7$

Le radical  $OH^\bullet$  est piégé préférentiellement par le tertio butanol qui ne contient pas d'hydrogène en position  $\alpha$ . La vitesse de la réaction avec le radical hydroxyle est égale à  $6 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$  et avec le radical sulfate, elle varie de  $4,0 \cdot 10^5$  à  $9,1 \cdot 10^5 M^{-1} \cdot s^{-1}$ . En revanche, le radical  $SO_4^{\bullet-}$  est piégé par l'éthanol ayant un hydrogène en position  $\alpha$ . Les vitesses de réaction pour le radical sulfate varient de  $1,6 \cdot 10^7$  –  $7,7 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$  et pour le radical hydroxyle elle varie entre  $1,2 \cdot 10^9$  –  $2,8 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$  [42,89,90].

Par conséquent, le TBA est considéré comme étant le piègeur des radicaux hydroxyles en raison de sa vitesse de réaction qui est 1000 fois supérieure à celle constatée avec le radical sulfate. Par contre, l'éthanol piège les deux radicaux  $OH^\bullet$  et  $SO_4^{\bullet-}$  avec des constantes de vitesse qui sont assez voisines.

Il existe d'autres espèces réactives responsables de la dégradation des polluants autres que le radical  $OH^\bullet$  ou  $SO_4^{\bullet-}$  notamment l'oxygène singulet. Certains travaux ont démontré que le peroxymonosulfate peut être activé pour produire de l'oxygène singulet ( $^1O_2$ ). Il a été démontré que l'azide de sodium ( $NaN_3$ ) piège efficacement le  $^1O_2$ , en réagissant directement avec le peroxymonosulfate, avec une constante de vitesse de  $2 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$  [88]. Si une inhibition est plus élevée sur la dégradation des polluants lors de l'ajout du  $NaN_3$  en présence du PMS cela peut indiquer que le  $^1O_2$  est responsable de la dégradation. Ceci peut indiquer

aussi, qu'à l'exception du processus d'oxydation radicalaire, d'autres processus d'oxydation non radicalaires comme l'oxydation directe du PMS par l'oxygène singulet peuvent également se produire.

## **B. Généralités sur les nanomatériaux**

La nanotechnologie combine des domaines distincts tels que l'ingénierie, la chimie, la physique dans le but ultime de créer des objets à l'échelle nanométrique. Le terme nanotechnologie décrit la manipulation de la matière qui est faite par des méthodes chimiques, moléculaires et supramoléculaires [90].

Les nanomatériaux ont émergé comme une classe très intéressante de matériaux qui ont au moins une dimension dans la gamme de 1 à 100 nm [91]. Des surfaces actives exceptionnellement élevées peuvent être atteintes grâce à la conception rationnelle des nanomatériaux. Les nanomatériaux peuvent être produits avec des propriétés magnétiques, électriques, optiques, mécaniques et catalytiques exceptionnelles qui sont sensiblement différentes de leurs matériaux homologues massifs. Ces propriétés peuvent être ajustées en contrôlant précisément la taille, la forme, les conditions de synthèse et la fonctionnalisation.

### **I. Les nanomatériaux**

Les nanomatériaux sont différents des matériaux massifs en tout point de vue et sont obtenus par des méthodes d'élaboration très différentes. Ils sont élaborés soit par des technologies qui permettent une réduction de la taille des composants, soit par la production de nano-objets qui s'auto-organisent.

Nous définissons d'abord dans le tableau I-8 les termes les plus utilisés dans le domaine des nanotechnologies et des nanomatériaux.

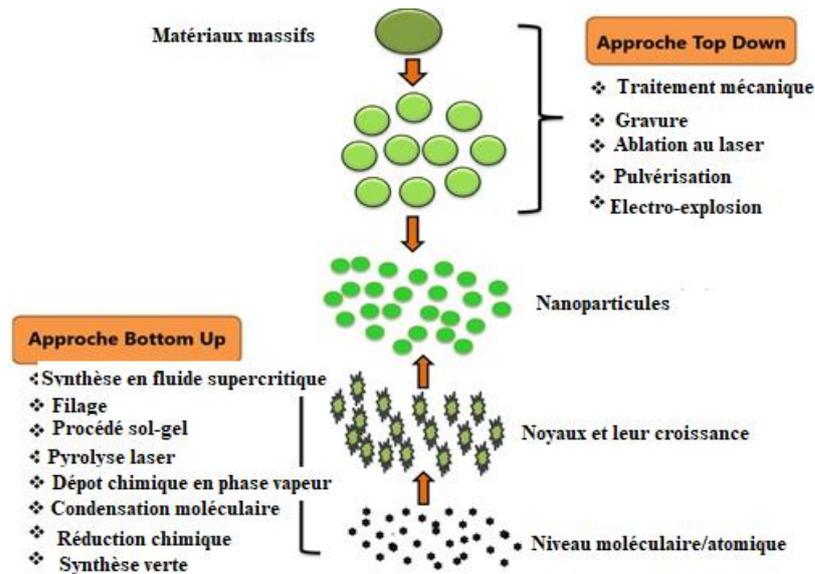
**Tableau I-8** : Description de quelques termes associés aux nanomatériaux.

<b>Terme</b>	<b>Description</b>	<b>Ref</b>
Nanotechnologie	Elle fait référence à la technologie à l'échelle nanométrique dans laquelle les matériaux, les dispositifs ou les systèmes sont développés en contrôlant la matière à l'échelle nanométrique.	[92]
Nano fabrication	Elle fait référence à la fabrication à l'échelle nanométrique et réalisée via des méthodes ascendantes ou descendantes	[93]
Échelle nanométrique	Une échelle couvrant le domaine de 1 à 100 nm.	[94]
Nanomatériau	Il est appelé nanomatériau s'il a au moins une dimension dans la gamme nanométrique de 1 à 100 nm.	[95]
Nanoparticule	Une particule est appelée une nanoparticule lorsque toutes des dimensions sont à l'échelle nanométrique.	[95]
Rapport d'aspect	Le rapport d'aspect d'un nano-objet est défini comme le rapport de la longueur du grand axe à la largeur du petit axe	[98]
Nanosphère	C'est une particule qui a un rapport d'aspect égal à l'unité	[98]
Nanorod	Nanorod ou nano bâtonnet est un terme utilisé lorsque les axes les plus courts et les plus longs ont des longueurs différentes. Les nanorods ont une largeur comprise entre 1 et 100 nm et un rapport d'aspect supérieur à l'unité.	[96, 98]
Nano-fibre	C'est un nano-objet à deux dimensions dans le domaine nanométrique et une troisième dimension qui est significativement plus grande.	[95]
Nanofils	Ils sont analogues aux nanorods, mais avec un rapport d'aspect plus élevé.	[98]
Matériau nanostructuré	Il s'agit d'un terme utilisé pour les matériaux qui ont des éléments structuraux, des molécules, des cristallites ou des clusters dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm	[99]
Nanocomposite	Les nanocomposites sont des matériaux multi composants avec plusieurs domaines de phase différents dans lesquels au moins une des phases a une dimension de l'ordre du nanomètre	[62]

## II. Approches et méthodes d'élaborations des nanomatériaux

Les méthodes de synthèses jouent un rôle important pour produire des matériaux de haute qualité en termes de morphologie, de pureté, de stabilité et de surface. Les stratégies chimiques basées sur les solutions fournissent des voies simples et puissantes vers les nanocristaux permettant la préparation de toutes sortes de nanomatériaux.

On distingue deux grandes catégories de méthodes de synthèses correspondant à l'approche Bottom Up et l'approche Top Down. Pendant le cours ascendant (Bottom Up), les ions sont combinés chimiquement pour former des particules. Tandis que dans le cours descendant (Top Down), les matériaux sont pulvérisés pour former de minuscules particules. La figure I-5 représente la synthèse de nanomatériaux par ces deux approches [100].



**Figure I-5 :** Synthèse de nanomatériaux par les approches Bottom Up et Top Down [100].

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux ont été mises en œuvre. Elles comportent des méthodes physiques et des méthodes chimiques. Dans certaines méthodes, on opère en voie sèche et dans d'autres en milieu humide.

## II.1. Méthodes physiques

Les méthodes physiques sont généralement connues sous le nom d'approche Top Down. Dans cette catégorie de méthodes, une force externe telle que la température ou la pression est appliquée pour initier la réaction et elle ne nécessite pas de solvant. Elle est généralement, utilisée pour la production de matériaux en masse.

Dans l'approche Top-Down, un bloc de matériau massif est fragmenté pour obtenir des particules de taille nanométrique. Les méthodes Top-Down de fabrication des nanomatériaux incluent les techniques en phase solide, à savoir le broyage (mécanique et mécano-chimique), la gravure, l'électro-explosion, la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, la lithographie, les techniques à base d'aérosol (électro-pulvérisation et pyrolyse par flamme) ainsi que les méthodes en phase liquide (électrofilage) [101]. Le principal inconvénient de l'approche Top-Down est l'imperfection de la structure de surface. Par exemple, les nanoparticules produites par attrition présentent une distribution de taille relativement large, des formes et des géométries variées. De plus, elles peuvent contenir une quantité significative d'impuretés [101].

**a. Le traitement mécanique :** Le broyage mécanique réduit la taille des particules et les mélange pour créer de nouvelles phases en utilisant des billes dans un broyeur à haute énergie. La cinétique du procédé dépend de facteurs tels que la taille des billes, la vitesse de broyage, la température et de la durée du traitement. Les matériaux denses comme l'acier ou le carbure de tungstène sont préférés pour maximiser l'énergie transférée aux particules. La température du broyage influence les transformations de phase, avec des phases amorphes formées à basse température et des phases intermétalliques à haute température [101].

**b. La gravure :** Ce procédé consiste traditionnellement à utiliser un acide fort ou un mordant (un liquide corrosif) pour attaquer les parties non protégées d'une surface métallique afin de créer un motif dans le métal. Dans l'approche moderne de la micro fabrication, différentes méthodes de gravure sont utilisées, notamment la gravure chimique humide et la gravure sèche [101].

**c. L'ablation LASER :** L'ablation laser désigne le retrait d'une partie du matériau d'une surface en utilisant l'irradiation par Laser. L'appareil d'ablation laser se compose de deux parties essentielles : un laser à impulsions et une chambre d'ablation. La haute puissance du faisceau laser provoque une forte absorption de lumière à la surface de la cible, ce qui fait augmenter rapidement la température du matériau absorbant. Par conséquent, le matériau à la surface de la cible se vaporise en une plume Laser [101].

**d. La pulvérisation :** La pulvérisation est un processus où des particules sont éjectées d'un matériau solide par bombardement avec des particules énergétiques, généralement des ions gazeux. Cela permet de transférer de l'énergie aux atomes de surface qui peuvent ensuite se déposer sur un substrat. Dans une chambre à vide, une tension est appliquée entre la cible et le substrat, créant un plasma à partir d'un gaz comme l'argon, ce qui permet d'éjecter des particules du matériau [101].

## II.2. Méthodes chimiques

Le manque de contrôle sur la morphologie et la taille conduit au besoin de méthodes humides ou méthodes chimiques. Ces méthodes sont généralement considérées comme approche Bottom Up. Les réactions peuvent être réalisés dans l'eau ou dans des solvants organiques et peuvent être effectuées à température ambiante ou dans des plages de températures plus élevées.

**a. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :** Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur ont une grande importance dans la génération de nanomatériaux à base de carbone.

En CVD, un film mince est formé sur la surface du substrat via la réaction chimique de précurseurs en phase vapeur. Un précurseur est considéré comme adapté à la CVD s'il présente une volatilité adéquate, une pureté chimique élevée, une bonne stabilité pendant l'évaporation, un faible coût, une nature non dangereuse et une longue durée de conservation [102].

**b. La méthode sol-gel :** La méthode sol-gel est une technique de chimie humide largement employée pour le développement de nanomatériaux. Cette méthode est utilisée pour le développement de divers types de nanomatériaux à base d'oxydes métalliques de haute qualité. Elle est appelée méthode sol-gel car, lors de la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques, le précurseur liquide est transformé en sol et celui-ci est finalement converti en une structure de réseau appelée gel. Les précurseurs classiques pour la génération de nanomatériaux par la méthode sol-gel sont les alcoxydes métalliques ( $M(OR)_n$ ).

La synthèse de nanoparticules par la méthode sol-gel peut être réalisée en plusieurs étapes. Dans la première étape, l'hydrolyse de l'oxyde métallique a lieu dans l'eau ou à l'aide d'un alcool pour former un sol. Dans l'étape suivante, la condensation a lieu entraînant une augmentation de la viscosité du solvant pour former des structures poreuses. Au cours du processus de condensation ou de polycondensation, des ponts hydroxo ( $M-OH-M$ ) ou oxo ( $M-O-M$ ) se forment entraînant la formation du métal hydroxy-polymère ou métal-oxo-polymère en solution. Au cours du processus de vieillissement, la polycondensation se poursuit avec des modifications de la structure, des propriétés et de la porosité. La porosité diminue et la distance entre les particules colloïdales augmente. Après ce processus, un séchage, au cours duquel l'eau et les solvants organiques sont éliminés du gel, a lieu.

La méthode sol-gel est économique et présente de nombreux autres avantages. Le matériau produit est de nature homogène, la température de traitement est inférieure à 100 °C, le temps de traitement est court et un bon contrôle stœchiométrique est obtenu. De plus c'est l'une des meilleures méthodes de synthèse pour contrôler la composition, la microstructure, la pureté et la forme des matériaux en ajustant les différents paramètres du sol. Il est possible aussi de contrôler la vitesse d'agitation. Ces avantages couplés à sa simplicité en termes de procédure de synthèse rendent la méthode sol gel attractive [102].

**c. La méthode de co-précipitation :** La technique de co-précipitation consiste à précipiter du métal sous forme d'hydroxyde à partir d'un précurseur de sel à l'aide d'une base dans un solvant. La libération contrôlée d'anions et de cations aide à réguler la cinétique de nucléation

et de croissance des particules, ce qui aide à synthétiser des nanoparticules mono dispersées [102]. Le produit chimique qui transforme la solution liquide en solide s'appelle le « précipitant ». Il est utilisé pour synthétiser des nanoparticules uniformes. Dans ce procédé, la solution aqueuse contient le mélange de métaux de transition divalents et trivalents sous forme mixte dans le rapport molaire de 1 : 2 respectivement [102].

Cependant, le contrôle de l'homogénéité chimique et de la taille des particules est difficile dans la précipitation d'oxydes mixtes. Par conséquent, des modifications récentes, telles que l'application de surfactants, des méthodes sono chimiques et des précipitations réactives à haute gravité, ont contribué à réguler correctement les caractéristiques morphologiques. De plus, le contrôle approprié des paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration des réactifs, et la température sont importants. Ils jouent un rôle déterminant dans le processus de précipitation.

**d. La méthode solvothermale et hydrothermale :** Le tout premier travail sur la synthèse hydrothermale a été fait par Schafhäütl en 1845 [103, 104]. La synthèse hydrothermale est une méthode généralement adaptée pour synthétiser des nanostructures d'oxydes métalliques, des métaux libres et des chalcogénures. D'autres matériaux peuvent également être préparés en utilisant ce procédé.

En général, pour la synthèse hydrothermale, les réactifs en milieu aqueux sont conservés dans un récipient fermé appelé autoclave et maintenus à hautes température et pression pour une réaction appropriée. L'autoclave est un récipient scellé qui contient une chambre de réaction en acier inoxydable revêtue de téflon. Un autoclave peut supporter une température aussi élevée que 250 °C et une pression de 15 MPa, selon les spécifications des fabricants.

Les réactions hydro ou solvothermiques sont régies par les propriétés physicochimiques du solvant associées à la nature du précurseur. Dans le même temps, les propriétés du solvant sont directement associées aux caractéristiques thermodynamiques telles que la température et la pression et ont donc un rôle clé dans le contrôle de la réaction. La viscosité de l'eau diminue avec l'augmentation de la température, ce qui améliore la mobilité des précurseurs par rapport à celle à pression et température ambiantes. Un faible volume de solvant entraîne une faible pression même à des températures élevées et un volume de solvant élevé peut créer une pression élevée même à basses températures dans le même réacteur. Ainsi, la réactivité chimique d'une substance peut être fortement modifiée dans des conditions hydro ou solvothermiques en fonction des conditions de température et de pression ainsi que du pourcentage de remplissage du réacteur.

La cristallisation directe des nanomatériaux à partir de la solution permet un contrôle approprié de la vitesse et de l'uniformité de la nucléation en régulant divers paramètres expérimentaux, tels que le pH, la température, la pression, le temps et la concentration du précurseur. Par conséquent, la taille, la morphologie, la structure et les propriétés des matériaux sont bien contrôlées dans ce processus [106]. De plus, la configuration simple de la synthèse hydrothermale, la faible température de réaction et l'exclusion du traitement thermique pour former des structures cristallines rendent le processus global rentable par rapport aux méthodes physiques [107].

### **C. Conclusion**

Les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates ont des potentiels prometteurs à mettre en œuvre comme traitement efficace de la dépollution. La nouvelle génération de catalyseurs à savoir les catalyseurs à base de carbone particulièrement l'oxyde de graphène réduit, synthétisé par la méthode solvothermale, combiné à des structures métalliques permet d'exploiter l'activation du PMS pour produire des radicaux sulfates efficaces et sélectifs pour la dégradation des polluants organiques. Dans ce contexte, il est intéressant d'étudier le système catalytique CoS-rGO/PMS.

## Références bibliographiques

- [1] R. Fabris et al., « Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters », *Water Research*, vol. 42, n° 15, p. 4188-4196, 2008.
- [2] G. Lofrano et al., Éd., *Emerging Compounds Removal from Wastewater*. in *SpringerBriefs in Molecular Science*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012.
- [3] C. Fn et al., « Factors Affecting Water Pollution: A Review », of *Ecosystem and Echography*, vol. 07, n° 01, 2017.
- [4] L. O'Shea et al., « An economic approach to reducing water pollution: point and diffuse sources », *Science of The Total Environment*, vol. 282-283, p. 49-63, 2002.
- [5] A. R. Bracamontes-Ruelas et al., « Emerging Pollutants in Wastewater, Advanced Oxidation Processes as an Alternative Treatment and Perspectives », *Processes*, vol. 10, n° 5, p. 1041, 2022.
- [6] G. Crini et al., « Wastewater Treatment: An Overview », in *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, vol. 18, G. Crini et E. Lichtfouse, Éd., in *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol. 18. , Springer International Publishing, 2018, p. 1-21.
- [7] A. Gogoi et al., « Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review », *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 6, p. 169-180, 2018.
- [8] C. Teodosiu et al., « Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment », *Journal of Cleaner Production*, vol. 197, p. 1210-1221, 2018.
- [9] N. H. Tran et al. « Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review », *Water Research*, vol. 133, p. 182-207, 2018.
- [10] O. M. Rodriguez-Narvaez et al., « Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 323, p. 361-380, 2017.
- [11] R. Ferrando et al., « Nanoalloys in catalysis », in *Frontiers of Nanoscience*, vol. 10, Elsevier, 2016, p. 229-243.

- [12] Q. Zhao et al., « Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications », *Chemosphere*, vol. 189, p. 224-238, 2017.
- [13] G. Lama et al., « Heterogeneous Advanced Oxidation Processes: Current Approaches for Wastewater Treatment », *Catalysts*, vol. 12, n° 3, p. 344, 2022.
- [14] E. Brillas et al., « Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry », *Chemical Reviews Journal* ., vol. 109, n° 12, p. 6570-6631, 2009.
- [15] J. L. Wang et al., « Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 42, n° 3, p. 251-325, 2012.
- [16] J. M. Poyatos et al., « Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art », *Water Air Soil Pollut*, vol. 205, n° 1-4, p. 187-204, 2010.
- [17] G. V. Buxton et al., « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\cdot/\text{O}^\cdot$  in Aqueous Solution », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 17, n° 2, p. 513-886, 1988.
- [18] K. Okamoto et al., « Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over  $\text{TiO}_2$  Powder », *Chemical Society of Japan* , vol. 58, n° 7, p. 2015-2022, 1985.
- [19] W. H. Glaze et al., « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation », *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9, n° 4, p. 335-352, 1987.
- [20] R. D. Nelson Jr et al., « Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase », *National Standard Reference Data System*, 1967.
- [21] S. A. Fast et al., « A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal », *Environmental Processes*, vol. 4, n° 1, p. 283-302, 2017.
- [22] R. Yogamalar et al., « X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles », *Solid State Communications*, vol. 149, n° 43-44, p. 1919-1923, nov. 2009.

- [23] A. R. Ribeiro et al., « An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU », *Environment International*, vol. 75, p. 33-51, 2015.
- [24] O. M. Rodriguez-Narvaez et al., « Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 323, p. 361-380, 2017.
- [25] X. Chen, S. Shen et al., « Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation », *Chemical Reviews.*, vol. 110, n° 11, p. 6503-6570, 2010.
- [26] W. R. Haag et al., « Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants », *Environmental Science and Technology Journal*, vol. 26, n° 5, p. 1005-1013, 1992.
- [27] W.-D. Oh et al., « Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, p. 169-201, 2016.
- [28] F. Ghanbari et al., « Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 310, p. 41-62, 2017.
- [29] M. Ahmadi et al., « Photocatalysis assisted by peroxymonosulfate and persulfate for benzotriazole degradation: effect of pH on sulfate and hydroxyl radicals », *Water Science and Technology*, vol. 72, n° 11, p. 2095-2102, 2015.
- [30] G. P. Anipsitakis et al., « Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt », *Environmental Science and Technology Journal.*, vol. 37, n° 20, p. 4790-4797, 2003.
- [31] T. Ye et al., « Chemical structure-based predictive model for the oxidation of trace organic contaminants by sulfate radical », *Water Research*, vol. 116, p. 106-115, 2017.
- [32] S. Hisaindee et al., « Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 49, p. 31-44, 2013.
- [33] C. Liu, B. Wu et al., « Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, p. 865-875, 2018.

- [34] A. Ghauch et al., « Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H<sub>2</sub>O systems: Kinetics and products », *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, p. 162-171, 2012.
- [35] A. Ghauch et al., « Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: A kinetics study », *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, p. 483-492, 2012.
- [36] C. Serge et al., « Elimination de substances pharmaceutiques d'effluents urbains par un procédé d'oxydation avancée basé sur le radical sulfate », Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2013.
- [37] NETA et al, « Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol 17, no 3, p. 1027-1284, 1988.
- [38] G. A. Epling et al., « Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system », *Chemosphere*, vol. 46, n° 6, p. 937-944, 2002 .
- [39] L. Ismail et al., « Étude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux OH· et SO<sub>4</sub><sup>-</sup> et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations ». Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2016.
- [40] G. P. Anipsitakis et al., « Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants », *Environmental Science and Technology Journal*, vol. 38, n° 13, p. 3705-3712, 2004.
- [41] C. Qi, X. Liu et al., « Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants », *Chemosphere*, vol. 151, p. 280-288, 2016.
- [42] X. Duan et al., « Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n° 4, p. 103849, 2020.
- [43] J. Lee et al., « Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks », *Environmental Science and Technology Journal*, vol. 54, n° 6, p. 3064-3081, 2020.
- [44] S. Ahmed et al., « Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments », *Desalination*, vol. 261, n° 1-2, p. 3-18, 2010.

- [45] L. A. C. Teixeira et al., « Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid », *Minerals Engineering*, vol. 45, p. 81-87, 2013.
- [46] E. J. Behrman et al., « Sodium peroxydisulfate is a stable and cheap substitute for ammonium peroxydisulfate (persulfate) in polyacrylamide gel electrophoresis », *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, vol. 723, n° 1-2, p. 325-326, 1999.
- [47] S. Waclawek et al., « Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 330, p. 44-62, 2017.
- [48] A. R. Chesney et al., « Peroxymonosulfate Rapidly Inactivates the Disease-Associated Prion Protein », *Environmental Science and Technology Journal*, vol. 50, n° 13, p. 7095-7105, 2016.
- [49] X. Pang et al., « LaCoO<sub>3</sub> perovskite oxide activation of peroxymonosulfate for aqueous 2-phenyl-5-sulfobenzimidazole degradation: Effect of synthetic method and the reaction mechanism », *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, p. 897-907, 2016.
- [50] J. Zou et al., « Rapid Acceleration of Ferrous Iron/Peroxymonosulfate Oxidation of Organic Pollutants by Promoting Fe(III)/Fe(II) Cycle with Hydroxylamine », *Environmental Science and Technology Journal*, vol. 47, n° 20, p. 11685-11691, 2013.
- [51] J. Pu, J. Wan et al., « Different Co-based MOFs templated synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles to degrade RhB by activation of oxone », *RSC Advances*, vol. 6, n° 94, p. 91791-91797, 2016.
- [52] M. Yu et al., « Activation of Peroxymonosulfate by Subsurface Minerals », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 191, p. 33-43, 2016.
- [53] J. Flanagan et al., « The active principle of Caro's acid, HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>: X-Ray Crystal Structure of KHSO<sub>5</sub> », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 23, p. 1574-1575, 1984
- [54] G. Chen et al., « Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: A critical review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 408, p. 124461, 2021.

- [55] C. Liang et al., « Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 9, p. 2912-2918, 2008.
- [56] A. A. Berlin et al., « Kinetics of radical-chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds », *Chemical Reviews Journal*, vol. 27, n° 1 PT 1, 1986.
- [57] P. A. Block et al., « Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation in situ chemical oxidation. », *Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. p. 24-27, 2004
- [58] Z. Wei et al., « Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study », *Environmental Science and Technology Journal* , vol. 51, n° 6, p. 3410-3417, 2017.
- [59] G. P. Anipsitakis et al., « Heterogeneous Activation of Oxone Using  $\text{Co}_3\text{O}_4$  », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 27, p. 13052-13055, 2005.
- [60] J. B. Gerken et al., « Electrochemical Water Oxidation with Cobalt-Based Electrocatalysts from pH 0–14: The Thermodynamic Basis for Catalyst Structure, Stability, and Activity », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 36, p. 14431-14442, 2011.
- [61] B. Chen et al., « A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites », *Chemical Society Reviews*., vol. 37, n° 3, p. 568-594, 2008.
- [62] W. Guo et al., « Degradation of antibiotics amoxicillin by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  -catalyzed peroxymonosulfate system », *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 32, n° 2, p. 193-197, 2013.
- [63] Q. Chen et al., « Combination of heterogeneous Fenton-like reaction and photocatalysis using Co– $\text{TiO}_2$  nanocatalyst for activation of  $\text{KHSO}_5$  with visible light irradiation at ambient conditions », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, n° 12, p. 2440-2450, 2014.
- [64] W. Zhang et al., « Supported cobalt oxide on MgO: Highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, n° 1-2, p. 93-99, 2010.

- [65] G. Zhou et al., « Titanate supported cobalt catalysts for photochemical oxidation of phenol under visible light irradiations », *Separation and Purification Technology*, vol. 80, n° 3, p. 626-634, 2011
- [66] H. Sun et al., « Supported cobalt catalysts by one-pot aqueous combustion synthesis for catalytic phenol degradation », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 394, p. 394-400, 2013,.
- [67] Y. Ding et al., « Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, p. 153-162, 2013.
- [68] C.-W. Tang et al., « Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS », *Thermochimica Acta*, vol. 473, n° 1-2, p. 68-73, 2008.
- [69] H.-K. Lin et al., « Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Cobalt Oxide », *Catalysis Letters*, vol.88 , p. 169-174, 2003.
- [70] P. Shao *et al.*, « Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by amorphous boron for degradation of bisphenol S », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 322, p. 532-539, 2017.
- [71] C.-B. Wang et al., « Thermal Characterization and Microstructure Change of Cobalt Oxides », *Catalysis Letters*, vol. 94, n° 1/2, p. 69-74, 2004.
- [72] X. Zheng et al., « Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, p. 132323, 2022.
- [73] D. G. Barceloux et al., « Cobalt », *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, vol. 37, n° 2, p. 201-216, 1999.
- [74] P. Hu et al., « Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, p. 103-117, 2016.
- [75] L. Dai et al., « Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage », *Accounts of Chemical Research Journal*, vol. 46, n° 1, p. 31-42, 2013.

- [76] X. Wan et al., « Focusing on Energy and Optoelectronic Applications: A Journey for Graphene and Graphene Oxide at Large Scale », *Accounts of Chemical Research Journal* , vol. 45, n° 4, p. 598-607, 2012.
- [77] X. Cao et al., « Graphene Oxide as a Carbon Source for Controlled Growth of Carbon Nanowires », *Small*, vol. 7, n° 9, p. 1199-1202, 2011.
- [78] D. Li, T. Wang et al., « Application of Graphene-Based Materials for Detection of Nitrate and Nitrite in Water—A Review », *Sensors*, vol. 20, n° 1, p. 54, 2019.
- [79] Y. Mao et al., « Research Progress on Nitrite Electrochemical Sensor », *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 46, n° 2, p. 147-155, 2018.
- [80] Z. Yilong et al., « Electrochemical and other methods for detection and determination of dissolved nitrite: A review », *International Journal of Electrochemical Science* vol. 10, n° 2, p. 1144-1168, 2015.
- [81] B. Li et al., « Occurrence and distribution of phthalic acid esters and phenols in Hun River Watersheds », *Environmental Earth Sciences* , vol. 73, n° 9, p. 5095-5106, 2015.
- [82] W. Peng et al., « Synthesis of porous reduced graphene oxide as metal-free carbon for adsorption and catalytic oxidation of organics in water », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 19, p. 5854, 2013.
- [83] J. Wang et al., « Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants », *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, p. 1502-1517, 2018.
- [84] H. Lee et al., « Activation of Persulfates by Graphitized Nanodiamonds for Removal of Organic Compounds », *Environmental Science and Technology Journal* , vol. 50, n° 18, p. 10134-10142, sept. 2016.
- [85] P. Devi et al., « In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems », *Science of The Total Environment*, vol. 571, p. 643-657, 2016.
- [86] L. W. Matzek et al., « Activated persulfate for organic chemical degradation: A review », *Chemosphere*, vol. 151, p. 178-188, 2016.

- [87] Y. Zhou et al., « Activation of Peroxymonosulfate by Benzoquinone: A Novel Nonradical Oxidation Process », *Environmental Science and Technology Journal*, vol. 49, n° 21, p. 12941-12950, 2015.
- [88] G. P. Anipsitakis et al., « Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants », *Environmental Science and Technology Journal*, vol. 38, n° 13, p. 3705-3712, 2004,
- [89] F. J. Heiligtag et al., « The fascinating world of nanoparticle research », *Materials Today*, vol. 16, n° 7-8, p. 262-271, 2013.
- [90] P. Walter et al., « Early Use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula », *Nano Letters*, vol. 6, n° 10, p. 2215-2219, 2006.
- [91] W. G. Kreyling et al., « A complementary definition of nanomaterial », *Nano Today*, vol. 5, n° 3, p. 165-168, 2010.
- [92] P. R. Robinson et al., « Introduction to Petroleum Technology », in *Springer Handbook of Petroleum Technology*, C. S. Hsu et P. R. Robinson, Éd., in *Springer Handbooks*, Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 1-83.
- [93] M. Nasrollahzadeh et al., « An Introduction to Nanotechnology », in *Interface Science and Technology*, vol. 28, Elsevier, 2019, p. 1-27.
- [94] F. Trotta et A. Mele, Éd., *Nanosponges: synthesis and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2019.
- [95] J. Jeevanandam, et al., « Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations », *Beilstein Journal Nanotechnology*, vol. 9, p. 1050-1074, 2018.
- [96] S. Shtykov et al., *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [97] C. J. Murphy et al., « Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires », *Advanced Materials*, vol. 14, n° 1, p. 80-82, 2002.
- [98] P. Moriarty, « Nanostructured materials », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, n° 3, p. 297-381, 2001.

- [99] P. Khanna, A. Kaur et al., « Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications », *Journal of Microbiological Methods*, vol. 163, p. 105656, 2019
- [100] N. L. Pacioni et al., « Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles », in *Silver Nanoparticle Applications*, E. I. Alarcon, M. Griffith, et K. I. Udekwu, Éd., *Engineering Materials.*, Cham: Springer International Publishing, 2015, p. 13-46..
- [101] C. Burda et al., « Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes », *Chemical Reviews Journal .*, vol. 105, n° 4, p. 1025-1102, 2005.
- [102] A. Rabenau et al., « The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry », *Angewandte Chemie International Edition* vol. 24, n° 12, p. 1026-1040, 1985.
- [103] K. F. E. Schafthaul et al., « Gelehrte Anzeigen Bayer », *Akkad Journal*, vol. 20, p. 557-561, 1845.
- [104] T. Guo et al., « A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures », *CrystEngComm*, vol. 17, n° 19, p. 3551-3585, 2015.
- [105] C. N. R. Rao et al., « Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles », *Dalton Transactions.*, vol. 41, n° 17, p. 5089, 2012.
- [106] B. L. Cushing et al., « Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles », *Chemical Reviews Journal.*, vol. 104, n° 9, p. 3893-3946, 2004
- [107] N. K. Yetim et al., « Hydrothermal synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with different morphology: Investigation of magnetic and electrochemical properties », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1226, p. 129414, 2021.

**Chapitre II**  
**Synthèse et caractérisation**  
**des nanoparticules Cos, rGO**  
**et CoS-rGO**

Les nanocomposites, constitués de matériaux nanométriques combinés à une matrice, suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés améliorées par rapport aux matériaux conventionnels. Leur élaboration et leur caractérisation sont des étapes essentielles pour optimiser leurs performances et adapter leurs applications dans divers domaines tels que la catalyse, l'électronique et l'énergie.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons particulièrement à la synthèse et à la caractérisation des nanocomposites à base de graphène. Depuis sa première obtention par exfoliation en 2004, le graphène a suscité un grand intérêt dans de nombreux domaines de recherche, depuis sa première élaboration par exfoliation en 2004, en raison de sa structure particulière et de ses propriétés exceptionnelles. Le graphène à structure bidimensionnelle a été largement étudié pour son utilisation dans l'électronique, en nano médecine, comme capteurs, en tant que catalyseurs, en qualité d'électrodes de supercondensateurs et dans les batteries au lithium [1-7].

Il est défini comme une seule couche d'atomes de carbone  $sp^2$  liés dans un arrangement de réseau hexagonal. La longueur de liaison du réseau hexagonal du graphène est de 1,42 Å. La structure unique en nid d'abeille 2D du graphène en fait non seulement le matériau le plus fin et le plus résistant [8], mais lui confère également de nombreuses propriétés chimiques et physiques excellentes. Parmi ces propriétés, on peut citer une transparence élevée (97,7 %) [9], une conductivité thermique très importante ( $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) [10, 11], une très bonne mobilité des porteurs à température ambiante ( $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [12], une bonne conductivité électrique ( $2000 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), une résistance mécanique élevée [13], une surface spécifique théorique extrêmement importante ( $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [13] et donc une grande capacité d'adsorption pour les molécules organiques et inorganiques [14- 17]. Parmi les matériaux issus du graphène, ses dérivés tels que l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit suscitent un intérêt particulier. Ils sont synthétisés par différentes méthodes et font l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés spécifiques.

## **I. Stratégies d'élaboration du graphène et ses dérivés**

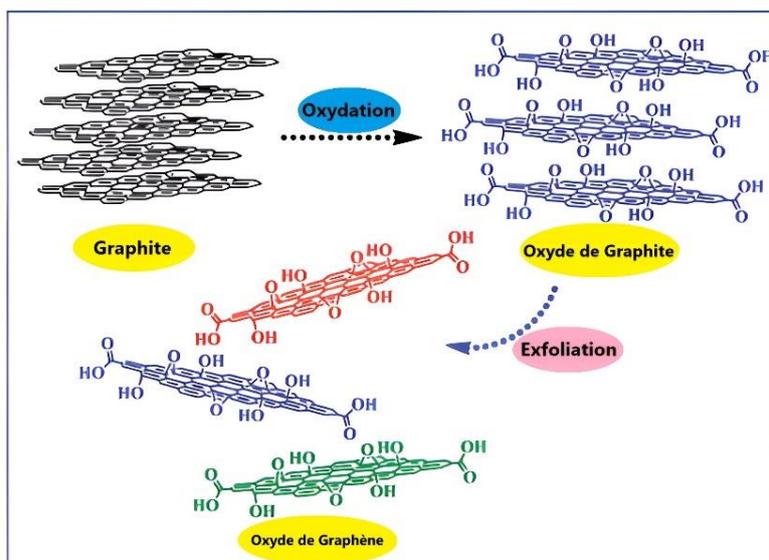
La production de graphène peut être réalisée via deux stratégies différentes qui sont la stratégie «Top Down » et la stratégie «Bottom Up »[16].

## I.1. La technique « Top Down »

La stratégie «Top Down » peut être définie comme la stratégie qui dépend de l'attaque du graphite brut en poudre. L'attaque vise à séparer ses couches pour générer des feuillets de graphène. Elle regroupe l'exfoliation mécanique ou chimique et la réduction de l'oxyde de graphite [18].

**a. L'exfoliation mécanique :** L'exfoliation mécanique, présentée dans la figure II-1, est considérée comme la méthode la plus connue pour élaborer le graphène [19]. Cette technique est appliquée en nanotechnologie où la surface des matériaux en couches subit des contraintes transversales ou longitudinales. La formation de graphite se fait lorsqu'il y a empilement de couches de graphène atomique unique via de faibles forces de van der Waals [18].

Le chevauchement perpendiculaire de l'orbital p partiellement remplie sur le plan de la feuille qui comprend les forces de van der Waals provoque l'empilement des feuilles. L'exfoliation est l'étape inverse de l'empilement, ce qui entraîne une mauvaise liaison et un grand espacement des réseaux dans le sens vertical. La technique d'exfoliation peut être réalisée en utilisant un champ électrique, l'ultrasonication, la technique d'impression par transfert et le scotch [18]. Pour préparer l'oxyde de graphène par exfoliation, on fait subir une réaction d'oxydation au graphite qui conduit à l'oxyde de graphite. Ce dernier subit une exfoliation pour donner l'oxyde de graphène.



**Figure II-1:** Préparation de l'oxyde de graphène par exfoliation [18].

**b. l'exfoliation chimique :** L'exfoliation chimique est une méthode permettant de séparer les feuillets d'un matériau lamellaire en réduisant les interactions inter-couches, principalement les forces de van der Waals. Elle est couramment utilisée pour la production de graphène et de ses dérivés, notamment l'oxyde de graphène. Ce procédé s'effectue généralement en deux étapes [20]. Tout d'abord, l'augmentation de l'espacement entre les couches se fait en réduisant les forces de van der Waals de l'inter couche. Ensuite, un processus de chauffage rapide ou une sonication est effectué pour exfolier le graphène en une seule à quelques couches d'épaisseur.

En 1860, l'oxyde de graphène a été généré pour la première fois via les approches Brodie, Staudenmaier et Hummers. Cette méthode consiste à oxyder le graphène en utilisant du  $\text{NaNO}_3$ . Ensuite, le développement de la méthode Hummers a conduit à la méthode Hummers modifiée dans laquelle la réaction d'oxydation est réalisée en utilisant du permanganate de potassium, du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et du  $\text{HNO}_3$  concentrés (figure II-2) [21].

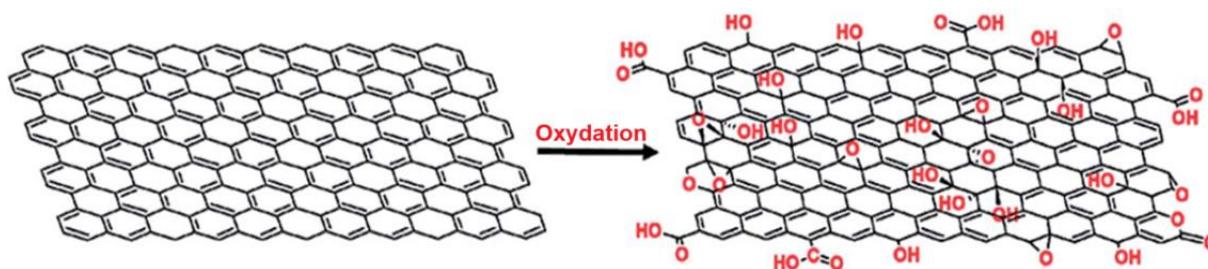


Figure II-2 : Oxydation d'une feuille de graphène pour former de l'oxyde de graphène [21].

**c. Synthèse de rGO par la réduction de l'oxyde de graphite :** Une autre technique de « Top Down » pour générer une grande quantité de graphène est la réduction chimique suivie de l'exfoliation de l'oxyde de graphite. L'oxydation du graphite, toujours réalisée pour synthétiser l'oxyde de graphite, peut se faire avec certains oxydants impliquant l'acide nitrique, le permanganate de potassium et l'acide sulfurique concentré. L'oxyde de graphite obtenu subit une exfoliation pour mener à l'oxyde de graphène (GO).

Pour obtenir de l'oxyde de graphène réduit (rGO), on peut réduire l'oxyde de graphène (GO). Une autre alternative pour réduire le GO en utilisant un agent réducteur  $\text{NaBH}_4$  ou d'autres agents réducteurs tels que l'hydroxylamine, l'acide ascorbique, le glucose, la phényl hydrazine, l'hydroquinone, le pyrrole et des solutions alcalines.

## I.2. La technique « Bottom Up »

La stratégie « Bottom Up » est définie comme la stratégie qui inclut l'utilisation de gaz carboné

pour générer du graphène. Les méthodes utilisant la stratégie Bottom Up incluent la pyrolyse, la croissance épitaxiale, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et autres [22].

**a. La pyrolyse :** L'une des techniques courantes de synthèse du graphène est la décomposition thermique du carbure de silicium (SiC) à haute température, le silicium (Si) est désorbé, laissant derrière lui des atomes de carbone qui forment quelques couches [23]. L'avantage de cette méthode est la production continue de films de graphène sur l'ensemble de la surface recouverte de SiC. Cependant, cette méthode ne peut pas être utilisée pour la synthèse de graphène à grande échelle [24].

**b. La croissance épitaxiale :** La préparation du graphène peut être effectuée en appliquant de la chaleur et en refroidissant un cristal de carbure de silicium (SiC). En général, sur la face Si du cristal, il y aura du graphène à une ou deux couches, cependant, sur la face, du graphène à quelques couches est développé. Par contre, une fois que les premières couches de graphène sont déposées quelques autres couches sont développées [25]. Les résultats dépendent largement des paramètres utilisés, tels que la pression, la température et le taux de chauffage. Généralement, cette méthode favorise la croissance des nanotubes de carbone mais pas du graphène s'il subit une pression et une température trop élevées.

**c. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :** Le dépôt chimique en phase vapeur est une autre méthode pour fabriquer le graphène. Cette méthode consiste en un dépôt de réactifs gazeux sur un substrat. Lorsque le substrat rencontre les gaz combinés dans la chambre de réaction chauffée, la formation d'un film de matériau se produit sur l'extérieur du substrat. Tout au long du processus CVD, le revêtement est effectué sur le substrat en très petite quantité et à très faible vitesse. On procède ensuite à une vaporisation de substances gazeuses suivie d'un dépôt de solides sur un substrat par condensation [22].

**d. La synthèse plasma :** La synthèse plasma du graphène est une autre méthode appliquée. Dans cette technique, différents types de plasma tels que les ions énergétiques, les radicaux très réactifs, les électrons et les photons peuvent être utilisés [22].

## **II. Elaboration et caractérisation des différents échantillons de catalyseurs**

Les nanocomposites sont des matériaux hybrides, contenant deux ou plusieurs composants distinctement dissemblables mélangés à l'échelle nanométrique. Ces nanocomposites

présentent très souvent des propriétés mécaniques, catalytiques, électroniques, magnétiques et optiques nouvelles.

L'oxyde de graphène réduit joue un rôle essentiel dans les catalyseurs composites bifonctionnels, largement étudiés ces dernières années. Ils offrent une bonne dispersion grâce à leurs groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyles, carbonyles et époxy. En outre, les nanoparticules de l'oxyde de graphène sont connues pour être de bons supports pour la dispersion de nanoparticules semi-conductrices ou métalliques. Cela favorise, dans la plupart des cas, une forte interaction avec l'oxyde par nucléation hétérogène de ce dernier [26-28]. Grâce à sa conductivité électronique élevée, l'oxyde de graphène réduit permet de surmonter la barrière énergétique qui se forme lors de l'utilisation de matériaux catalytiques semi-conducteurs. Cette barrière limite la mobilité des électrons et réduit ainsi l'efficacité catalytique [27, 28]. Par ailleurs, sa structure bidimensionnelle et sa grande surface spécifique facilitent l'accès aux sites actifs, améliorant ainsi les performances catalytiques [26, 27].

Des nanocomposites peuvent être fabriqués en fixant différents types de nanoparticules à la surface des feuillets de graphène en utilisant des méthodes *in situ* (croissance des nanoparticules sur la surface du graphène) ou *ex-situ* (fixation de nanoparticules préformées à la surface du graphène). La fixation des nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques, dont la taille varie de quelques nanomètres à 100 nm, permet d'améliorer l'espacement entre les couches des feuillets de GO ou de rGO à l'état solide et les empêcher de s'agréger. Les hybrides de graphène et de nanoparticules peuvent être synthétisés par différentes méthodes, qui se divisent en deux catégories selon les morphologies structurales des hybrides. Les nanoparticules peuvent être déposées sur le graphène ou ses dérivés ou recouvertes de graphène ou de ses dérivés.

## **II.1. Elaboration des différents échantillons de catalyseurs**

Afin d'élaborer le nanocomposite CoS-rGO, nous avons adopté une stratégie en quatre étapes. Tout d'abord, l'oxyde de graphène (GO) a été synthétisé selon une version modifiée de la méthode de Hummers, développée par Marcano et collaborateurs [29]. Cette approche repose sur l'exfoliation chimique oxydante du graphite en présence de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) dans un mélange d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (ratio 9:1).

Dans notre protocole, plusieurs modifications ont été apportées afin d'optimiser le procédé. Tout d'abord, des particules de graphite de 300 µm ont été utilisées comme matière première. Ensuite, des ultrasons ont été appliqués au mélange réactionnel à chaque heure pour favoriser l'exfoliation in situ de l'oxyde de graphite. Enfin, la température de réaction a été portée à 55 °C afin d'accélérer la cinétique d'oxydation, réduisant ainsi le temps de réaction à 4 heures.

Cette première étape est suivie d'une réduction chimique de l'oxyde de graphène à l'aide d'hydrazine, permettant d'obtenir l'oxyde de graphène réduit (rGO). Ensuite, les nanoparticules de sulfure de cobalt (CoS) sont synthétisées par la méthode hydrothermale. Enfin, le nanocomposite CoS-rGO est élaboré par la méthode solvothermale.

**a. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit (rGO) :** L'oxyde de graphène réduit a été préparé en plaçant 100 mg d'oxyde de graphène (GO) dans un ballon de 100 mL d'eau et soniqué jusqu'à ce qu'ils forment une dispersion homogène. À cette solution, 1 mL d'hydrazine a été ajouté et chauffé à 80 °C pendant 12 h. L'oxyde de graphène réduit (rGO) précipite progressivement en un précipité noir. Ce dernier est recueilli par filtration, lavé plusieurs fois à l'eau et 5 fois au méthanol puis séché à l'aide d'un flux d'air continu [30].

**b. Synthèse de CoS :** Les nanoparticules de sulfure de cobalt (CoS) ont été synthétisées en mélangeant 20 mL de solution aqueuse de nitrate de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98 \%$ , Aldrich) (0,2 M) et 20 mL de solution de thiourée (1M) dans un ballon à fond rond. L'ensemble est mis sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante. Le mélange est ensuite transféré dans un autoclave de 100 mL doublé de téflon et maintenu à 180 °C pendant 6 h [39]. Après cela, le mélange est refroidi à température ambiante puis filtré et lavé avec de l'eau désionisée (DI) et de l'éthanol. L'échantillon recueilli est enfin séché dans une étuve à 60 °C pendant 4 h.

**c. Synthèse du nanocomposite CoS-rGO :** Le nanocomposite CoS-rGO est synthétisé par une méthode de préparation simple en adoptant une technique solvothermique peu coûteuse [29]. Une masse de 16 mg de polyvinylpyrrolidone (PVP) est ajoutée à 20 mL de suspension aqueuse d'oxyde de graphène (GO) de concentration  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  et le mélange obtenu est mis sous agitation pendant 30 minutes. Dans une deuxième étape, 20 mL de solution aqueuse de nitrate de cobalt (II) hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 98 \%$ , Sigma Aldrich) de concentration 0,0025 mM ont été ajoutés au mélange précédent. Par la suite 20 mL de la solution de thiourée (99%, Merck, India), de concentration (0,075 mM) sont ajoutés à ce mélange. L'ensemble est ensuite

mis sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante pour former une solution homogène. Le mélange obtenu est transféré dans un autoclave de 100 mL revêtu de téflon et maintenu à 180 °C pendant 6 h. Après refroidissement à température ambiante, le produit CoS-rGO est filtré, lavé avec de l'eau déionisée et de l'éthanol et séché dans une étuve à 60 °C pendant 4 h.

## II.2. Caractérisation des différents composés élaborés

Le nanocomposite CoS-rGO représente une catégorie innovante de matériaux avec des propriétés physiques et chimiques améliorées. La caractérisation des différents composés élaborés est essentielle pour déterminer leurs structures, leurs propriétés et leurs applications potentielles.

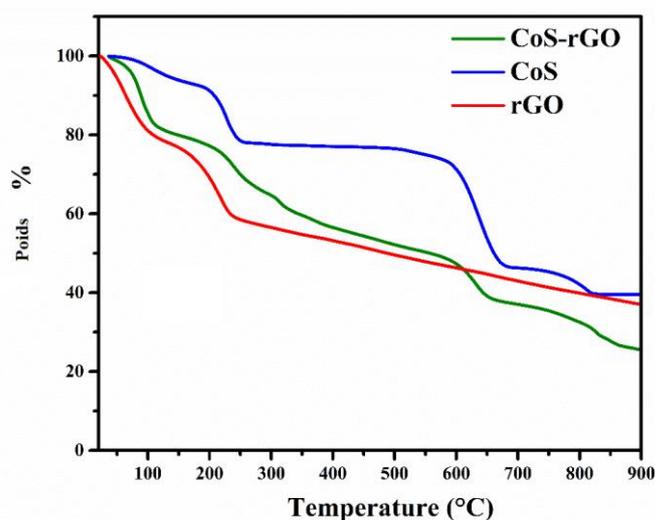
Les différentes techniques de caractérisation, des composés élaborés (rGO, CoS et CoS-rGO), utilisées sont : l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR).

**a. Analyse thermogravimétrique (ATG) :** La thermogravimétrie est une technique quantitative qui permet l'évaluation de la masse d'un échantillon sous un traitement thermique avec une atmosphère contrôlée. Cette technique est utilisée dans le but d'étudier la stabilité thermique des nanomatériaux synthétisés.

Des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) sont réalisées, dans des creusets, dans un intervalle de températures allant de 20 à 900 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote, à l'aide d'un instrument TG 209 F3 Tarsus® (Netzsch, Allemagne). La masse de l'échantillon utilisée pour les mesures de TG/DTG est d'environ 5 mg. Les courbes ATG sont représentées dans la figure II-3.

Le thermogramme du rGO montre trois étapes principales de perte de masse. La première, représentant 18 % de la masse initiale, se produit à  $T < 100$  °C et est attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée. Une deuxième perte significative de 31 % est observée entre 100 et 250 °C, en lien avec la décomposition des groupes oxygénés. Enfin, une diminution progressive de la masse se poursuit jusqu'à 900 °C, atteignant environ 75 % de perte totale.

Concernant le CoS, la dégradation thermique suit également plusieurs étapes.



**Figure II-3 :** Thermogrammes ATG de CoS, rGO et CoS-rGO

Une première perte de 7 % en masse est enregistrée entre la température ambiante et 150 °C, attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée. Une seconde perte de 15 % apparaît entre 150 et 250 °C, due à l'élimination des résidus de réactifs. À des températures plus élevées, une diminution continue de la masse est observée, conduisant à une masse résiduelle d'environ 40 % à 900 °C.

**b. Spectroscopie infrarouge (IR) :** La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une technique qui peut être exploitée pour déterminer certaines liaisons chimiques. C'est une méthode non destructive qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon.

Un échantillon de 1 mg de CoS-rGO est mélangé avec une masse de 100 mg de KBr en poudre dans un mortier d'agate. Le mélange est pressé en une pastille sous une charge de 10 tonnes pendant 2 à 4 minutes et le spectre est enregistré immédiatement. Seize scans cumulatifs ont été collectés. Le signal d'une pastille de KBr pur a été soustrait comme bruit de fond. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) sont effectuées à l'aide d'un instrument ThermoScientific FTIR (Nicolet 8700) dans la plage des nombres d'onde de 650 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de 6  $\text{cm}^{-1}$ .

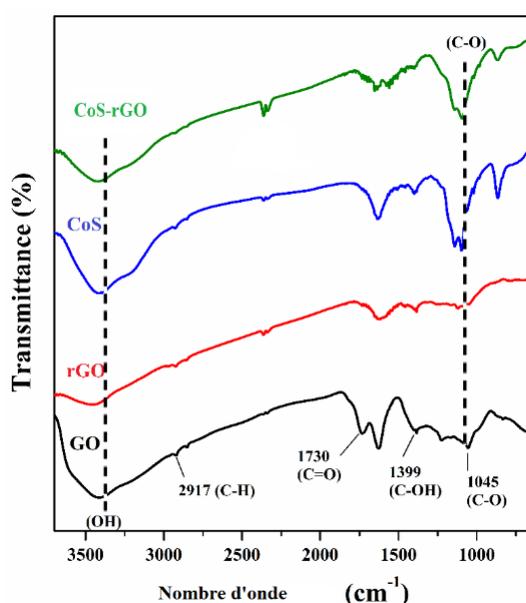
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique bien adaptée à l'analyse des groupes fonctionnels polaires. Les spectres FTIR de l'oxyde de graphène (GO),

de l'oxyde de graphène réduit (rGO), du sulfure de cobalt (CoS) et du nanocomposite CoS-rGO sont représentés dans la Figure II-4.

Le spectre FTIR de l'oxyde de graphène montre les bandes caractéristiques du GO observées à  $3415\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de O-H dans les parties COOH et/ou l'eau intercalée, à  $2917\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'étirement de C-H, à  $1730\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement C=O du carbonyle, à  $1626\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'étirement de C=C dans les domaines aromatiques, à  $1399\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de flexion de O-H, à  $1228\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de C-O de l'époxy et à  $1045\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de C-O de l'alkoxy.

Lors de la réduction de l'oxyde de graphène à l'aide de l'hydrazine, l'intensité des vibrations liées aux groupes fonctionnels oxygénés est réduite de manière significative tandis que la bande de vibration de C=C est décalée vers  $1604\text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats indiquent clairement que l'oxyde de graphène est réduit en rGO et que le réseau aromatique est restauré, en accord avec les résultats publiés [32].

Le spectre FTIR du sulfure de cobalt (CoS) comprend plusieurs bandes de vibrations à  $3412\text{ cm}^{-1}$  (élongation O – H), à  $1629\text{ cm}^{-1}$  (flexion O – H), à  $1141$  et  $1093\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation de  $\text{SO}_4^{2-}$  [33]. Les bandes à  $865$  et à  $666\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation caractéristiques du sulfure métallique. Des bandes de vibrations similaires ont été observées dans le spectre FTIR du CoS-rGO avec une légère diminution des vibrations liées à  $\text{H}_2\text{O}$ , démontrant l'existence de CoS dans le CoS-rGO.



**Figure II-4** : Spectre FTIR du GO, rGO, CoS et CoS-rGO.

**c. Spectroscopie Raman :** La spectroscopie Raman, est une méthode non destructive et rapide pour l'étude des matériaux minéraux et non minéraux. Elle est basée sur les interactions typiques entre les photons et les matériaux où une diffusion inélastique de la lumière se produit. Le spectre Raman de chaque molécule est exclusif et est comme une empreinte digitale qui peut être utilisé pour la détection de composants moléculaires à la surface d'un solide, dans un liquide ou dans l'air.

Pour l'analyse en spectroscopie Raman, l'échantillon est préparé en dispersant du CoS-rGO dans de l'éthanol par sonication. Un volume de 50  $\mu\text{L}$  de l'échantillon est coulé en goutte sur une tranche de silicium propre ensuite il est séché. Les spectres Raman sont réalisées sur un système micro-Raman Horiba Jobin Yvon LabRam HR associé à une diode Laser de 473 nm comme source d'excitation. La lumière visible est focalisée par un objectif 100 fois. La lumière diffusée est collectée par le même objectif en configuration de rétrodiffusion, dispersée par un monochromateur de focal 1800 mm et détectée par une caméra CCD. Les spectres Raman du rGO et du CoS-rGO sont représentés dans la figure II-5.

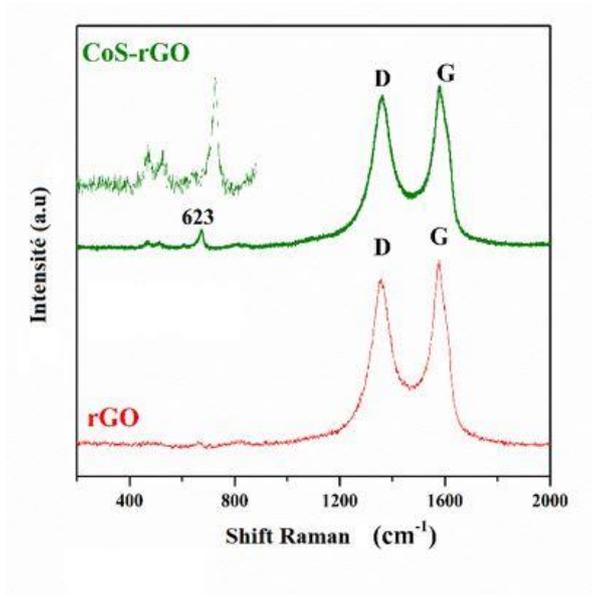
Un spectre Raman typique de GO ou rGO est caractérisé par deux bandes :

- La bande G (ou bande graphite) située généralement autour de  $1590\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons des carbones  $\text{sp}^2$  dans un réseau de carbone conjugué.
- La bande D (ou bande diamant) observée généralement autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$  n'est observée qu'en présence de défauts correspondant au signal des carbones  $\text{sp}^3$  présents dans un cristal de carbone comme le diamant. Pour l'oxyde de graphène, le rapport d'intensité  $I_D/I_G < 1$ , mais lorsque l'oxyde de graphène est réduit en rGO, ce rapport devient supérieur à 1 [28, 34].

La figure II-5 présente les caractéristiques Raman du rGO et du nanocomposite CoS-rGO que nous avons synthétisés.

Le spectre Raman de rGO comprend les bandes D et G caractéristiques à environ  $1340$  et  $1590\text{ cm}^{-1}$ . La bande D, généralement due à la structure désordonnée du graphène, est attribuée aux modes d'étirements des atomes  $\text{sp}^2$  dans les anneaux, tandis que la bande G est attribuée aux atomes  $\text{sp}^2$  s'étirant à la fois dans les anneaux et les chaînes. Le spectre Raman du nanocomposite CoS-rGO comprend les bandes D et G caractéristiques du rGO ainsi que de petits pics à  $410$ ,  $495$  et  $623\text{ cm}^{-1}$  dus au CoS. La bande caractéristique évidente à  $623\text{ cm}^{-1}$

est attribuée à la vibration d'étirement du CoS, ce qui prouve l'existence du CoS dans le composite.



**Figure II-5** : Spectres Raman du CoS-rGO, rGO.

Le rapport  $I_D/I_G$  est couramment utilisé pour évaluer la quantité des défauts dans les matériaux à base de graphène. Les résultats de ce rapport sont représentés dans le tableau II-1.

**Tableau II-1** : Rapports  $I_D/I_G$  obtenus par analyse Raman des échantillons synthétisés.

Echantillon	D-bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	G-bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
rGO	1364	1577	0,86
CoS-rGO	1356	1583	0,85

Les résultats du tableau II-1 révèlent que les valeurs du rapport  $I_D/I_G$  du rGO (0,86) et du CoS-rGO (0,85) sont comparables. Ce qui indique que la teneur en défauts n'a pas été affectée par la formation du nanocomposite CoS-rGO.

**d. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) :** La spectroscopie photoélectronique à rayons X, également connue sous le nom de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (SEAC), est une technique polyvalente et largement utilisée pour analyser les surfaces. Cette technique est appliquée à une multitude de matériaux (isolants ou conducteurs) dans pratiquement tous les domaines et sous disciplines scientifiques.

Dans le cas des échantillons élaborés dans le cadre de ce travail, nous avons aussi utilisé l'XPS comme méthode de caractérisation et nous avons suivi la démarche décrite dans ce qui suit. Le nanocomposite CoS-rGO est déposé sous forme d'un film mince sur une plaquette de silicium propre de type p (100) en coulant 50  $\mu\text{L}$  de suspension CoS-rGO dans l'éthanol. L'éthanol est éliminé en séchant le substrat sur une plaque chauffante à 70 °C en présence d'air.

Les mesures de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) sont réalisées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL de Vacuum Generators doté d'une source de rayons X( $\text{Al}_{K\alpha}$ ) monochromatique (1486,6 eV) et d'un analyseur d'énergie sphérique fonctionnant en mode CAE = 100 eV pour les spectres d'enquête et CAE = 40 eV pour les spectres à haute résolution, en utilisant le mode de lentille électromagnétique. Aucune source de canon d'inondation n'était nécessaire en raison du caractère conducteur des substrats. L'angle entre les rayons X incidents et l'analyseur est de 58°. L'angle de détection des photoélectrons est de 30°.

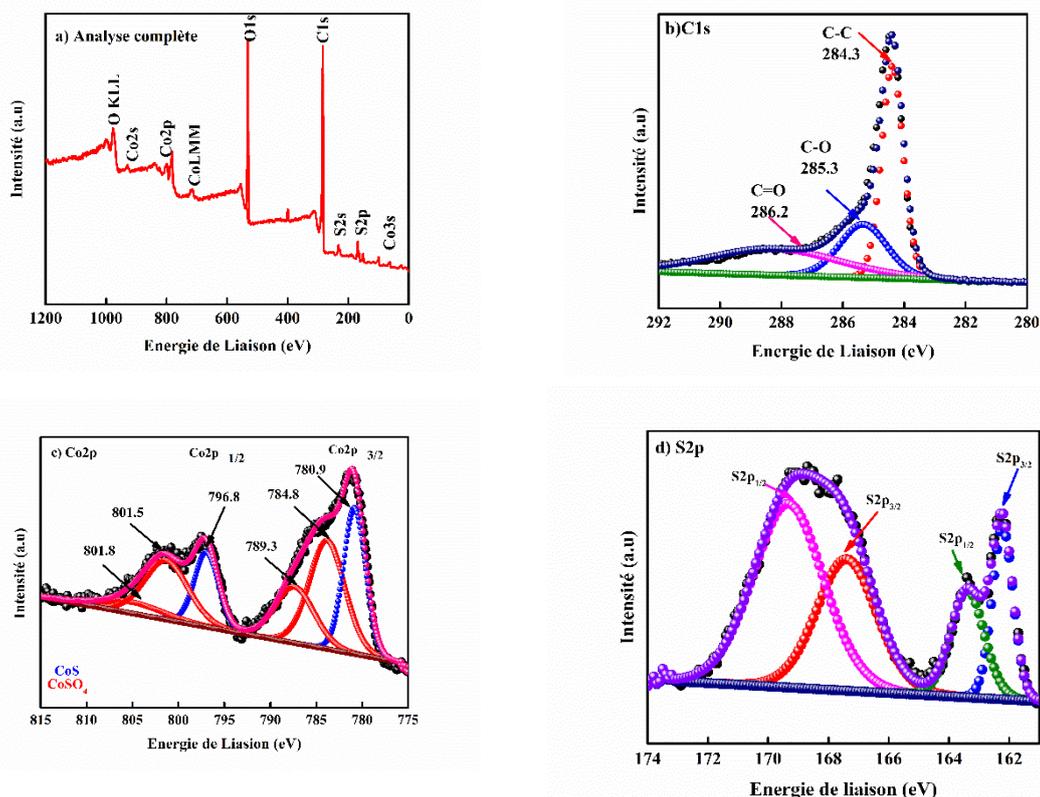
La composition chimique de l'échantillon CoS-rGO est analysée par spectroscopie photoélectronique à rayons X et son spectre XPS est représenté sur la figure II-6. Il comprend les principaux éléments caractéristiques, notamment C, O, S et Co. Les pourcentages atomiques de Co et S, déterminés à partir du spectre, sont respectivement de 20,60 et 7,33 %. Le rapport Co/S est de 2,81 indiquant une déviation de la composition stœchiométrique du matériau et la présence d'autres phases de Cobalt.

La composition chimique de l'échantillon CoS-rGO a été analysée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), et son spectre est représenté sur la figure II-6. Il met en évidence la présence des éléments caractéristiques du matériau, à savoir C, O, S et Co. Les pourcentages atomiques de Co et S, déterminés à partir des aires intégrées des pics correspondants et corrigés par les facteurs de sensibilité XPS, sont respectivement de 20,60 % et 7,33 %. Le rapport Co/S obtenu est de 2,81, indiquant une déviation par rapport à la composition stœchiométrique idéale et suggérant la présence d'autres phases de cobalt.

Le spectre C1s à haute résolution présente trois bandes principales situées à 284,3 eV, 285,3 eV et 286,2 eV, attribuées respectivement aux espèces graphitiques  $\text{sp}^2$  (C-C), aux liaisons C-O et C=O. De plus, une composante mineure correspondant à C-C=O est observée à  $\sim 288,8$  eV.

Le spectre Co 2p montre deux bandes d'énergie de liaison situées à 780,9 eV ( $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ ) et 796,8 eV ( $\text{Co}_{2p_{1/2}}$ ), avec un écart de 15,9 eV, confirmant la présence de  $\text{Co}^{2+}$  dans CoS. Des pics satellites caractéristiques de  $\text{Co}^{2+}$  sont également visibles à 784,8 eV et 801,5 eV.

Enfin, le spectre  $\text{S}_{2p}$  présente deux bandes principales à 162 eV et 168 eV, attribuées respectivement aux états  $\text{S}_{2p_{3/2}}$  et  $\text{S}_{2p_{1/2}}$  du CoS.



**Figure II-6 :** (a) Spectres XPS et spectres XPS à haute résolution des bandes ((b)  $\text{C}_{1s}$ , (c)  $\text{Co}_{2p}$  et (d)  $\text{S}_{2p}$ ) du CoS-rGO.

**e. Diffraction des rayons X :** La diffraction des rayons X représente l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées pour examiner les matériaux cristallins. Cette approche non destructive repose sur les interactions des atomes constituant l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet d'identifier le réseau cristallin des matériaux analysés ainsi que les arrangements atomiques, la localisation des atomes, les paramètres de maille, les distances inter-réticulaires ainsi que la taille et la forme des particules.

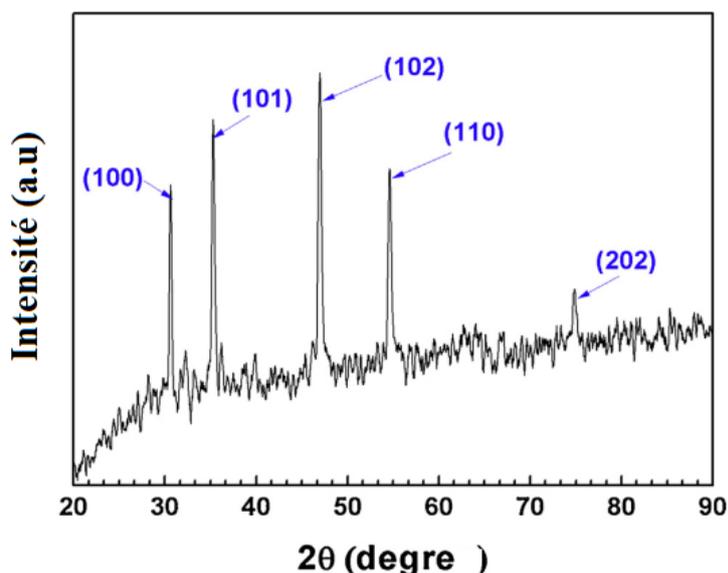
La structure cristalline du nanocomposite synthétisé est analysée par diffraction des rayons X en poudre (DRX). Les spectres de DRX sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Rigaku (Modèle : ULTIMA IV, Rigaku, Japon) avec une vitesse de balayage de  $3^\circ \text{ min}^{-1}$  et une valeur  $2\theta$  allant de  $5^\circ$  à  $100^\circ$  en utilisant  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) comme source de rayons X,

fonctionnant à une tension de générateur de 40 kV et un courant de 40 mA, respectivement. Les résultats de cette analyse sont illustrés dans la figure II-7.

La figure II-7 montre le spectre DRX du matériau nanocomposite CoS-rGO synthétisé. Les principaux pics de diffraction (100), (101), (102), (110) et (202) aux valeurs  $2\theta$  correspondantes de  $30,64^\circ$ ,  $35,30^\circ$ ,  $46,92^\circ$ ,  $54,56^\circ$  et  $74,82^\circ$  révèlent la formation de nanoparticules hexagonales de CoS sur les feuillets de rGO. La taille cristalline moyenne de 28 nm en appliquant l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

où  $D$  représente la taille des cristallites,  $K$  est un facteur de forme (généralement pris égal à 0,9),  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé ( $1,54056 \text{ \AA}$  pour  $\text{Cu}_K\alpha$ ),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM) exprimée en radians, et  $\theta$  est l'angle de diffraction correspondant. Ce calcul a été réalisé à l'aide du logiciel PDXL en utilisant la carte JCPDS n° 03-065-8977.



**Figure II-7** : Spectre DRX du nanocomposite CoS-rGO.

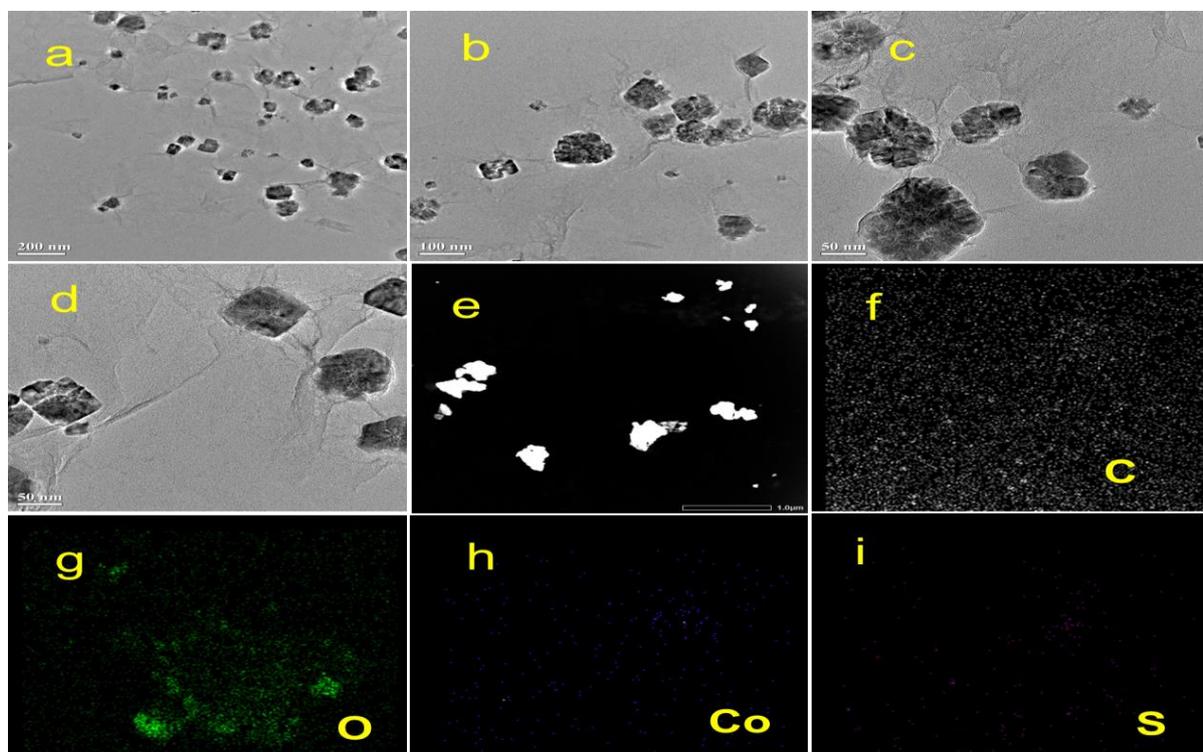
**f. Microscopie électronique à transmission (MET) :** Le microscope électronique à transmission (MET) est un instrument conçu spécifiquement pour l'analyse et la visualisation d'échantillons présentés dans des gammes de dimensions ( $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  m). Ce genre de

microscope électronique a la capacité de révéler des niveaux de détails inaccessibles à la lumière avec le microscope conventionnel (6 TEM-UC 1).

Le microscope électronique à transmission est utilisé pour révéler une structure fine interne micrométrique dans les solides. La quantité et l'échelle des informations qui peuvent être extraites par MET dépendent essentiellement de quatre paramètres : le pouvoir de résolution du microscope (généralement  $< 0,3$  nm), l'énergie du faisceau d'électrons (souvent eV), l'épaisseur de l'échantillon (presque toujours nettement  $< 1$   $\mu$ m), la composition et la stabilité de l'échantillon.

Dans le cas des échantillons que nous avons élaborés, les images au microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) ont été prises à l'aide d'un microscope analytique Icon de 300 keV.

La figure II-8 montre les images des nanoparticules obtenues avec le microscope électronique à transmission. Ces images montrent de nombreuses nanoparticules de CoS ancrées de manière homogène sur les feuillets de rGO indiquant que, pendant la synthèse, les nanoparticules de CoS ont subi une agglomération. La cartographie élémentaire des différents éléments a confirmé une bonne répartition homogène des éléments carbone, oxygène, cobalt et soufre.



**Figure II-8** : (a, b, c, d, e) images TEM, cartographie élémentaire (carbone (f), oxygène (g), cobalt (h), soufre (i)) du nanocomposite CoS-rGO.

### III-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré de l'oxyde de graphène réduit en utilisant la méthode de Hummers modifiée et du sulfure de cobalt par la méthode hydrothermale. La technique solvothermale nous a permis d'obtenir des nanoparticules de CoS-rGO, présentant une structure hexagonale. Les différents échantillons ont été caractérisés par différentes méthodes. La diffraction des rayons X a révélé la formation de nanoparticules hexagonales sur des feuillets de rGO avec une taille cristalline moyenne de 28 nm. Les images de la microscopie électronique à transmission révèlent une agglomération des particules de CoS durant la synthèse. La cartographie élémentaire montre une distribution homogène des éléments carbone, oxygène, cobalt et soufre. Le thermogramme du CoS-rGO a la même allure que celui du CoS avec une masse résiduelle d'environ 23 % à 900 °C. Le spectre FTIR du CoS montre des bandes à 3412  $\text{cm}^{-1}$  (élongation O-H), 1629  $\text{cm}^{-1}$  (flexion O-H) et d'autres associées aux vibrations de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Le spectre FTIR du CoS-rGO présente des bandes similaires, avec une légère diminution des vibrations liées à  $\text{H}_2\text{O}$ . Cela confirme la présence de CoS dans le composite. Le spectre Raman du CoS-rGO présente les bandes D et G typiques du rGO, accompagnées de pics faibles à 410, 495 et 623  $\text{cm}^{-1}$  attribués au CoS. La bande notable à 623  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement du CoS, confirmant ainsi sa présence dans les nanocomposites. L'analyse XPS de l'échantillon CoS-rGO révèle des bandes à haute résolution dans le spectre du nanocomposite associées aux niveaux  $\text{CO}_{2p}$ ,  $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{S}_{2p1/2}$  et  $\text{S}_{2p3/2}$ .

## Références bibliographiques

- [1] S. Hisaindee et al., « Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 49, p. 31-44, 2013
- [2] A. Javey et al., « Ballistic carbon nanotube field-effect transistors », *Nature*, vol. 424, n° 6949, p. 654-657, 2003.
- [3] D. Wu et al., « Nanocomposites and macroscopic materials: assembly of chemically modified graphene sheets », *Chemical Society Reviews.*, vol. 41, n° 18, p. 6160, 2012.
- [4] S.-S. Kim et al., « Large area tunable arrays of graphene nanodots fabricated using diblock copolymer micelles », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 12, p. 125301, 2012.
- [5] J. W. Lee et al., « A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of  $Mn_3O_4$  Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability », *Chemistry of Materials.*, vol. 24, n° 6, p. 1158-1164, 2012.
- [6] J. N. Tiwari et al., « Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices », *Progress in Materials Science*, vol. 57, n° 4, p. 724-803, 2012.
- [7] H.-P. Cong et al., « Graphene-based macroscopic assemblies and architectures: an emerging material system », *Chemical Society Reviews.*, vol. 43, n° 21, p. 7295-7325, 2014.
- [8] A. K. Geim et al., « Graphene: Status and Prospects », *Science*, vol. 324, n° 5934, p. 1530-1534, 2009.
- [9] K. I. Bolotin et al., « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Communications*, vol. 146, n° 9-10, p. 351-355, 2008
- [10] A. A. Balandin et al., « Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials », *Nature Materials*, vol. 10, n° 8, p. 569-581, 2011.
- [11] R. R. Nair et al., « Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene », *Science*, vol. 320, n° 5881, p. 1308-1308, juin 2008.
- [12] X. Du et al., « Approaching ballistic transport in suspended graphene », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, n° 8, p. 491-495, 2008.

- [13] M. D. Stoller et al., « Graphene-Based Ultracapacitors », *NanoLetters*, vol. 8, n° 10, p. 3498-3502, 2008.
- [14] C. Lee et al., « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », *Science*, vol. 321, n° 5887, p. 385-388, juill. 2008.
- [15] P. Lazar et al., « Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n° 16, p. 6372-6377, 2013.
- [16] V. Chandra et al., « Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal », *ACS Nano*, vol. 4, n° 7, p. 3979-3986, 2010
- [17] D. D. Nguyen et al., « Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method », *Energy and Environmental Science*, vol. 5, n° 7, p. 7908, 2012.
- [18] R. S. Edwards et al., « Graphene synthesis: relationship to applications », *Nanoscale*, vol. 5, n° 1, p. 38-51, 2013.
- [19] W. Yu et al., « Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review », *RSC Advances*, 2020.
- [20] J.-H. Chen et al., « Printed Graphene Circuits », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 21, p. 3623-3627, 2007.
- [21] N. I. Kovtyukhova et al., « Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations », *Chemistry of Materials*, vol. 11, n° 3, p. 771-778, mars 1999.
- [22] J. Y. Lim et al., « Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 66, p. 29-44, 2018.
- [23] V. B. Mbayachi et al., « Graphene synthesis, characterization and its applications: A review », *Results in Chemistry*, vol. 3, p. 100163, 2021.
- [24] J. Chaste et al., « Nanostructures in suspended mono- and bilayer epitaxial graphene », *Carbon*, vol. 125, p. 162-167, 2017.
- [25] Z. Liu et al., « CVD Synthesis of Graphene », in *Thermal Transport in Carbon-Based Nanomaterials*, Elsevier, 2017, p. 19-56.

- [26] Q. Wang et al., « Low-temperature plasma synthesis of carbon nanotubes and graphene based materials and their fuel cell applications », *Chemical Society Reviews*, vol. 42, n° 23, p. 8821, 2013.
- [27] Y. Seekaew et al., « Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives », in *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, 2019, p. 259-283.
- [28] J. Chen et al., « An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide », 2013.
- [29] P. Borthakur et al., « Solvothermal synthesis of CoS/reduced porous graphene oxide nanocomposite for selective colorimetric detection of Hg(II) ion in aqueous medium », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 244, p. 684-692, 2017
- [30] A. A. Khan et al., « Phase Tuned Originated Dual Properties of Cobalt Sulfide Nanostructures as Photocatalyst and Adsorbent for Removal of Dye Pollutants », *ACS Applied Nano Materials Journal.*, vol. 1, n° 7, p. 3474-3485, 2018.
- [31] Y. Tadjenant et al., « Graphene oxide chemically reduced and functionalized with KOH-PEI for efficient Cr(VI) adsorption and reduction in acidic medium », *Chemosphere*, vol. 258, p. 127316, 2020.
- [32] Y. Chen et al., « Millisecond synthesis of CoS nanoparticles for highly efficient overall water splitting », *Nano Research*, vol. 12, n° 9, p. 2259-2267, 2019.
- [33] R. Yousef et al., « Semiconductor/Graphene Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Applications », in *Applications of Nanomaterials*, Elsevier, p.23-43, 2018.

## **Chapitre III**

**Dégradation de la rhodamine  
B et du pentachlorophenol  
par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$**

La pollution de l'eau par des composés organiques persistants constitue un défi environnemental majeur, notamment en raison des rejets industriels provenant des secteurs pharmaceutique, cosmétique, textile, de la peinture, du plastique et de la photographie. Ces contaminants, souvent toxiques et difficilement biodégradables, représentent un risque important pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Face à cette problématique, le développement de procédés efficaces pour leur élimination est devenu une priorité.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) basés sur la génération de radicaux hautement réactifs offrent une alternative prometteuse pour la dégradation des polluants organiques. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la dégradation de la rhodamine B (RhB), un colorant utilisé dans l'industrie textile, et du pentachlorophénol (PCP), un biocide employé comme insecticide.

Pour éliminer ces polluants, nous avons opté pour un procédé d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates. Pour réaliser la réaction de dégradation du polluant, une solution contenant le polluant (RhB ou PCP), le catalyseur (CoS-rGO) et l'oxydant, le peroxymonosulfate de potassium (PMS), est préparée.

Afin d'évaluer l'efficacité catalytique du nanocomposite CoS-rGO synthétisé pour l'activation du PMS et la dégradation des polluants organiques ciblés, plusieurs expériences ont été réalisées et plusieurs paramètres ont été étudiés, à savoir l'effet de la concentration de l'oxydant, de la concentration du catalyseur, de la concentration du polluant, du pH, de la température du milieu réactionnel et des ions inorganiques ajoutés.

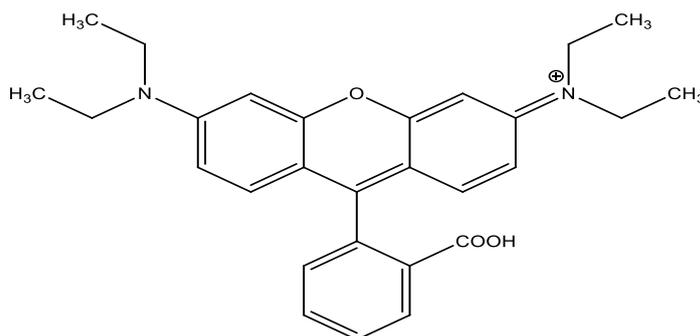
La cinétique de ces réactions de dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. Des spectres de la solution réactionnelle sont enregistrés à des intervalles de temps réguliers, soit à l'instant initial et à différents temps de réaction jusqu'à la dégradation pratiquement totale du polluant.

La minéralisation des polluants organiques est évaluée par la mesure du carbone organique total (COT), qui permet de quantifier la teneur en carbone organique restant en solution après traitement. En complément, une analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est réalisée afin d'identifier les produits de dégradation. Cette réaction conduit à la formation de plusieurs intermédiaires détectés par chromatographie liquide couplée à la spectrophotométrie de masse (LC-MS), ce qui nous a permis de proposer un mécanisme de

dégradation pour la RhB. Enfin, les espèces radicalaires impliquées dans le processus de dégradation sont mises en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE).

## I. Etude de la réaction de dégradation de la Rhodamine B (RhB)

Le polluant organique dangereux qu'est la rhodamine B (RhB) est un colorant synthétique azoïque qui appartient à la famille des xanthes largement utilisé dans l'industrie. Il est couramment utilisé dans la fabrication des teintures, du textile, du cuir et dans la teinture cellulaire. La rhodamine B (RhB) est relativement stable dans les eaux usées [2]. L'ingestion de cette rhodamine hautement toxique a des effets néfastes sur l'homme. Elle provoque l'infection des voies respiratoires, l'irritation du tractus gastro-intestinal et l'infection des yeux [3]. De plus, ces espèces entravent la photosynthèse des plantes et perturbent ainsi les processus naturels d'épuration en empêchant la pénétration de la lumière [4]. La structure de la rhodamine B est représentée dans la figure III-1.



**Figure III-1** : Structure de la Rhodamine B.

L'efficacité du CoS-rGO vis-à-vis de la dégradation catalytique de la rhodamine B peut être déterminée par la variation de l'absorption à la longueur d'onde maximale  $\lambda=554$  nm qui caractérise la RhB et qui est selon la loi de Beer-Lambert proportionnelle à la concentration de la RhB dans la solution.

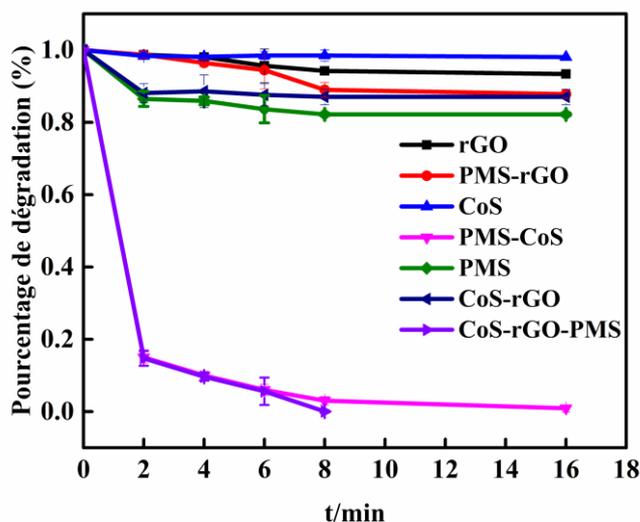
### I.1. Évaluation du couplage CoS-rGO/PMS sur la dégradation de la rhodamine B

Une solution mère de rhodamine B de concentration 0,01 mM est préparée dans une fiole jaugée après agitation magnétique pour assurer la dissolution totale de la RhB. Pour réaliser nos expériences, nous utilisons des solutions filles plus diluées.

Nous avons d'abord effectué des réactions de contrôle afin d'évaluer l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la dégradation catalytique de la RhB. Nous avons considéré plusieurs systèmes comme illustré dans la figure III-2. Nous avons étudié la cinétique de la réaction de

dégradation catalytique de la RhB de concentration  $30 \mu\text{M}$  en constituant différents systèmes combinant la RhB avec CoS, PMS, rGO et CoS-rGO à température ambiante.

La figure III-2 montre la cinétique de dégradation de la RhB dans ces différentes conditions expérimentales.



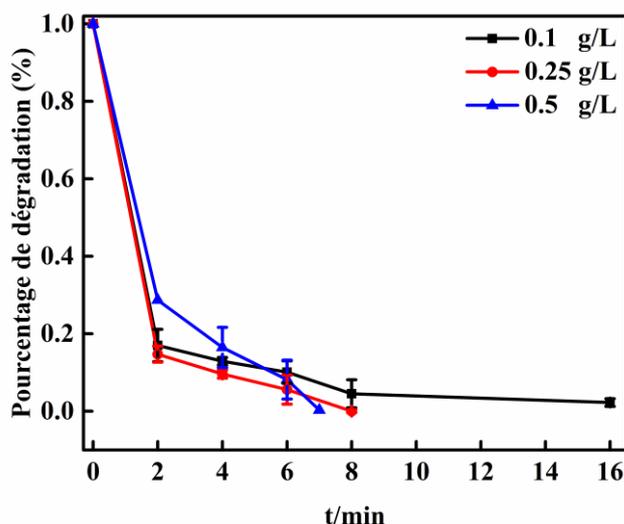
**Figure III-2 :** Dégradation catalytique de la RhB ( $30 \mu\text{M}$ ) avec ( $[\text{PMS}] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $[\text{CoS}] = 0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $[\text{rGO}] = 0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ) à température ambiante.

L'élimination de la RhB en présence du PMS ( $0,05 \text{ mM}$ ) seul est presque nulle. Ceci montre la stabilité de la RhB en présence de PMS tandis qu'en présence de  $0,25 \text{ g. L}^{-1}$  de CoS-rGO seul, une légère diminution de la concentration de la RhB, d'environ 10 %, est observée. Ceci peut être expliqué par l'effet de l'adsorption de la RhB sur le rGO. Dans le cas de l'oxyde de graphène réduit (rGO) utilisé seul, une diminution de la concentration de la RhB d'environ 10 % seulement est observée après 16 minutes. Cela signifie que le rGO n'est pas efficace pour l'activation du PMS. En revanche, le CoS ( $0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ) a pu induire une décomposition complète de la RhB ( $30 \mu\text{M}$ ) en présence de PMS ( $0,05 \text{ mM}$ ) après seulement un temps de 10 minutes.

## I.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation de la rhodamine B

Plusieurs paramètres expérimentaux, qui peuvent influencer la réaction de dégradation de la RhB en affectant la génération et la transformation des radicaux libres, ont été systématiquement étudiés (figure III-3-figure III-8). Ces paramètres sont la charge de CoS-rGO, la concentration de PMS, la concentration de la RhB, le pH et la température de la solution et les ions inorganiques ajoutés.

**a. Effet de la concentration du catalyseur CoS-rGO :** L'influence de la concentration du catalyseur CoS-rGO sur la décomposition du RhB ( $30 \mu\text{M}$ ) a été évaluée en utilisant  $0,05 \text{ mM}$  de PMS (Figure III-3).

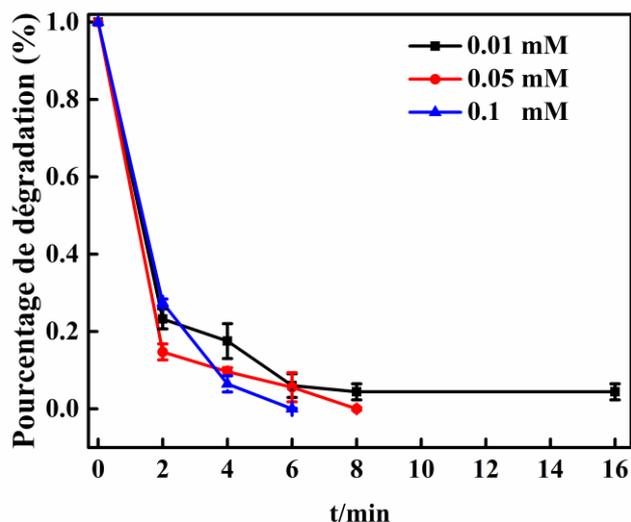


**Figure III-3 :** Influence de la charge du catalyseur CoS-rGO sur l'élimination de la RhB ( $[\text{RhB}] = 30 \mu\text{M}$ ,  $[\text{PMS}] = 0,05 \text{ mM}$ ) à température ambiante.

Le processus catalytique a été également accéléré en augmentant la charge du catalyseur de  $0,1$  à  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  bien que la différence entre les résultats obtenus avec  $0,25$  et  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  n'est pas importante. Ainsi, une charge de catalyseur de  $0,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  a été choisie pour cette transformation catalytique dans la suite de notre travail.

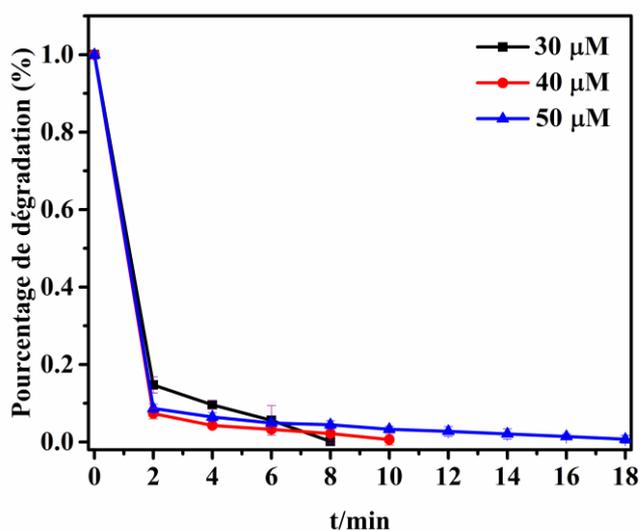
**b. Effet de la charge de PMS :** Nous avons étudié aussi le processus de dégradation d'une solution de RhB ( $30 \mu\text{M}$ ) en utilisant différentes concentrations de PMS ( $0,01$ ,  $0,05$  et  $0,1 \text{ mM}$ ) en présence du catalyseur nanocomposite CoS-rGO ( $0,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont montrés sur la figure III-4.

Les résultats ont révélé une dépendance claire entre le processus catalytique et la concentration de PMS à des concentrations fixes de RhB et de CoS-rGO. Une élimination complète de la RhB est obtenue en utilisant  $0,1$  ou  $0,05 \text{ mM}$  de PMS après  $6$  et  $8$  minutes, respectivement. Même si la concentration de  $0,1 \text{ mM}$  de PMS a permis une dégradation complète du RhB en un temps plus court, nous avons choisi la concentration inférieure de  $0,05 \text{ mM}$  de PMS pour la suite de l'étude.



**Figure III-4** : Cinétique de l'influence de la concentration de PMS sur l'élimination de la RhB ( $[\text{RhB}] = 30 \mu\text{M}$ ,  $[\text{CoS-rGO}] = 0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ).

**c. Effet de la concentration initiale de la RhB** : L'influence de la concentration initiale de RhB a été étudiée en utilisant une charge de CoS-rGO de  $0,25 \text{ g. L}^{-1}$  et une concentration de PMS de  $0,05 \text{ mM}$  conditions préalablement optimisées. Les résultats de cette étude sont donnés dans la figure III-5.



**Figure III-5** : Effet de la concentration de la RhB ( $[\text{CoS-rGO}] = 0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $[\text{PMS}] = 0,05 \text{ mM}$ ).

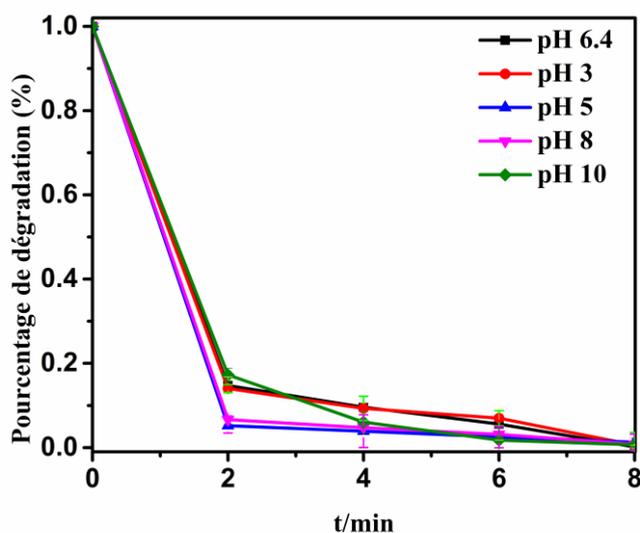
Comme nous pouvons l'observer sur la figure III-5, en augmentant la concentration initiale de RhB de  $30$  à  $50 \mu\text{M}$ , le temps de dégradation a augmenté de  $8$  à  $18$  min. Cela pourrait être dû à

la faible concentration de radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{OH}^\bullet$  produits dans ces conditions expérimentales pour compenser l'augmentation de la concentration de la RhB.

**d. Effet du pH du milieu :** L'effet de la valeur initiale du pH sur la décomposition de la RhB a été étudié dans la gamme de pH entre 3 et 10 en utilisant de la RhB ( $30 \mu\text{M}$ ), du PMS ( $0,05 \text{ mM}$ ) et du CoS-rGO ( $0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ).

Les résultats de la figure III-6 ont révélé que le processus de dégradation est faiblement affecté par le changement du pH. L'élimination complète de la RhB est obtenue après 8 minutes indépendamment de la valeur du pH de la solution.

L'activation du PMS par le CoS-rGO produit des radicaux efficaces sur une large gamme de pH, assurant une dégradation rapide et complète de la RhB indépendamment du pH du milieu.

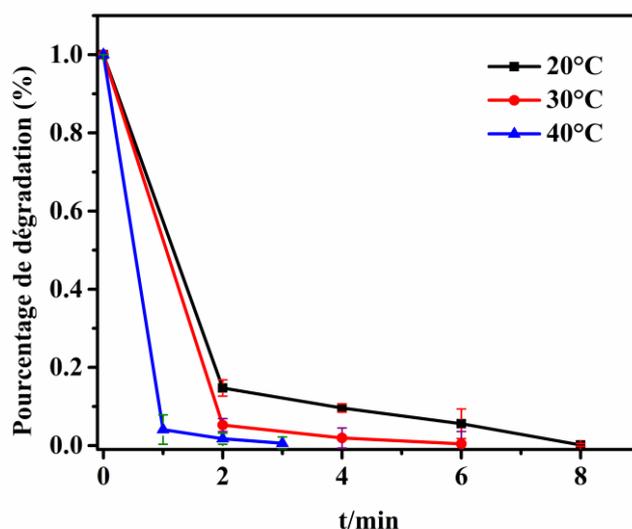


**Figure III-6 :** Influence du pH sur l'élimination de la RhB ( $[\text{RhB}] = 30 \mu\text{M}$ ,  $[\text{PMS}] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $[\text{CoS-rGO}] = 0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ).

**e. Effet de la température du milieu :** La température de la réaction est un autre paramètre important qui peut affecter l'activation du PMS donc le processus d'élimination de la RhB. Par conséquent, la décomposition catalytique de la RhB ( $30 \mu\text{M}$ ) en utilisant du PMS ( $0,05 \text{ mM}$ ) et du CoS-rGO ( $0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ) a été réalisée aux températures  $20$ ,  $30$  et  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Comme l'illustre la figure III-7, la cinétique de la réaction d'élimination de la RhB la plus rapide est obtenue à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette cinétique est améliorée de manière significative, faisant passer la constante de vitesse de  $0,6714$  à  $1,7259 \text{ min}^{-1}$  en variant la température de  $20$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'augmentation de la température a un effet significatif sur la dégradation de la RhB, comme en témoigne l'augmentation de la constante de vitesse de réaction. Cette amélioration peut être attribuée à une activation plus efficace du PMS, favorisant ainsi la production de radicaux oxydants. De plus, une température plus élevée augmente l'énergie cinétique des molécules, intensifiant les interactions entre le polluant, les radicaux générés et le catalyseur, ce qui accélère la réaction. Ainsi, la température joue un rôle clé dans l'efficacité du processus d'oxydation avancée.

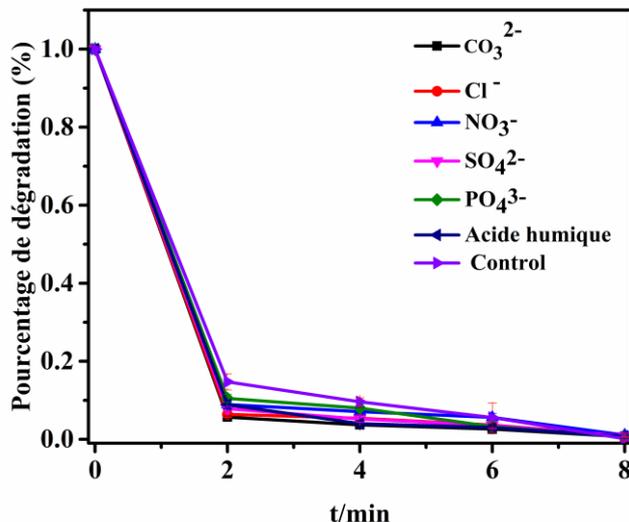


**Figure III-7 :** Influence de la température sur l'élimination de la RhB ([RhB]=30  $\mu\text{M}$ , [PMS]=0,05 mM, [CoS-rGO] =0,25  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

**f. Effet des ions inorganiques ajoutés :** L'étude de l'effet des ions inorganiques est essentielle, car ces espèces sont naturellement présentes dans les eaux usées et peuvent influencer l'efficacité des procédés d'oxydation avancée. Certains anions, tels que les carbonates ou les phosphates, peuvent agir comme des agents de piégeage en réagissant avec les radicaux oxydants, réduisant ainsi la réactivité du système. D'autres, comme les chlorures ou les sulfates, peuvent modifier la dynamique de la réaction en générant des espèces réactives secondaires. Ainsi, cette étude permet d'évaluer l'efficacité du système catalytique dans des conditions réelles et d'anticiper les éventuels impacts des anions sur la dégradation des polluants.

La présence d'anions dans l'eau pourrait affecter la performance du processus catalytique. En effet, il a été démontré que l'ajout d'anions peut potentiellement conduire à des effets de piégeage dans les POAs [5]. Par conséquent, l'influence des anions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et de l'acide humique), généralement présents dans les eaux usées, sur le processus de

dégradation a été évaluée dans des conditions optimisées, c'est-à-dire RhB ( $30 \mu\text{M}$ ), PMS ( $0,05 \text{ mM}$ ) et CoS-rGO ( $0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ).



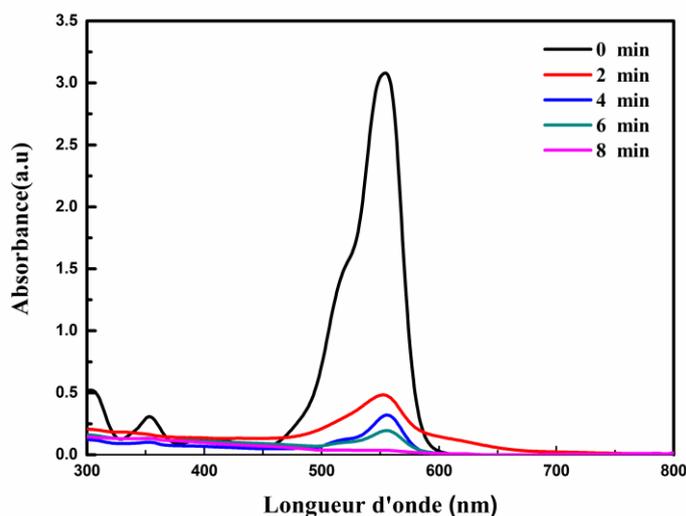
**Figure III-8** : Influence des ions inorganiques ajoutés sur l'élimination de la RhB ([RhB]= $30 \mu\text{M}$ , [PMS]= $0,05 \text{ mM}$ , [CoS-rGO] =  $0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ), [anions]= $20 \text{ mM}$ , [acide humique] =  $5 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

Comme le montre la figure III-8, la présence d'anions à une concentration de  $20 \text{ mM}$  ou d'acide humique à  $5 \text{ mg. L}^{-1}$  dans le milieu réactionnel n'a aucun effet sur la cinétique de la réaction d'élimination de la RhB dans les conditions expérimentales utilisées.

L'absence d'effet significatif des ions inorganiques sur la dégradation de la RhB peut s'expliquer par plusieurs raisons. Tout d'abord, certains anions comme les nitrates et les sulfates n'interagissent pas efficacement avec les radicaux sulfate et hydroxyle, limitant ainsi leur impact sur le processus d'oxydation. De plus, même si des anions comme les chlorures ou les carbonates peuvent théoriquement réagir avec ces radicaux et former des espèces secondaires, leur concentration dans l'expérience semble trop faible pour induire un effet inhibiteur notable. Par ailleurs, les produits issus de ces réactions, comme les radicaux chlorés, peuvent eux-mêmes contribuer à la dégradation des polluants, compensant ainsi toute potentielle inhibition. Enfin, il est possible que le nanocomposite CoS-rGO utilisé présente une bonne stabilité en présence de ces anions, ce qui lui permet de maintenir une activité catalytique constante. Ces résultats montrent donc que le système CoS-rGO/PMS est relativement résistant aux effets inhibiteurs des anions généralement présents dans les eaux usées, ce qui renforce son potentiel pour des applications en conditions réelles.

### I.3. Confirmation de la dégradation totale de la RhB

Les spectres d'absorption d'une solution de RhB ( $30 \mu\text{M}$ ) dans les conditions optimales sont enregistrés pour différents temps de réaction. Ils sont représentés sur la figure III-9.



**Figure III-9** : Evolution du spectre d'absorption UV- visible d'une solution aqueuse de RhB ( $30 \mu\text{M}$ ) en fonction du temps en présence de CoS-rGO ( $0,25 \text{ g. L}^{-1}$ ) et de PMS ( $0,05 \text{ mM}$ ).

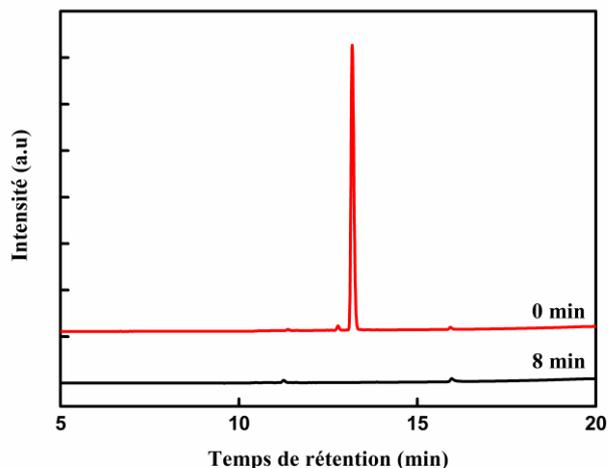
Le spectre UV-visible montre une diminution rapide de l'intensité d'absorption de la RhB à 554 nm avec une dégradation totale au bout de 8 minutes.

Pour confirmer la fin de la réaction de décomposition de la RhB, le déroulement de la réaction catalytique a été suivi par chromatographie liquide à haute performance. Dans cette étude, nous avons utilisé de la silice modifiée avec des groupes  $\text{C}_4$  comme phase stationnaire et la phase mobile est constituée d'un mélange d'éluant A ( $0,1 \%$  d'acide trifluoroacétique dans  $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'éluant B ( $0,1 \%$  d'acide trifluoroacétique dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) à un débit de  $1 \text{ mL. min}^{-1}$ ), la détection a été réalisée à 215 nm avec un détecteur UV. Nous avons obtenu le chromatogramme représenté sur la figure III-10.

Le pic de la RhB dont le temps de rétention est de 14 minutes, dans les conditions expérimentales utilisées, a disparu après 8 min sans nouveaux pics évidents dus aux intermédiaires de la réaction. Ces données indiquent que la dégradation de la RhB est rapide et a lieu avec une destruction complète de la structure aromatique.

De plus, l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la minéralisation de la RhB a été évaluée en utilisant des mesures de carbone organique total (TOC). L'analyse du carbone organique

total (TOC) permet de mesurer les niveaux de contamination organique et est donc un indicateur crucial de la qualité générale de l'eau.



**Figure III-10** : Chromatogrammes HPLC de la RhB initialement et à t=8 minutes.

Le TOC est un paramètre de surveillance efficace car il détecte tous les types de carbone organique, qu'il soit dissous ou en suspension dans l'eau, y compris les composés sans chromophore.

Le Carbone Organique Total (COT) est déterminé par la méthode d'oxydation catalytique à 680 °C, le dioxyde de carbone généré par l'oxydation étant détecté à l'aide d'un analyseur infrarouge non dispersif. L'instrumentation pour l'analyse du COT se compose de deux modules interconnectés : l'Analyseur Shimadzu TOC-VCSH et l'Autosampler Shimadzu ASI-V.

Pour évaluer les taux de minéralisation de la RhB après la réaction de dégradation, des solutions de RhB de concentration 30  $\mu\text{M}$  pour la RhB en présence de 0,25  $\text{g L}^{-1}$  de CoS-rGO ont été analysées. Les résultats, présentés dans la figure III-11, montrent que le pourcentage de minéralisation de la rhodamine B est de 94,65 %. Ces résultats indiquent que la majorité de RhB a été minéralisée par le procédé catalytique utilisé.

Il est intéressant de noter que la quantité de carbone résiduel est de 5,35 % après 8 minutes d'utilisation du système CoS-rGO/PMS ce qui confirme la minéralisation qui est presque totale de la RhB.

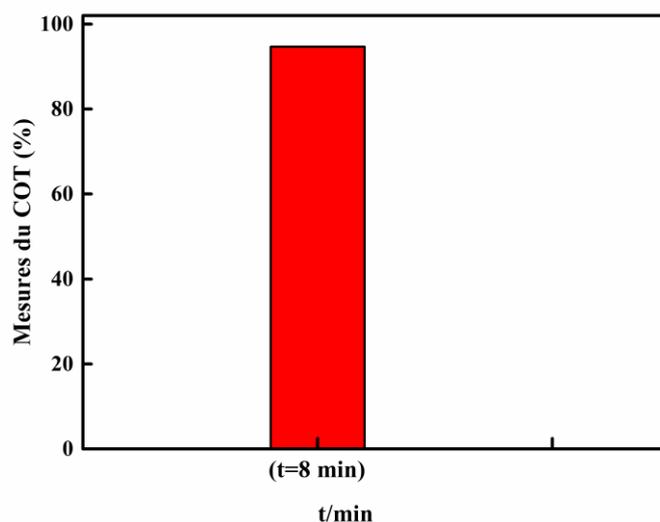


Figure III-11 : Mesures du COT de la RhB.

#### I.4. Étude du mécanisme catalytique

Deux méthodes ont été employées pour étudier le mécanisme catalytique : l'addition d'agents de piégeage et l'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE).

##### a. Addition d'agents de piégeage

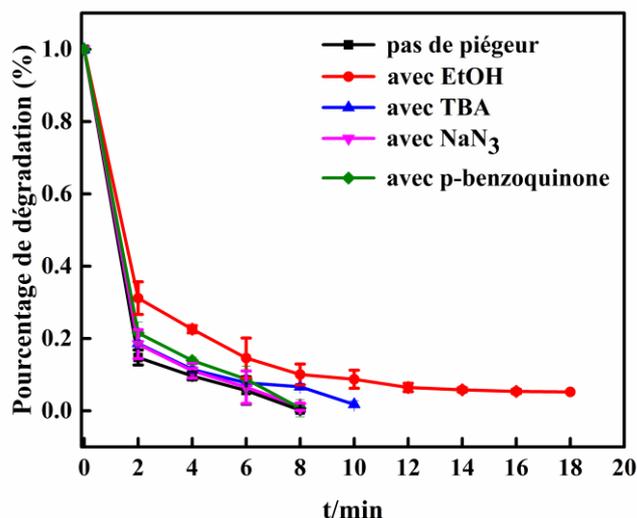
Afin d'identifier les radicaux dominants, les radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>) par rapport aux radicaux hydroxyles (OH•) formés au cours de l'activation du PMS par le catalyseur CoS-rGO, nous avons utilisé plusieurs agents de piégeage notamment l'éthanol (EtOH), le tertio-butanol (TBA), la para benzoquinone et l'azoture de sodium.

L'élimination catalytique de la RhB par le système CoS-rGO/PMS a été réalisée en présence de différents agents de piégeage. L'éthanol piège les radicaux (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> et OH•) avec des constantes de vitesse respectives de  $1,6-7,7 \times 10^7$  et  $1,2-1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Par contre, le tertio-butanol piège sélectivement les radicaux hydroxyles (OH•) et pas les radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>) [7].

Dans le présent travail, l'expérience de piégeage a été réalisée par addition d'EtOH (0,2 M) ou de TBA (0,2 M) au mélange réactionnel de RhB (30 μM), de CoS-rGO (0,25 g. L<sup>-1</sup>) et de PMS (0,05 mM). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-12.

En présence de 0,2 M de TBA, une légère augmentation du temps d'élimination à 10 minutes a été observée, ce qui contraste avec les 18 min enregistrées lors de l'ajout d'EtOH 0,2 M (figure III-12). Les données suggèrent que les espèces prédominantes dans ce processus catalytique

sont les radicaux sulfates, même si les radicaux hydroxyles ne peuvent pas être exclus; la contribution de ces derniers est mineure par rapport à celle des radicaux (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>).



**Figure III-12** : Effet des piègeurs ([EtOH]=0,2M, [TBA]=0,2M, [NaN<sub>3</sub>]=1mM, [p-benzoquinone] = 1 mM) sur le processus d'élimination du RhB (30 μM) en utilisant le système CoS-rGO/PMS.

Afin de déterminer si les espèces d'oxygène contribuent au processus de dégradation, l'azoture de sodium (NaN<sub>3</sub>) et la *p*-benzoquinone ont été appliqués respectivement comme pièges d'oxygène singulet ( $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et d'anions de radicaux superoxyde ( $0,1-1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [8]. Comme nous pouvons le voir dans la Figure III-12, la réaction de dégradation n'a pas été affectée même à une concentration élevée de NaN<sub>3</sub> et de *p*-benzoquinone de 1 mM. Ceci montre que l'oxygène singulet (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) et l'anion radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) ne sont pas les espèces réactives primaires de l'oxygène.

Les anions superoxydes (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) peuvent être générés lors de l'activation du PMS via un transfert monoélectronique entre le PMS et le catalyseur CoS-rGO. Une voie possible est la réaction entre le cobalt Co<sup>2+</sup> et le PMS, générant des radicaux sulfate (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>), qui peuvent ensuite interagir avec l'oxygène dissous pour former (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>):



De plus, l'oxygène dissous peut être réduit directement par des électrons transférés au catalyseur :



Toutefois, nos résultats montrent que même si ces espèces peuvent être formées, elles ne jouent pas un rôle déterminant dans la dégradation de la RhB dans notre système CoS-rGO/PMS.

### **b. Analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE)**

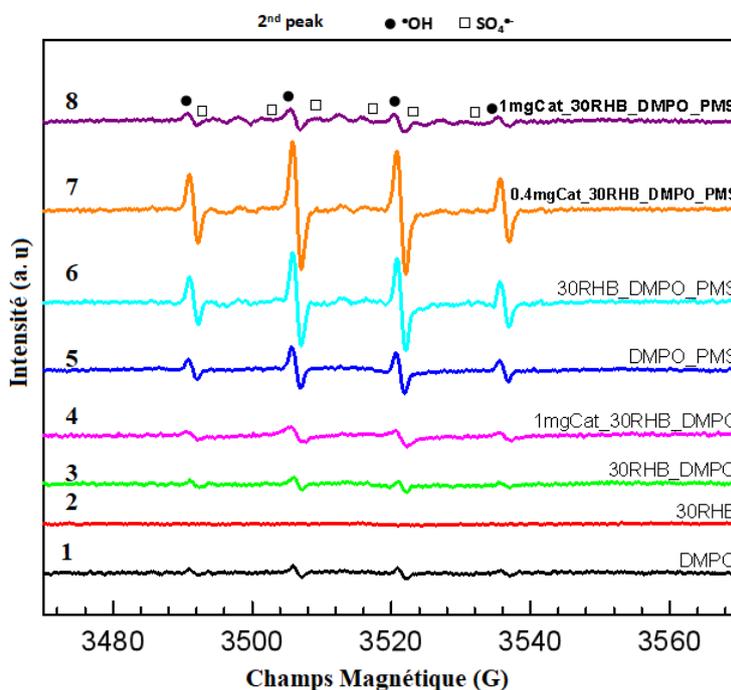
La technique de résonance paramagnétique électronique (RPE) a été utilisée pour mettre en lumière et valider davantage la présence et la contribution des espèces radicalaires ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) et/ou ( $\text{HO}^\bullet$ ) dans l'élimination de la RhB en utilisant le catalyseur CoS-rGO et l'oxydant PMS. La technique RPE est une technique spectroscopique utilisée pour étudier les systèmes contenant des électrons non appariés. Cela inclut des molécules ou des ions qui présentent un comportement paramagnétique, c'est-à-dire qui sont attirés par un champ magnétique en raison de la présence d'électrons célibataires (non appariés).

Des mesures de spectroscopie RPE ont été effectuées à température ambiante en utilisant le DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxyde) comme molécule piège à spin. Les conditions opératoires employées consistent en des concentrations de DMPO à 150 mM, de peroxymonosulfate (PMS) à 0,05 mM et de Rhodamine B (RhB) à 30  $\mu\text{M}$ . Pour l'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE), les paramètres utilisés incluent une puissance micro-ondes de 10,02 mW et une modulation d'amplitude fixée à 1 Gauss.

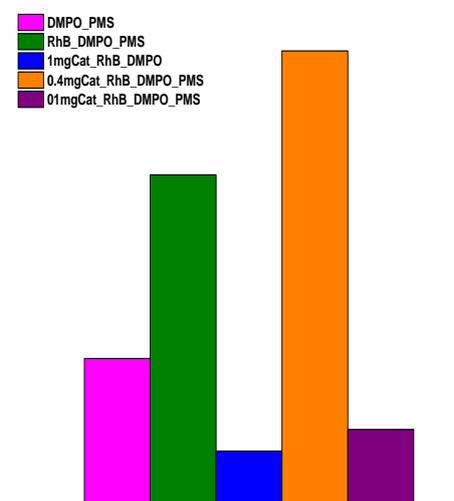
Les résultats de cette analyse sont donnés dans la figure III-13.

En l'absence de CoS-rGO (Figure III-13), un spectre typique à quatre pics de l'adduit de spin DMPO-OH- a été observé avec sa constante de couplage hyperfine caractéristique  $A_N=A_H=14,9$  G, résultant de l'hydrolyse du PMS, comme déjà rapporté par Tan et al. [9]. Cependant, les adduits DMPO-OH $^\bullet$  et DMPO-SO $_4^{\bullet-}$  sont apparus dans les systèmes PMS et CoS-rGO/PMS. L'intensité des signaux est beaucoup plus élevée dans le système CoS-rGO/PMS (Figure III-13 spectre 7), ce qui dénote que le catalyseur améliore significativement la formation des radicaux (OH $^\bullet$  et SO $_4^{\bullet-}$ ). L'augmentation de la quantité du catalyseur de 0,4 à 1 mg induit de légers changements sur les spectres RPE.

La quantité d'espèces (OH $^\bullet$ ) diminue au fur et à mesure que la quantité du produit (SO $_4^{\bullet-}$ ) augmente, comme le montre la figure III-14 (double intégrale du second pic du signal DMPO-OH $^\bullet$ ). Ceci pourrait être attribué à la consommation des espèces (OH $^\bullet$ ) pour former des radicaux (SO $_4^{\bullet-}$ ), comme précédemment rapporté par Wang et al. [10], pour le système phénol/PMS/ $\alpha$ -MnO $_2$  en augmentant le temps de la réaction [10], selon les réactions suivantes :



**Figure III-13** : Spectres RPE de CoS-rGO, de CoS-rGO/PMS et de la rhodamine B.



**Figure III-14** : Double intégrale du second pic du signal DMPO-OH.

## I.5. Conclusion

Nous avons évalué le taux de dégradation de la rhodamine B (RhB), en activant le peroxymonosulfate (PMS) en présence de CoS-rGO. Ce processus a été effectué dans des conditions ambiantes, permettant d'atteindre une dégradation complète de la rhodamine B. Les

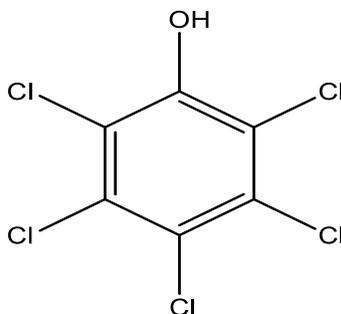
paramètres tels que la concentration de la RhB, du PMS et du CoS-rGO ont été examinés, ainsi que d'autres facteurs comme le pH, la température et l'influence de l'ajout d'ions inorganiques.

L'étude de l'effet des différents paramètres expérimentaux, notamment la concentration en RhB, en PMS et en catalyseur CoS-rGO, ainsi que l'influence du pH, de la température et des ions inorganiques, nous a permis d'identifier les conditions les plus efficaces pour activer le PMS et maximiser la dégradation de la RhB. Ces conditions optimales assurent une dégradation rapide et quasi complète du colorant, rendant ainsi le procédé plus performant et reproductible.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une solution de RhB (30  $\mu\text{M}$ ), du peroxymonosulfate (0,05 mM) en présence du catalyseur nanocomposite CoS-rGO (0,25  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) avec une dégradation quasi complète de la rhodamine B. Cette dégradation a été confirmée par l'analyse du carbone organique total qui a démontré une minéralisation supérieure à 94 %. L'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) a révélé que les deux radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{SO}_4^\bullet$  sont responsables de la dégradation.

## II. Etude de la réaction de dégradation du pentachlorophénol (PCP)

Le pentachlorophénol (PCP) est un fongicide largement utilisé comme produit de préservation du bois et comme insecticide principalement utilisé pour prévenir la schistosomiase en Chine [11]. En raison de sa toxicité élevée, de sa faible biodégradabilité et de sa longue demi-vie [12], le PCP a été classé parmi les " polluants prioritaires " dans de nombreux pays. Bien que le PCP ait été progressivement remplacé par d'autres produits chimiques ces dernières années, il peut encore être détecté dans diverses eaux de surface car il est récalcitrant. Le PCP, dont la structure chimique est représentée sur la figure III-15, est caractérisé par deux longueurs d'ondes à 220 et à 300 nm.



**Figure III-15** : Structure chimique du pentachlorophénol.

Les résultats catalytiques du CoS-rGO pour la décomposition catalytique du pentachlorophénol en présence du PMS sont déterminés par la variation de l'absorbance aux niveaux de deux longueurs d'ondes à 220 à 300 nm caractéristiques du PCP.

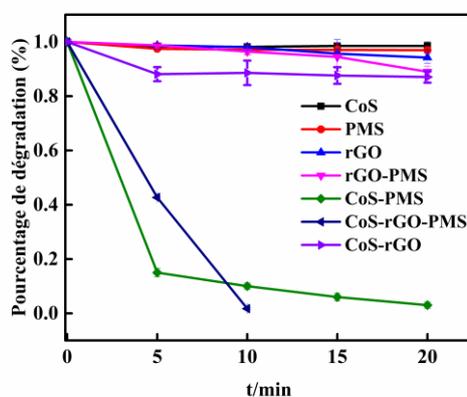
Comme dans le cas de la RhB pour éliminer le PCP d'une solution aqueuse, nous avons opté pour un procédé d'oxydation avancé utilisant les radicaux sulfates. La réaction de dégradation est réalisée avec une solution contenant le polluant le pentachlorophénol (PCP), le catalyseur (CoS-rGO) et l'oxydant, qui est du peroxymonosulfate de potassium (PMS). L'évaluation de la performance du nanocomposite CoS-rGO dans la décomposition catalytique du PCP en présence de PMS est déterminée par la variation de l'absorbance au niveau des deux longueurs d'ondes à 220 à 300 nm du PCP.

## II.1. Évaluation du couplage CoS-rGO/PMS pour la dégradation du pentachlorophénol

Une solution mère du pentachlorophénol d'une concentration de 0,01 mM, est préparée dans une fiole jaugée après une agitation magnétique, afin d'assurer la dissolution complète du PCP. Pour nos expériences, nous avons utilisé des solutions filles, plus diluées.

Dans un premier temps, des réactions de contrôle ont été réalisées pour évaluer l'efficacité du système CoS-rGO/PMS dans la dégradation catalytique du PCP. Nous avons examiné plusieurs configurations expérimentales, comme illustré dans la figure III-16. La cinétique de la réaction de dégradation du PCP, à une concentration de 400  $\mu\text{M}$ , a été étudiée en combinant le PCP avec différents systèmes comprenant CoS, PMS, rGO et CoS-rGO à température ambiante.

La figure III-16 présente la cinétique de dégradation de la RhB sous ces différentes conditions expérimentales.



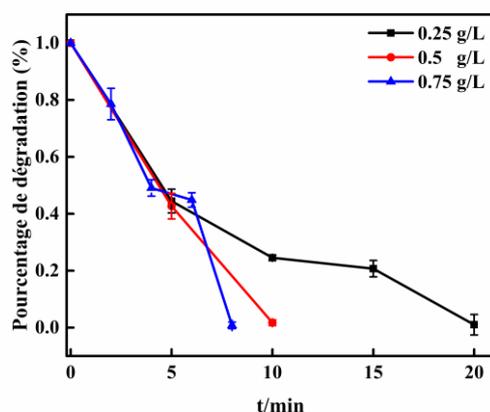
**Figure III-16** : Dégradation catalytique du PCP (400  $\mu\text{M}$ ) avec ( $[\text{PMS}] = 0,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{CoS}] = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$ ,  $[\text{rGO}] = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$ ) à température ambiante.

$[\text{CoS}] = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{rGO}] = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) L'élimination du pentachlorophénol (PCP) en présence de PMS seul (0,3 mM) est quasiment nulle, ce qui indique la stabilité du pentachlorophénol dans ces conditions. En revanche, avec  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de CoS-rGO seul, une légère diminution de la concentration du PCP, d'environ 5 %, est observée après 16 minutes. Ceci est probablement dû à l'adsorption du PCP sur le rGO, qui possède une grande surface spécifique et des interactions  $\pi$ - $\pi$  favorisant la rétention des molécules organiques. Toutefois, cette adsorption seule ne suffit pas pour dégrader le PCP, ce qui indique que le rGO n'est pas directement actif pour l'activation du PMS. Cependant, dans le système CoS-rGO/PMS, le rGO améliore la dispersion du CoS, favorisant ainsi un meilleur contact entre le catalyseur et le PMS. De plus, en raison de sa conductivité élevée, le rGO facilite le transfert d'électrons, ce qui renforce l'activation du PMS et accélère la génération des espèces radicalaires réactives.

## II.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation du PCP

Plusieurs paramètres expérimentaux susceptibles d'influencer la réaction de dégradation du PCP, en modifiant la génération et la transformation des radicaux libres, ont été étudiés de manière systématique (figures III-17 - III-21). Ces paramètres incluent la quantité de CoS-rGO, la concentration de PMS, la concentration initiale de PCP ainsi que le pH et la température de la solution et la présence d'ions inorganiques ajoutés.

**a. Effet de la concentration du catalyseur CoS-rGO :** L'influence de la concentration du catalyseur CoS-rGO sur la décomposition du PCP ( $400 \mu\text{M}$ ) a été évaluée en utilisant 0,3 mM de PMS (Figure III-17).



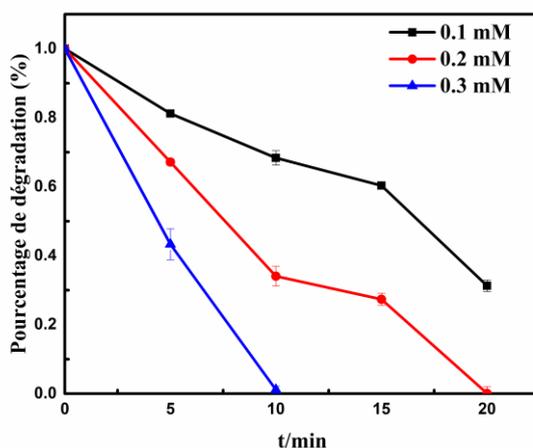
**Figure III-17 :** Effet de la charge du catalyseur CoS-rGO sur la dégradation du PCP ( $400 \mu\text{M}$ ) en utilisant 0,3 mM de PMS.

Le processus catalytique est accéléré en augmentant la quantité de catalyseur CoS-rGO de 0,25 à  $0,75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Lorsque la réaction de dégradation du PCP ( $400 \mu\text{M}$ ) est réalisée en utilisant

différentes charges de catalyseur CoS-rGO en présence de PMS (0,3 mM), une dégradation complète a été observée après 8, 10 et 20 min pour des charges de catalyseur de 0,75, 0,5 et 0,25  $\text{g. L}^{-1}$  respectivement.

Par conséquent, l'efficacité de l'élimination est attribuée à la disponibilité de sites actifs pour la réaction avec le PMS pour produire des radicaux sulfates, qui peuvent accélérer la dégradation du PCP. Par conséquent, une charge de CoS-rGO de 0,5  $\text{g. L}^{-1}$  a été choisie pour les expériences suivantes.

**b. Effet de la charge de PMS :** Nous avons également étudié le processus de dégradation d'une solution du PCP (400  $\mu\text{M}$ ) en utilisant différentes concentrations de PMS (0,1, 0,2, et 0,3 mM) en présence de CoS-rGO (0,5  $\text{g. L}^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III-18.



**Figure III-18 :** Évolution de la concentration du PCP (400  $\mu\text{M}$ ) dans différentes conditions de fonctionnement à température ambiante,  $[\text{CoS-rGO}] = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$ .

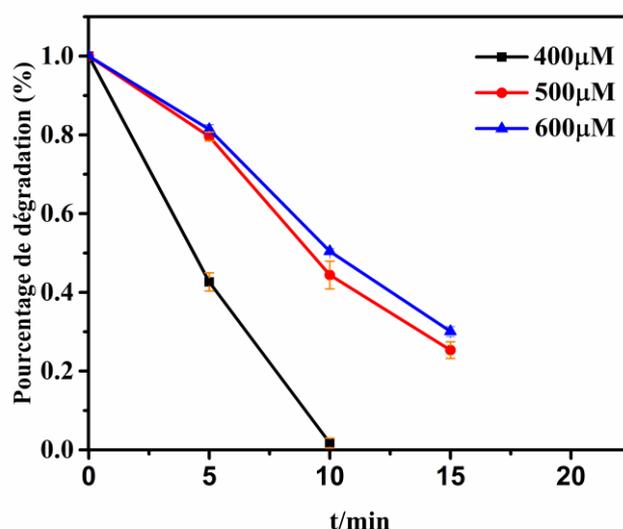
Les résultats ont révélé une corrélation évidente entre la concentration de PMS et l'efficacité du processus catalytique, tout en maintenant constantes les concentrations du PCP et de CoS-rGO. Lorsque la dégradation catalytique du pentachlorophénol (400  $\mu\text{M}$ ) est réalisée dans du CoS-rGO (0,5  $\text{g. L}^{-1}$ ) et du PMS (0,3 mM), une élimination complète est obtenue en 10 min, ce qui indique l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la dégradation du PCP. Une élimination de 68 % du PCP est atteinte après 20 minutes lorsque la concentration de PMS a été réduite à 0,1 mM. Le processus nécessite plus de temps (20 minutes) pour atteindre une dégradation complète du PCP lors de la diminution de la concentration de PMS à 0,2 mM. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant 0,3 mM de PMS et 0,5  $\text{g. L}^{-1}$  de CoS-rGO avec une

élimination presque complète du PCP (~ 100 %) après 10 minutes. Ainsi, une concentration 0,3 mM de PMS est retenue pour les expériences ultérieures.

**c. Effet de la concentration initiale du PCP :** L'influence de la concentration initiale du PCP est examinée en utilisant une charge de CoS-rGO de  $0,5 \text{ g. L}^{-1}$  et une concentration de PMS de 0,3 mM, conditions optimisées lors des expériences précédentes. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure III-19.

Alors que l'élimination complète est atteinte pour la plus faible concentration de PCP étudiée, c'est-à-dire  $400 \mu\text{M}$ , en 10 minutes en utilisant  $0,5 \text{ g. L}^{-1}$  de charge de CoS-rGO et 0,3 mM de PMS, moins de 80 % de dégradation du PCP sont obtenus après 15 minutes dans des conditions expérimentales identiques pour des concentrations plus élevées.

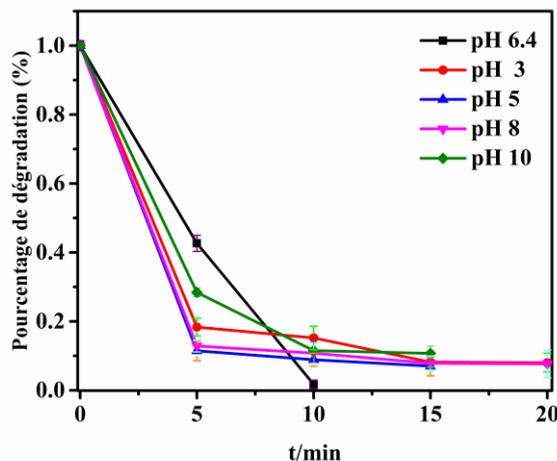
Ce phénomène peut être attribué à plusieurs facteurs. Tout d'abord, à des concentrations plus élevées de PCP, la compétition entre les molécules de PCP pour les espèces radicalaires générées (notamment  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{OH}^\bullet$ ) devient plus importante, ce qui ralentit la dégradation individuelle de chaque molécule. Ensuite, une concentration plus élevée de PCP peut également engendrer une plus grande accumulation de sous-produits, susceptibles d'inhiber l'activité du catalyseur ou de consommer une partie des radicaux actifs. Enfin, une forte charge en polluant peut saturer la surface du catalyseur, réduisant ainsi le nombre de sites actifs disponibles pour l'activation du PMS et la production de radicaux.



**Figure III-19 :** Effet de la concentration initiale de PCP, conditions :  $[\text{PMS}] = 0,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{CoS-rGO}] = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$

**d. Effet du pH du milieu :** L'effet du pH initial sur la décomposition du PCP est étudié dans une gamme de pH comprise entre 3 et 10, en utilisant une solution de PCP ( $400 \mu\text{M}$ ), du PMS ( $0,3 \text{ mM}$ ) et du CoS-rGO ( $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ ).

Les résultats de cette étude sont illustrés dans la figure III-20.



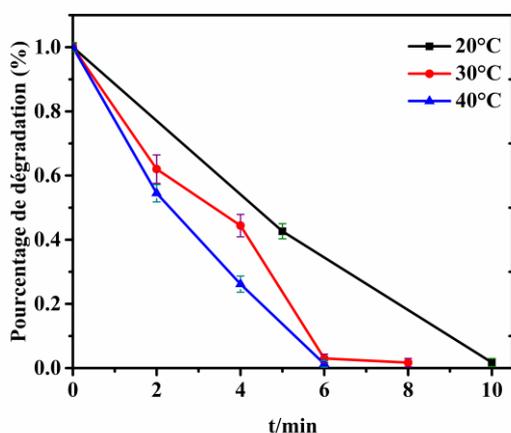
**Figure III-20 :** Effet du pH sur l'élimination du PCP, conditions :  $[\text{PCP}] = 400 \mu\text{M}$ ,  $[\text{PMS}] = 0,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{CoS-rGO}] = 0,5 \text{ g. L}^{-1}$ .

L'impact du pH sur la dégradation catalytique du PCP est apparent dans des conditions acides et alcalines, le  $\text{pH}=6,4$  de la solution correspondant à la valeur optimale à laquelle la plus grande efficacité d'élimination et la constante de vitesse de  $0,40519 \text{ min}^{-1}$  ont été atteintes. Ce résultat peut être expliqué par plusieurs raisons. Il est connu que le pH de la solution influence les formes du PMS. Il a été rapporté dans la littérature que le  $\text{pK}_{a1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_5$  est d'environ 0,4 et le  $\text{pK}_{a2}$  est de 9,4. Ce qui signifie que l'espèce dominante de PMS à  $\text{pH}$  3-7 est  $\text{HSO}_5^-$ , alors que  $\text{HSO}_5^-$  et  $\text{SO}_5^{2-}$  sont les espèces prédominantes à un  $\text{pH}$  d'environ 9,4 [13]. Deuxièmement, l'élimination du PCP était réduite à  $\text{pH}$  faible en raison de l'effet stabilisateur de  $\text{H}^+$  sur  $\text{HSO}_5^-$ . Il est plus difficile de dissocier H du groupe O-O de  $\text{HSO}_5^-$  à  $\text{pH}$  acide, ce qui entrave sa réaction avec la surface du catalyseur et donc l'activation du PMS [14]. Par conséquent, l'efficacité d'élimination maximale est obtenue à  $\text{pH} = 6,4$ , ce qui prouve que le système CoSrGO/PMS est adapté à la purification des eaux usées.

**d. Effet de la température du milieu :** La température de la réaction est un autre paramètre crucial pouvant influencer l'activation du PMS et donc le processus d'élimination du pentachlorophénol. Ainsi, la dégradation catalytique du PCP ( $400 \mu\text{M}$ ) en présence de PMS ( $0,3 \text{ mM}$ ) et de CoS-rGO ( $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ ) est étudiée à des températures de 20, 30 et  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  et les

résultats sont illustrés dans la figure III-21. L'effet de la température est étudié sur la cinétique de la réaction de dégradation du PCP dans la figure III-21.

Le choix des températures (20, 30 et 40 °C) pour l'étude de la dégradation du PCP repose sur plusieurs considérations. D'abord, elles couvrent une plage réaliste correspondant aux conditions environnementales et expérimentales typiques. Ensuite, l'augmentation de la température accélère la réaction selon la loi d'Arrhenius, permettant d'évaluer l'impact thermique sur la cinétique. De plus, ces températures évitent des effets indésirables comme la dégradation du catalyseur ou la décomposition prématurée du PMS. Enfin, elles facilitent la comparaison avec d'autres études sur les procédés d'oxydation avancée.

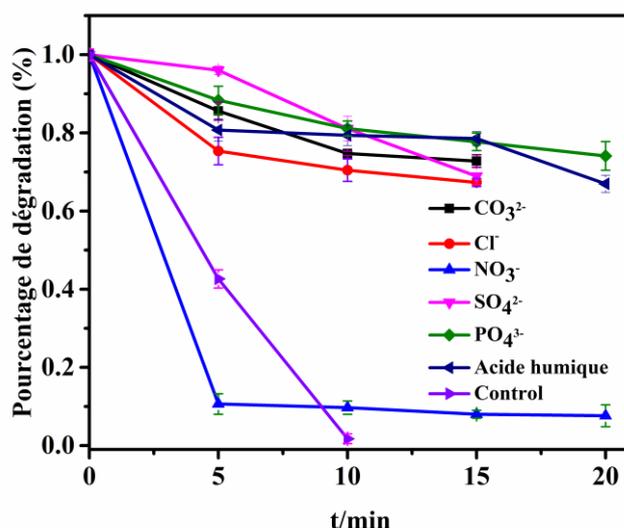


**Figure III-21** : Influence de la température sur l'élimination du PCP ([PCP]=400 μM, [PMS]=0,3 mM, [CoS-rGO] =0,5 g. L<sup>-1</sup>).

Quand la température augmente, la cinétique de la réaction augmente et la constante de vitesse de la réaction passe de 0,3049 à 0,8629 min<sup>-1</sup> puis à 1,6128 min<sup>-1</sup> quand la température augmente de 20 °C à 30 °C et à 40 °C, respectivement.

Les résultats montrent que l'utilisation d'une température plus élevée améliore la cinétique de dégradation du PCP.

**e. Effet des ions inorganiques ajoutés :** Les anions inorganiques, tels que les chlorures, les sulfates, les carbonates, les nitrates, les phosphates et les acides organiques (acide humique) sont communs dans les eaux naturelles et les eaux usées et pourraient potentiellement réagir avec les radicaux libres et influencer le processus catalytique. Ainsi, il est important d'étudier l'influence des anions sur l'élimination du PCP en utilisant le système catalytique CoS-rGO/PMS dans les conditions optimisées préalablement PCP ( $400 \mu\text{M}$ ), PMS ( $0,3 \text{ mM}$ ) et CoS-rGO ( $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ ). Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure III-22.



**Figure III-22 :** Influence des ions inorganiques ajoutés sur l'élimination du PCP ([PCP] =  $400 \mu\text{M}$ , [PMS] =  $0,3 \text{ mM}$ , [CoS-rGO] =  $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ , [anions] =  $5 \text{ mM}$ , [Acide humique] =  $5 \text{ mg. L}^{-1}$ ).

Comme le montre la Figure III-22, la présence de  $\text{Cl}^-$ , d'acide humique (HA), de  $\text{CO}_3^{2-}$ , de  $\text{SO}_4^{2-}$  et de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a conduit à une baisse significative de la vitesse de réaction, ce qui signifie que les anions inorganiques et l'acide humique ont un effet inhibiteur. Cet effet pourrait être attribué à l'inhibition des radicaux par ces entités. Par contre, en présence des ions  $\text{NO}_3^-$  cette inhibition n'est pas observée, ce qui suggère une faible interaction avec les espèces radicalaires impliquées dans la réaction. Pour limiter cette inhibition et améliorer l'efficacité du procédé, plusieurs stratégies peuvent être envisagées comme l'optimisation des conditions opératoires en augmentant la concentration en PMS ou en catalyseur afin de compenser la consommation des radicaux par les anions interférents, le prétraitement de l'eau par l'élimination préalable des anions inhibiteurs et des matières organiques via des techniques telles que l'adsorption sur charbon actif ou la coagulation-floculation afin de limiter leur impact négatif ou encore l'utilisation de co-catalyseurs comme des supports carbonés dopés qui pourraient permettre de stabiliser les radicaux et limiter leur inactivation. Ainsi, en adaptant ces paramètres, il est

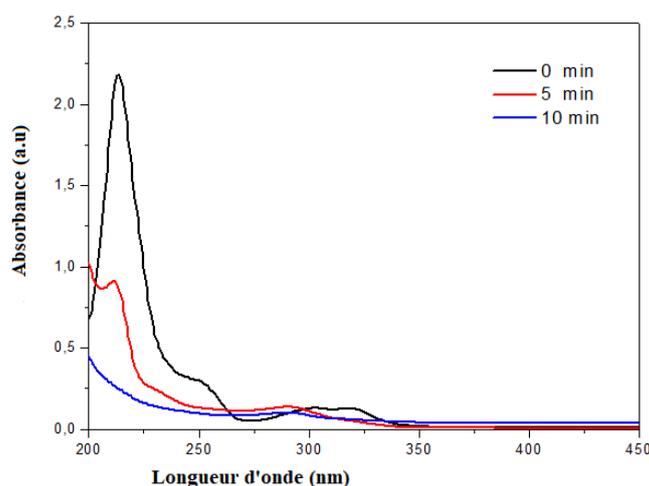
possible d'atténuer l'effet inhibiteur des espèces interférentes et d'optimiser la cinétique de dégradation du PCP

### II.3. Confirmation de la dégradation totale du pentachlorophénol

L'optimisation des conditions expérimentales nous a conduit à déterminer les conditions qui donnent la meilleure cinétique de dégradation du pentachlorophénol. Les spectres d'absorption d'une solution de PCP (400  $\mu\text{M}$ ) dans les conditions optimales sont enregistrés pour différents temps de réaction. Ils sont représentés sur la figure III-23.

Le spectre d'absorption UV-visible révèle une diminution rapide de l'intensité d'absorption du pentachlorophénol à 220 nm, avec une dégradation complète observée après 10 minutes.

Pour mieux comprendre et vérifier la dégradation catalytique du PCP à l'aide du système CoS-rGO/PMS, une analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est réalisée sur la solution initiale du PCP et après l'ajout de 0,3 mM de PMS et 0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  de CoS-rGO.



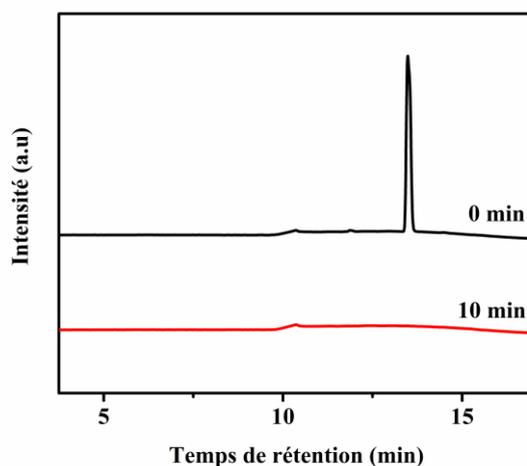
**Figure III-23** : Evolution du spectre UV-visible d'une solution aqueuse de PCP (400 $\mu\text{M}$ ) en fonction du temps en présence de CoS-rGO (0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et de PMS (0,3 mM).

Dans cette étude, la phase stationnaire utilisée est de la silice modifiée par des groupes  $\text{C}_4$ , tandis que la phase mobile est un mélange d'éluant A (0,1 % d'acide trifluoroacétique dans l'eau) et d'éluant B (0,1 % d'acide trifluoroacétique dans l'acétonitrile) à un débit de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . La détection est effectuée à 215 nm à l'aide d'un détecteur UV. Le chromatogramme obtenu est représenté dans la figure III-24.

La figure III-24 représente le chromatogramme de la solution aqueuse initiale du PCP, comprenant un pic principal à environ 13 minutes. Le pic a complètement disparu 10 minutes après l'ajout de CoS-rGO/PMS dans la solution de PCP, confirmant le résultat l'analyse UV-visible.

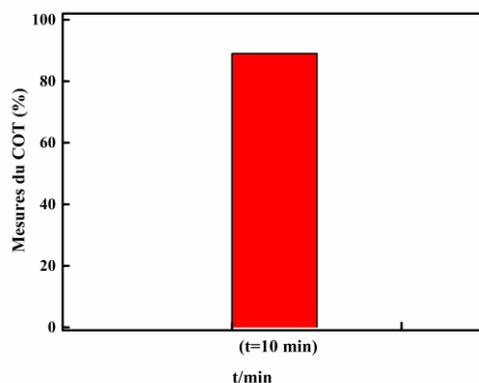
Afin de confirmer la dégradation du PCP ( $400 \mu\text{M}$ ) en présence de ( $0,3 \text{ mM}$ ) de PMS après l'ajout de CoS-rGO ( $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), nous avons étudié le taux de minéralisation de PCP à l'aide de l'analyse du carbone organique total (COT).

Le carbone organique total (COT) est déterminé par la méthode d'oxydation à  $680 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le dioxyde de carbone généré par l'oxydation est détecté à l'aide d'un analyseur infrarouge non dispersif. L'instrumentation pour l'analyse du COT se compose de deux modules interconnectés : l'Analyseur Shimadzu TOC-VCSH et l'Autosampler Shimadzu ASI-V.



**Figure III-24** : Chromatogrammes HPLC de PCP ( $400 \mu\text{M}$ ) en présence de ( $0,3 \text{ mM}$ ) de PMS avant et après l'ajout de CoS-rGO ( $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Les résultats illustrés dans la figure III-25 révèlent que 89 % du PCP sont entièrement minéralisés. Cela démontre que la quasi-totalité du PCP est dégradée par le procédé catalytique. Nous observons par ailleurs que la quantité de carbone résiduel après 10 minutes d'utilisation du système CoS-rGO/PMS ne représente que 11 %, indiquant une minéralisation avancée du PCP sans toutefois être complète.

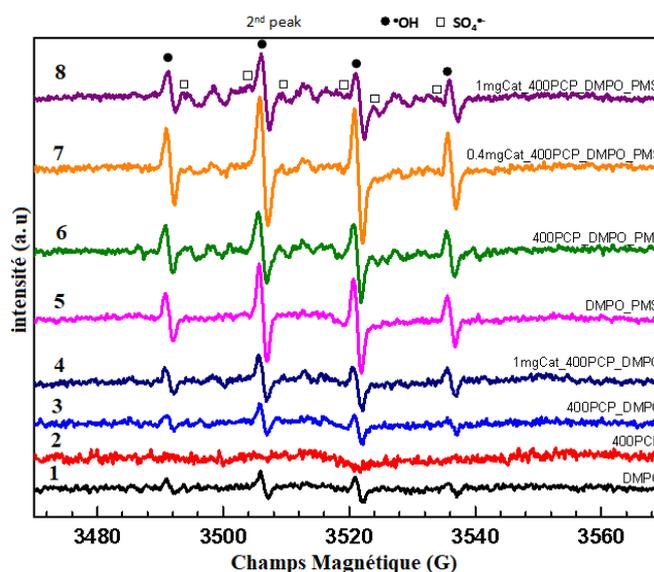


**Figure III-25** : Mesures du COT du PCP.

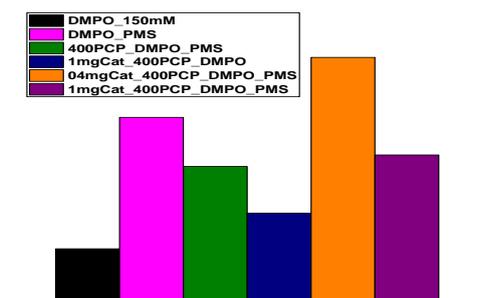
## II.4. Etude du mécanisme par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Des mesures CW-RPE sont effectuées comme dans le cas de la RhB pour vérifier la présence et la contribution des espèces radicalaires  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et/ou  $\text{OH}^\bullet$  dans la dégradation du PCP par le système CoS-rGO/PMS. Les mesures CW-RPE sont réalisées dans les conditions suivantes :  $[\text{DMPO}] = 150 \text{ mM}$  ;  $[\text{PMS}] = 0,45 \text{ mM}$  ;  $[\text{PCP}] = 400 \text{ }\mu\text{M}$ , avec une puissance des micro-ondes : 10,02 mW, modulation d'amplitude : 1 Gauss et les résultats sont illustrés dans les figures III-26 et III-27.

En l'absence du catalyseur et du polluant organique (spectre 1), seuls les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont détectés (en raison de l'hydrolyse du PMS). En présence du catalyseur CoS-rGO et du PCP (spectre 7), deux radicaux principaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  sont produits, résultant de l'activation du PMS par le catalyseur. Un petit signal supplémentaire marqué par des carrés est visible en présence de CoS-rGO (spectre 8). Il pourrait être assigné à un DMPO oxydé, déjà rapporté par Cherifi et *al.*[15]. L'augmentation du poids du catalyseur améliore significativement la formation du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  tandis que le signal de  $\text{OH}^\bullet$  diminue, ce qui indique que les espèces  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  proviennent de la consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (figure III-26). Tous ces résultats sont confirmés dans la figure III-27 qui donne la double intégrale du second pic du signal DMPO-OH.



**Figure III-26** : Spectres RPE de CoS-rGO et CoS-rGO/PMS et pentachlorophénol.



**Figure III-27** : Double intégrale du second pic du signal DMPO-OH.

## II.5. Élucidation du mécanisme de la dégradation du PCP

Un modèle de dégradation catalytique du PCP par le peroxymonosulfate de potassium est proposé sur la base des résultats expérimentaux obtenus par l'analyse qualitative par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS). Ces résultats sont illustrés dans la figure III-28.

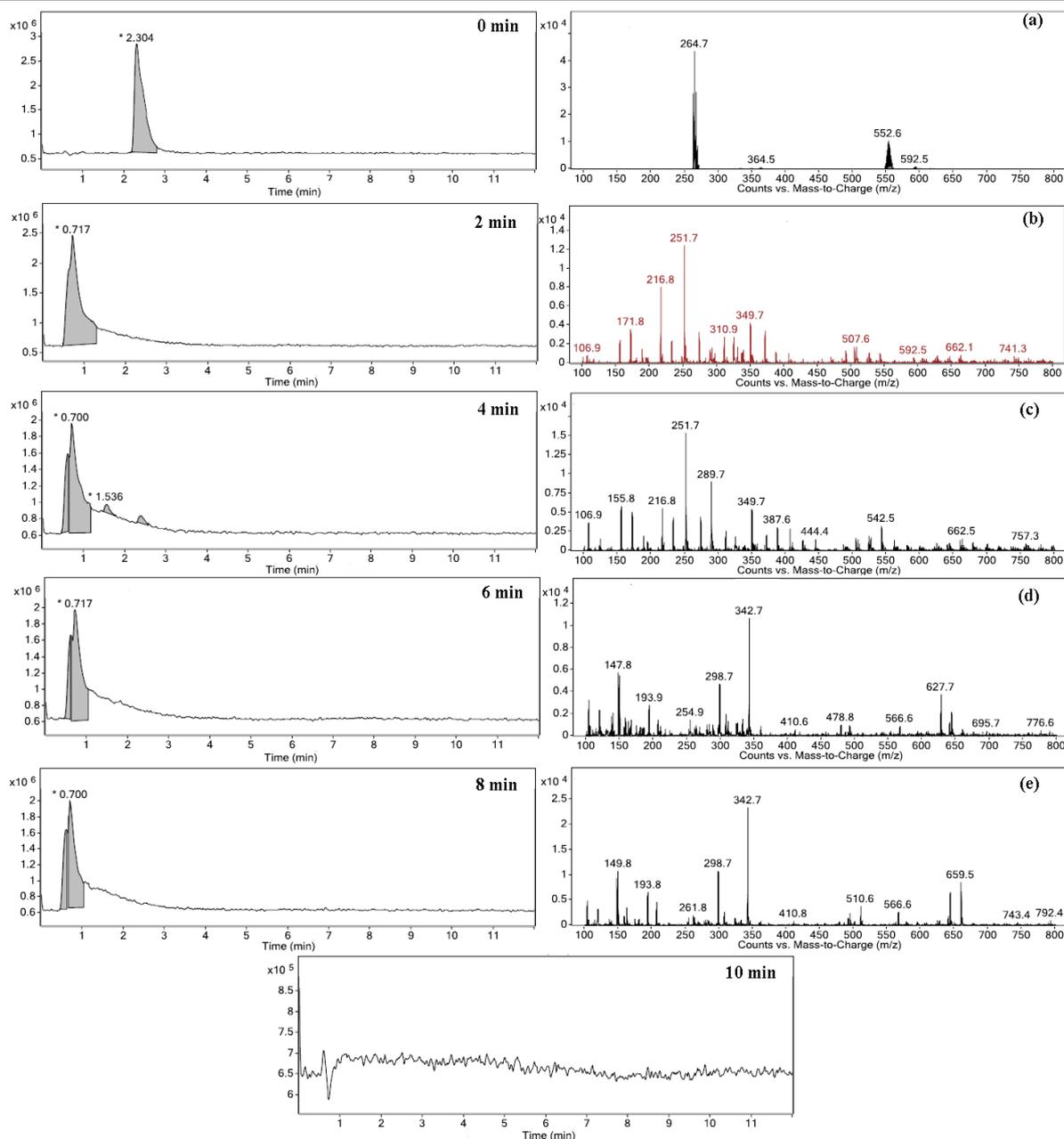
L'analyse qualitative des intermédiaires et des produits finaux de la réaction a été réalisée par chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC/MS, HP1100/MSD, Agilent Co., USA). Les analyses ont été effectuées en mode d'ionisation par électrospray (ESI) en polarité négative. L'azote a été utilisé comme gaz de séchage à un débit de  $8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , avec une température de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . La pression du nébuliseur était de 35 psi. En mode balayage complet (full-scan), la gamme de détection des rapports  $m/z$  s'étendait de 80 à 800 en mode ion négatif (NI).

Les acides organiques (acide formique, acide acétique, acide oxalique) ainsi que les ions chlorure ont été détectés par chromatographie ionique (IC, ICS90, USA) équipée d'un suppresseur AMMS III de 4 mm, d'une colonne Dionex IonPac AS9-HC et d'un détecteur de conductivité DS5. La phase mobile était une solution de carbonate de sodium à  $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , avec un débit de  $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , tandis que la solution de régénération était une solution d'acide sulfurique à  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , avec un débit de  $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

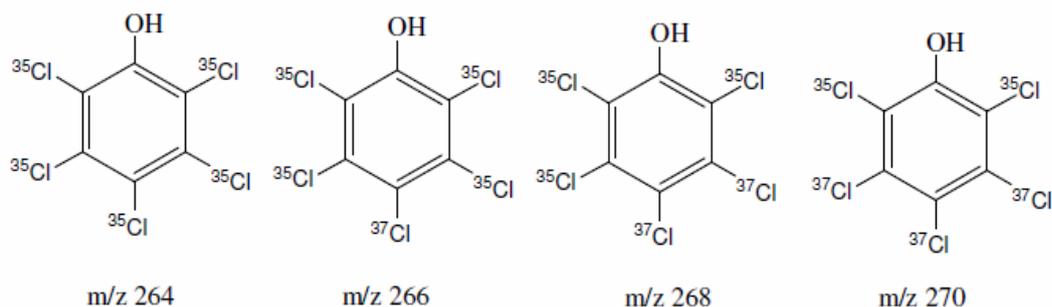
Dans ce modèle, le PCP peut être minéralisé en  $\text{CO}_2$ , à travers un mécanisme de dégradation successif de PCP via certains intermédiaires jusqu'à la minéralisation totale. Dans ce mécanisme, la dégradation initiale du PCP et la réaction de conversion des intermédiaires est

généralement, même dans les spectromètres de masse à faible résolution, il est possible de déduire le nombre d'atomes d'un élément donné dans un composé, compte tenu de sa répartition isotopique. Cependant, la valeur observée est faible parce que l'intensité du pic moléculaire ou du fragment est réduit. Ceci entraîne une imprécision dans lecture, au vu de certaines masses résultantes de réactions ion-molécule, comme l'addition d'un atome d'hydrogène, ion quasi-moléculaire ou pseudo-moléculaire. En pratique, l'analyse isotopique pour la dérivation de la formule moléculaire ne devient importante que dans le cas d'éléments qui ont des isotopes relativement abondants, tels que Si, S, Cl et Br [16] catalysée par les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) générés par le catalyseur CoS-rGo jusqu'à la dégradation en  $\text{CO}_2$ .

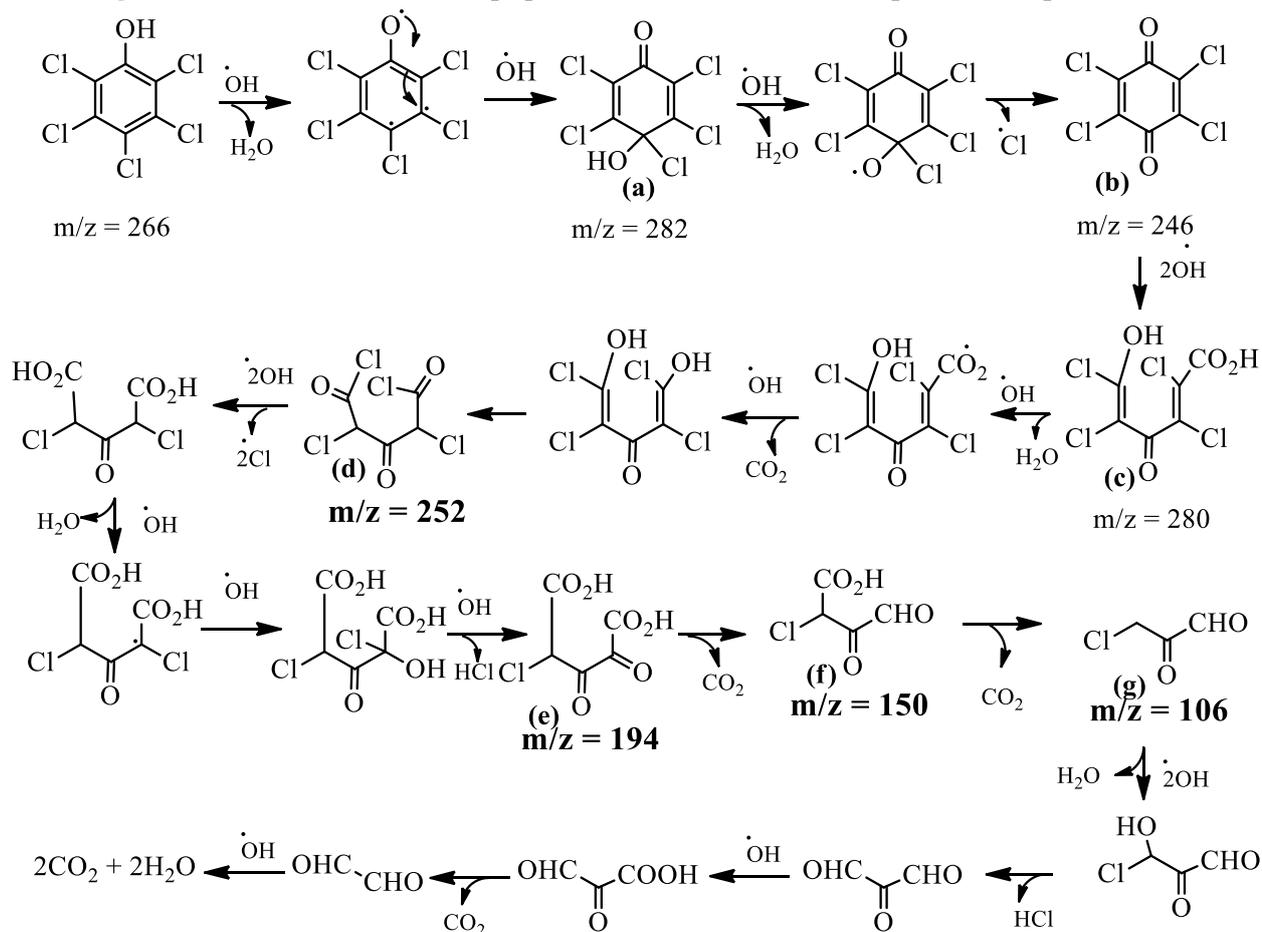
Dans le cas du PCP, le poids moléculaire est de  $263,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , nous pouvons également observer la différence de deux unités entre les pics  $M+2$  :  $m/z$  264,  $m/z$  266,  $m/z$  268 et  $m/z$  270. Il convient de noter que l'isotope  $^{37}\text{Cl}$  présent dans les structures PCP peut prendre n'importe quelle positions pour l'atome de chlore. Le même modèle peut être observé avec l'abondance isotopique du PCP dans la molécule (figure III-29) mais la différence est visible dans les modèles d'intensité des ions moléculaires de cette molécule, par rapport aux précédents. Cela peut s'expliquer par la présence d'un cycle aromatique dans sa structure, car cela donne une grande stabilité à la molécule.



**Figure III-28 :** Chromatogrammes LC-MS à ions pour le suivi de la dégradation du PCP par oxydation en milieu aqueux, après des temps de réaction de 0, 2, 4, 6, 8 et 10 min.



**Figure III-29** : Structures isotopiques de l'ion-moléculaire de pentachlorophénol.

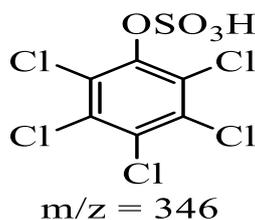


**Figure III-30** : Voies de dégradation indirectes proposées pour le pentachlorophénol par la réaction catalytique avec le système CoS-rGO/PMS.

L'hydroxylation du PCP se passe obligatoirement au niveau d'un carbone porteur d'un substituant chloré en C4, génère une benzoquinone ( $m/z = 246$ ) stable, plutôt qu'une hydroquinone ( $m/z = 282$ ). L'achèvement du cycle catalytique nécessite l'expulsion de HCl de l'intermédiaire non aromatique instable pour former la tétra-chloro- benzoquinone (TCBQ).

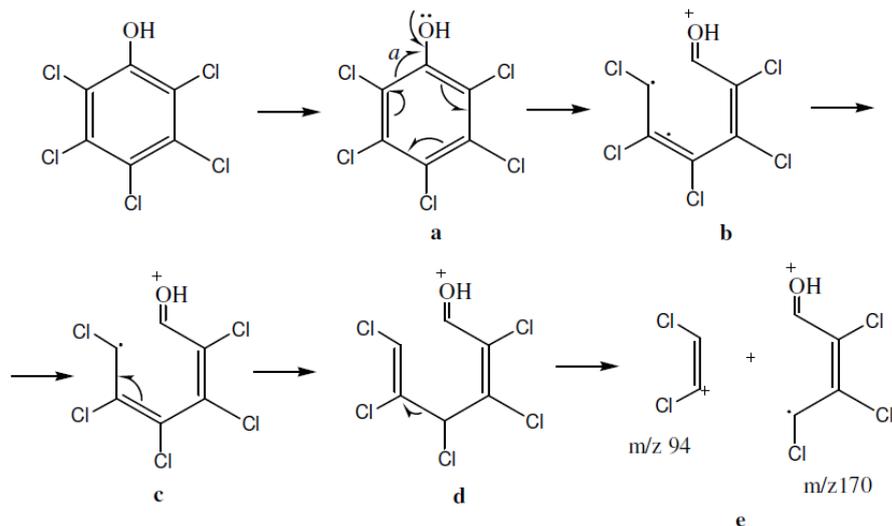
La dégradation successive de PCP passe par plusieurs intermédiaires stables identifiés par la spectroscopie de masse au voisinage de  $m/z = 194$  (e), 150 (f) et 106 (g).

Le pic à  $m/z = 106$  correspond au composé 1-oxo-3chloro-propanone qui présente dans sa structure un <sup>17</sup>Cl qui est le dernier Cl à partir à cause de sa masse élevée parmi les autres. Les autres intermédiaires observés après ce composé (g) contiennent dans leurs structures uniquement des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui se décomposent facilement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le pic observé à  $m/z = 343$  correspond à la sulfonation de PCP présentant un <sup>37</sup>Cl présenté dans la figure III-31.



**Figure III-31** : sulfonation du pentachlorophénol présentant un <sup>37</sup>Cl.

La fragmentation directe de PCP (figure III-32) n'a pas eu lieu, vue que le pic à  $m/z = 170$  (stable) n'est pas observé dans nos conditions opératoires, ce qui montre que le radical OH• est responsable de la minéralisation de PCP.



**Figure III-32** : Voies de dégradation directes proposées pour le pentachlorophénol par la réaction catalytique avec le système CoS-rGO/PMS.

### III. Conclusion

Nous avons utilisé le procédé d'oxydation avancée basée sur les radicaux sulfates pour la dégradation du pentachlorophénol (PCP), en activant le peroxymonosulfate (PMS) en présence de CoS-rGO. Ce processus, à la fois simple et efficace est effectué dans les conditions

ambiantes, permettant d'atteindre une dégradation complète du PCP. Les paramètres tels que la concentration de PCP, de PMS et de CoS-rGO sont examinés ainsi que d'autres facteurs comme le pH et la température de la solution et l'influence de l'ajout d'ions inorganiques.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une solution de PCP (400  $\mu\text{M}$ ), de PMS (0,3 mM) en présence de CoS-rGO (0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) avec une dégradation quasi complète du PCP en 10 minutes. Cette dégradation est confirmée par l'analyse du carbone organique total qui a démontré une minéralisation supérieure à 85 % du PCP initial.

L'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) a confirmé la présence des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  dans le système réactionnel, indiquant leur implication dans le processus d'oxydation du PCP. Toutefois, l'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) suggère que l'attaque principale du PCP se fait majoritairement via le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) conduisant à la formation de plusieurs intermédiaires stables avant sa minéralisation.

## Références bibliographiques

- [1] Y.-X. Cheng et al., « Highly enhanced biodegradation of pharmaceutical and personal care products in a novel tidal flow constructed wetland with baffle and plants », *Water Research*, vol. 193, p. 116870, 2021.
- [2] A. A. Al-Gheethi et al., « Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review », *Chemosphere*, vol. 287, p. 132080, 2022.
- [3] C. Lops et al., « Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO », *Applied Catalysis B : Environment and Energy*, vol. 243, p. 629-640, 2019.
- [4] A. Shad et al., « Degradation of sulfadimethoxine in phosphate buffer solution by UV alone, UV/PMS and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Kinetics, degradation products, and reaction pathways », *Chemical Engineering Journal* , vol. 398, p. 125357, 2020.
- [5] R. Luo et al., « Nanostructured CoP: An efficient catalyst for degradation of organic pollutants by activating peroxymonosulfate », *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 329, p. 92-101, 2017.
- [6] C. Marinescu et al., « Cobalt phthalocyanine-supported reduced graphene oxide: A highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for rhodamine B and pentachlorophenol degradation », *Chemical Engineering Journal* , vol. 336, p. 465-475, 2018.
- [7] S. Dhaka et al., « Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method », *Chemical Engineering Journal* , vol. 321, p. 11-19, 2017.
- [8] C. Qi, X. Liu et al., « Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants », *Chemosphere*, vol. 151, p. 280-288, 2016.
- [9] C. Tan et al., « Activation of peroxymonosulfate by a novel EGCE@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite: Free radical reactions and implication for the degradation of sulfadiazine », *Chemical Engineering Journal*, vol. 359, p. 594-603, 2019.
- [10] Y. Wang et al., « New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures », *Chemical Engineering Journal* vol. 266, p. 12-20, 2015.
- [11] W. Zheng et al., « Systematic review of pentachlorophenol occurrence in the environment and in humans in China: Not a negligible health risk due to the re-emergence of schistosomiasis », *Environment International* ., vol. 42, p. 105-116, 2012.

- [12] A. Mikkonen et al., « Successful aerobic bioremediation of groundwater contaminated with higher chlorinated phenols by indigenous degrader bacteria », *Water Research* ., vol. 138, p. 118-128, 2018.
- [13] N. Yang, J. Cui et al., « Iron electrolysis-assisted peroxymonosulfate chemical oxidation for the remediation of chlorophenol-contaminated groundwater: Iron electrolysis-assisted chemical oxidation », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* ., vol. 91, n° 4, p. 938-947, 2016.
- [14] C. Tan et al., « Radical induced degradation of acetaminophen with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate », *Journal of Hazardous Materials*., vol. 276, p. 452-460, 2014.
- [15] Y. Cherifi et al., « PMS activation using reduced graphene oxide under sonication: Efficient metal-free catalytic system for the degradation of rhodamine B, bisphenol A, and tetracycline », *Ultrasonics Sonochemistry Journal*, vol. 52, p. 164-175, 2019.
- [16] J. H. Seo et al., « Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS », *Chemical Geology*, p. S0009254111000702, 2011.

## **Chapitre IV**

# **Dégradation du diclofénac et de la tétracycline par les radicaux $\text{OH}^\bullet$ et $\text{SO}_4^{\bullet-}$**

La présence de polluants pharmaceutiques dans l'environnement, et en particulier dans les milieux aquatiques, est une préoccupation croissante en raison de leurs effets néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine. Parmi ces contaminants, le diclofénac (DCF) et la tétracycline (TC) figurent parmi les substances les plus détectées dans les effluents des industries pharmaceutiques et hospitalières, en raison de leur usage répandu et de leur persistance dans l'environnement. Leur élimination efficace constitue donc un enjeu majeur pour le traitement des eaux contaminées.

Dans ce contexte, nous avons entrepris d'étudier la dégradation de ces deux composés en utilisant un procédé d'oxydation avancée basé sur les radicaux sulfate. La dégradation est réalisée dans une solution contenant le polluant ciblé (DCF ou TC), le catalyseur (CoS-rGO) et le peroxymonosulfate de potassium (PMS) comme oxydant.

Pour évaluer l'efficacité du CoS-rGO dans l'activation du PMS et la dégradation des polluants, plusieurs expériences ont été menées en faisant varier différents paramètres : la concentration de l'oxydant, celle du catalyseur et du polluant, le pH et la température du milieu réactionnel ainsi que la présence d'ions inorganiques.

Le suivi cinétique de la réaction de dégradation du polluant a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible, avec des enregistrements réguliers des spectres de la solution jusqu'à la dégradation quasi-totale du polluant. La minéralisation a été confirmée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et par la mesure du carbone organique total (COT).

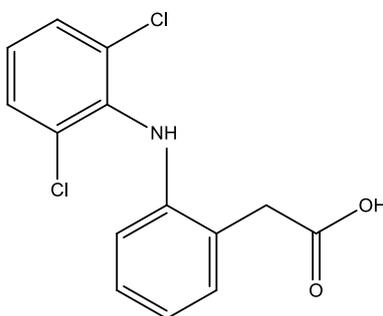
Par ailleurs, l'identification des espèces réactives responsables de la dégradation a été effectuée par résonance paramagnétique électronique (RPE). L'analyse des intermédiaires réactionnels, réalisée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS), a permis d'élaborer un mécanisme de dégradation du diclofénac.

Ce chapitre détaille l'ensemble de ces investigations, en mettant en avant les performances du système catalytique CoS-rGO/PMS ainsi que les mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation du diclofénac et de la tétracycline.

## I. Etude de la réaction de dégradation du diclofénac

Le diclofénac est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien, couramment utilisé comme analgésique, antiarthritique et antirhumatismal [2]. Le diclofénac a été largement détecté dans les eaux souterraines à des concentrations de  $1,2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ainsi que dans les eaux de surface à des concentrations de  $4,7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  [3,4]. Cependant, le diclofénac résiduel dans l'eau provoque une énorme toxicité pour l'environnement.

Le diclofénac absorbe à une longueur d'onde caractéristique  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  et sa structure chimique est représentée dans la figure IV-1.



**Figure IV-1** : Structure chimique du diclofénac.

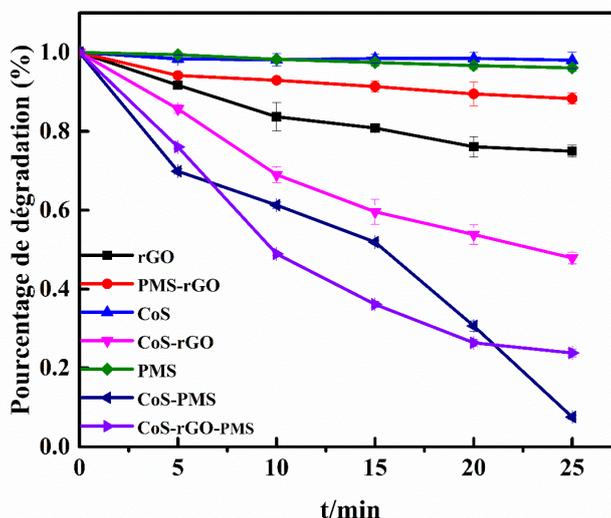
L'efficacité du CoS-rGO dans la dégradation catalytique du diclofénac peut être évaluée en mesurant la variation de l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  caractéristique du DCF. Selon la loi de Beer-Lambert, cette absorbance est proportionnelle à la concentration de la solution.

### I.1. Evaluation du couplage CoS-rGO/PMS sur la dégradation du diclofénac

Une solution mère de diclofénac de concentration  $0,01 \text{ mM}$  est préparée dans une fiole jaugée après agitation magnétique pour assurer la dissolution totale du diclofénac. Pour réaliser nos expériences, nous utilisons des solutions filles plus diluées.

Nous avons d'abord effectué des réactions de contrôle afin d'évaluer l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la dégradation catalytique du diclofénac. Pour cela, nous avons considéré plusieurs systèmes comme illustré dans la figure IV-2. Nous avons étudié la cinétique de la réaction de dégradation catalytique du DCF de concentration  $25 \mu\text{M}$  en constituant différents systèmes combinant le DCF avec CoS, PMS, rGO et CoS-rGO à température ambiante.

L'élimination du diclofénac en présence du PMS (0,9 mM) seul est presque insignifiante, indiquant que le DCF reste stable dans ces conditions. En présence de CoS-rGO (0,5 g. L<sup>-1</sup>) seul, une légère diminution de la concentration du DCF d'environ 20 % est observée, ce qui peut être attribué à l'adsorption du diclofénac sur le nanocomposite CoS-rGO.



**Figure IV-2** : Dégradation catalytique du DCF (25 µM) avec ([PMS]=0,9 mM, [CoS] = 0,5 g. L<sup>-1</sup>, [rGO] = 0,5 g. L<sup>-1</sup>) à température ambiante.

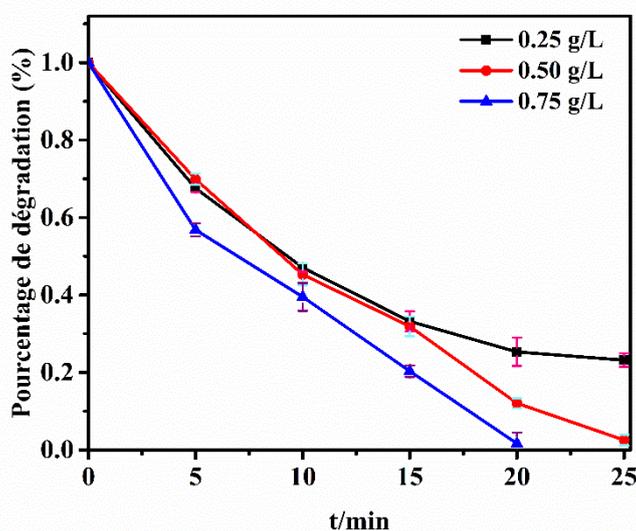
Lorsqu'on utilise uniquement de l'oxyde de graphène réduit (rGO), la dégradation du diclofénac (DCF) reste inférieure à 20 % après 25 minutes, indiquant que le rGO seul n'active pas efficacement le PMS. En présence de sulfure de cobalt (CoS) à une concentration de 0,5 g. L<sup>-1</sup>, la dégradation du DCF (25 µM) en présence de PMS (0,9 mM) est améliorée par rapport au système PMS seul, mais demeure incomplète après 25 minutes. Cela suggère que le CoS possède une certaine capacité d'activation du PMS, mais qu'il ne permet pas une dégradation complète du diclofénac dans ces conditions. En revanche, le système CoS-rGO/PMS se révèle nettement plus performant, permettant une dégradation rapide et efficace du polluant, ce qui met en évidence la synergie entre le CoS et le rGO pour l'activation du PMS.

## I.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation du diclofénac

Plusieurs paramètres expérimentaux, qui peuvent influencer la réaction de dégradation du DCF en affectant la génération et la transformation des radicaux libres, ont été systématiquement étudiés (figure IV-3– figure IV-8). Ces paramètres sont la quantité de CoS-rGO, la concentration de PMS, la concentration du DCF, le pH et la température de la solution et l'ajout d'ions inorganiques.

**a. Effet de la concentration du CoS-rGO :** La quantité de CoS-rGO utilisée est un paramètre très important pour l'activation du PMS dans le système CoS-rGO/PMS. Dans ce cas d'étude, le taux de dégradation du DCF ( $25 \mu\text{M}$ ) à différentes concentrations de CoS-rGO ( $0,25$ ,  $0,5$  et  $0,75 \text{ g L}^{-1}$ ) a été examiné avec une concentration initiale de PMS de  $0,9 \text{ mM}$ . Les résultats sont rapportés dans la figure IV-3.

Nous constatons que le processus catalytique est accéléré en augmentant la quantité de catalyseur de  $0,25$  à  $0,75 \text{ g L}^{-1}$ . Cependant, la différence entre les résultats obtenus avec des concentrations en catalyseur de  $0,5$  et  $0,75 \text{ g L}^{-1}$  s'est avérée négligeable. Par conséquent, une concentration de catalyseur de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  est retenue pour la suite de cette étude catalytique.

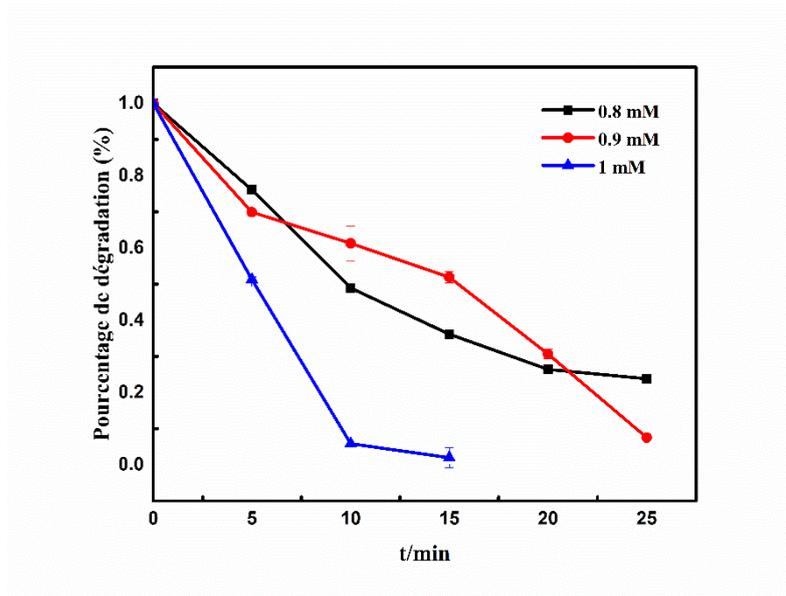


**Figure IV-3 :** Effet de la concentration du catalyseur CoS-rGO sur la dégradation du DCF ( $25 \mu\text{M}$ ) en utilisant PMS ( $0,9 \text{ mM}$ ).

**b. Effet de la concentration du PMS :** La concentration du peroxymonosulfate de potassium (PMS) est un paramètre critique, car ce dernier est la seule source de production de radicaux sulfates dans le système CoS-rGO/PMS. Nous avons donc examiné la dégradation d'une solution du DCF ( $25 \mu\text{M}$ ) en utilisant plusieurs concentrations de PMS ( $0,8$ ,  $0,9$  et  $1 \text{ mM}$ ) en présence de CoS-rGO ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ). Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV-4.

Les résultats de cette étude ont montré une corrélation claire entre l'efficacité du processus catalytique et la concentration du PMS, pour des concentrations fixes du DCF et du CoS-rGO. Une élimination complète du diclofénac est obtenue avec  $0,9$  ou  $1 \text{ mM}$  de PMS en  $25$  et  $15$  minutes, respectivement. Bien que la concentration de  $1 \text{ mM}$  de PMS ait permis une dégradation

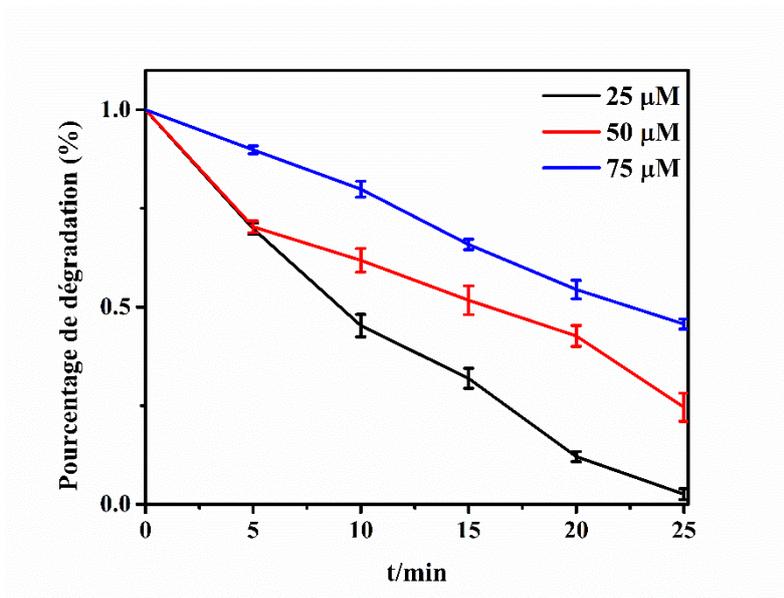
plus rapide, nous avons opté pour la concentration plus faible de 0,9 mM pour les expériences ultérieures.



**Figure IV-4 :** Influence de la concentration de PMS sur l'élimination du DCF ([DCF] = 25  $\mu\text{M}$ , [CoS-rGO] = 0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

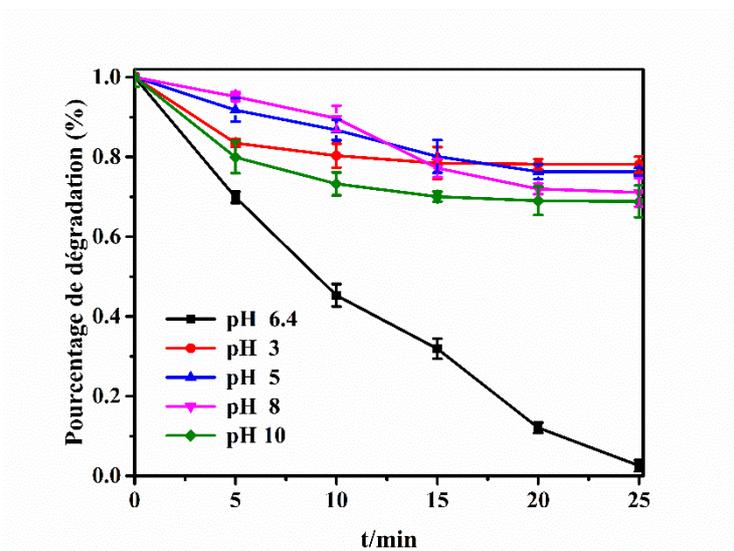
**c. Effet de la concentration initiale du diclofénac :** Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale du diclofénac en utilisant du CoS-rGO (0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et une concentration du PMS (0,9 mM), conditions déjà optimisées. Les concentrations initiales du diclofénac considérées sont comprise entre 25 et 75  $\mu\text{M}$ . Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV-5.

Comme le montre la figure IV-5, lorsque la concentration initiale du DCF est de 25  $\mu\text{M}$ , le temps de dégradation est de 25 minutes. En revanche, pour des concentrations de DCF de 50 et 75  $\mu\text{M}$ , la réaction de dégradation s'arrête au bout de 10 et 15 minutes, respectivement. Ce phénomène peut être attribué à l'effet inhibiteur d'une concentration élevée de DCF, qui limite l'efficacité des radicaux générés. En effet, une concentration accrue de polluant peut favoriser des interactions compétitives entre les molécules de DCF et les radicaux réactifs, réduisant ainsi la vitesse de dégradation globale.



**Figure IV-5** : Effets de la concentration initiale du DCF ([CoS-rGO] = 0,5 g.L<sup>-1</sup>, [PMS] = 0,9 mM).

**d. Effet du pH** : Le pH de la solution influence fortement les performances des POAs basées sur les radicaux sulfates. Dans cette partie, la dégradation du diclofénac est étudiée en considérant une gamme de pH allant de 3 à 10. Le système comporte une solution de DCF (25µM), du PMS (0,9 mM), et du CoS-rGO (0,5 g.L<sup>-1</sup>). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-6.



**Figure IV-6** : Influence du pH sur l'élimination du DCF ([DCF] = 25 µM, [PMS] = 0,9 mM, [CoS-rGO] = 0,5 g.L<sup>-1</sup>).

Le pH du milieu réactionnel joue un rôle essentiel dans l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la dégradation du diclofénac, comme l'illustre la figure IV-6, la dégradation est maximale à un pH de 6,4 correspondant au pH naturel de la solution en l'absence d'ajout d'acide ou de base, en revanche une diminution de la vitesse de dégradation est observée en conditions acides et alcalines, mettant en évidence l'impact du pH sur la formation des espèces oxydantes.

Le peroxymonosulfate PMS  $\text{H}_2\text{SO}_5$  possède deux constantes d'acidité avec un  $\text{pK}_{a1}$  inférieur à 0,4 et un  $\text{pK}_{a2}$  égal à 9,4, ce qui signifie qu'à pH inférieur ou égal à 6,4 la forme prédominante du PMS est  $\text{HSO}_5^-$ , particulièrement réactive pour générer les radicaux sulfate  $\text{SO}_4^\bullet$ , qui sont les principaux agents oxydants responsables de la dégradation du diclofénac, cette condition explique l'efficacité accrue du procédé dans cette plage de pH

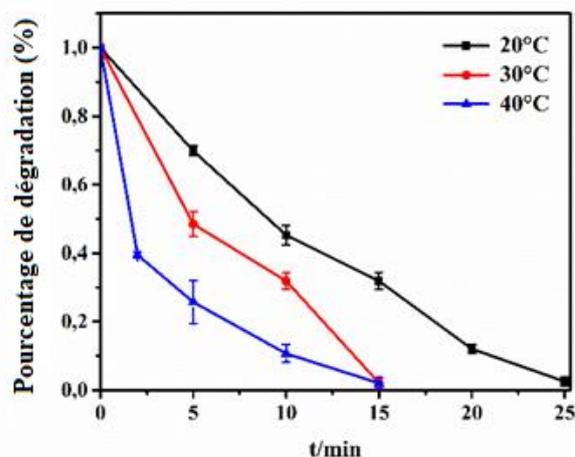
En milieu acide, à pH inférieur à 3-4, le  $\text{HSO}_5^-$  est progressivement protoné en  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , cette espèce moléculaire non chargée limite la formation des radicaux  $\text{SO}_4^\bullet$  et favorise plutôt la production de radicaux hydroxyle, cependant ces derniers, bien que très réactifs, sont moins spécifiques et peuvent être rapidement consommés par des réactions parasites, ce qui réduit l'efficacité globale du processus

En milieu basique, à pH supérieur à 8-10, le  $\text{HSO}_5^-$  se dissocie partiellement en  $\text{SO}_5^{2-}$ , cette espèce est moins efficace pour générer des radicaux  $\text{SO}_4^\bullet$ , entraînant une diminution de la dégradation du diclofénac, de plus à pH élevé les radicaux  $\text{SO}_4^\bullet$  peuvent être convertis en  $\text{OH}^\bullet$ , mais la présence excessive d'ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  peut inhiber leur action en modifiant leur potentiel d'oxydation et en favorisant des réactions secondaires non productives. Ainsi, l'activation optimale du PMS et la production efficace des radicaux oxydants se produisent à un pH proche de la neutralité, ce qui explique pourquoi la meilleure dégradation du diclofénac est observée à pH 6,4 [5, 6].

**e. Effet de la température :** La température de la réaction est un autre paramètre important qui peut affecter l'activation du PMS et par conséquent le processus d'élimination du diclofénac. Par conséquent, la décomposition catalytique du DCF (25  $\mu\text{M}$ ) en utilisant du PMS (0,9mM) et du CoS-rGO (0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) a été réalisée aux températures 20, 30 et 40 °C. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV-7.

Comme le montre la figure IV-7, la vitesse de réaction pour l'élimination du diclofénac est maximale à 40 °C. Cette vitesse augmente considérablement, la constante de vitesse passant de

0,7888 à 1,7259 min<sup>-1</sup>) lorsque la température varie de 20 à 40 °C. Ce résultat s'explique par la génération d'une grande quantité de radicaux sulfates libres en augmentant la température.

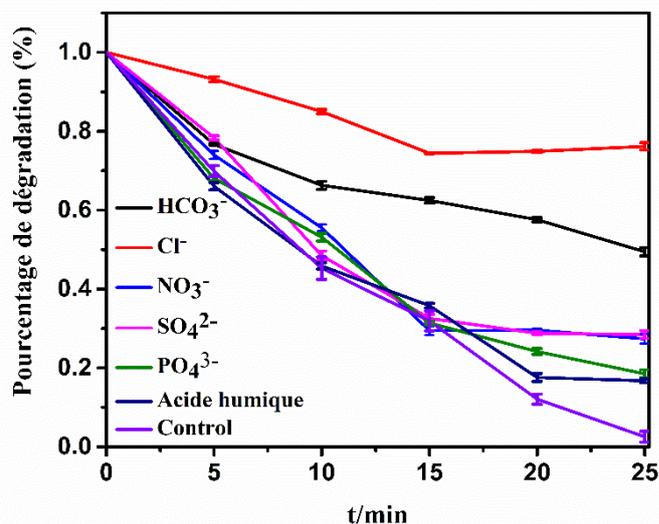


**Figure IV-7 :** Influence de la température sur l'élimination du DCF ([DCF]=25 μM, [PMS]=0,9 mM, [CoS-rGO]=0,5 g. L<sup>-1</sup>).

**f. Effet des ions inorganiques :** Dans les eaux, il y a plusieurs ions inorganiques et la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates est affectée en présence de certains ions inorganiques. Certaines études ont rapporté des résultats contradictoires[7,8]. L'influence des ions chlorures sur la dégradation des composés organiques par les procédés d'oxydation avancée dépend de leur structure moléculaire par exemple [9]. Il est donc nécessaire d'évaluer les effets de divers anions inorganiques pendant la décomposition du diclofénac dans le système CoS-rGO/PMS pour une application pratique. Notre étude porte sur les effets de cinq anions inorganiques (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et de l'acide humique sur la dégradation du DCF dans les conditions optimisées. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV-8.

En présence des ions chlorures (Cl<sup>-</sup>) et carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), la dégradation du diclofénac est remarquablement inhibée. Cette inhibition est attribuée à une interaction complexe entre ces ions et les molécules de diclofénac, perturbant ainsi les mécanismes de dégradation habituels. Par conséquent, la concentration de diclofénac reste significativement plus élevée dans ces conditions comparativement à des environnements sans ions. Par contre, en présence des autres ions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), cette inhibition est beaucoup plus faible.

Cette observation met en évidence que la présence d'ions chlorures et carbonates dans l'eau diminue fortement l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la dégradation du diclofénac. Cette inhibition résulte probablement de la consommation compétitive des radicaux oxydants par ces ions ou de la formation de complexes moins réactifs avec le diclofénac.



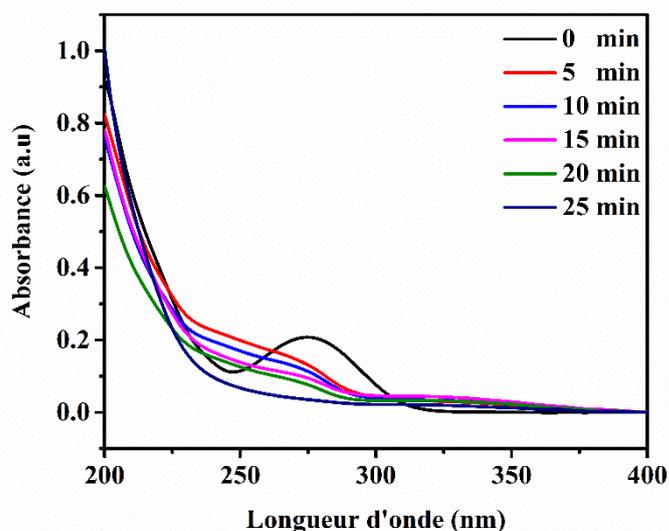
**Figure IV-8** : Effets des ions inorganiques sur la dégradation du DCF ([DCF]=25 μM, [PMS]=0,9 mM, [CoS-rGO]=0,5 g. L<sup>-1</sup>).

Pour atténuer cet effet, il serait possible d'ajuster les conditions expérimentales, par exemple en augmentant la concentration de PMS afin de compenser la consommation des radicaux par les ions interférents. Une autre approche consisterait à introduire des agents piègeant capables de limiter l'impact des carbonates et chlorures sans perturber le processus d'oxydation avancée. Enfin, un prétraitement de l'eau visant à réduire la teneur en ces ions pourrait être envisagé dans une application pratique [7,8].

### I.3. Confirmation de la dégradation totale du diclofénac

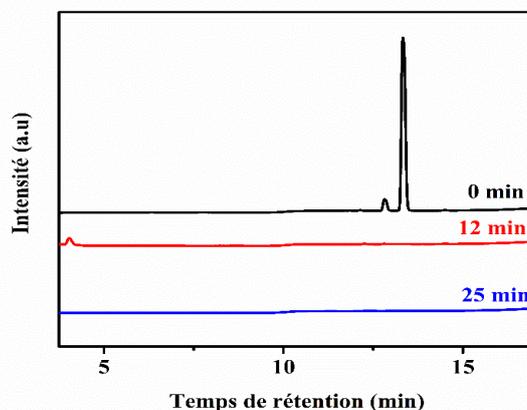
L'efficacité du catalyseur CoS-rGO a été évaluée pour la dégradation du diclofénac en présence de peroxymonosulfate de potassium. La figure IV-9 représente les spectres d'absorption d'un mélange du DCF (25 μM) et CoS-rGO (0,5 g. L<sup>-1</sup>) avant et après l'ajout de PMS (0,9 mM).

Le spectre UV-visible montre une diminution rapide de l'intensité d'absorption du diclofénac à sa longueur d'onde caractéristique de 274 nm avec une dégradation totale au bout d'un temps de 25 minutes



**Figure IV-9** :Evolution du spectre d'absorption UV- visible d'une solution aqueuse de DCF (25µM) en fonction du temps en présence de CoS-rGO (0,5 g L<sup>-1</sup>) et de PMS (0,9 mM).

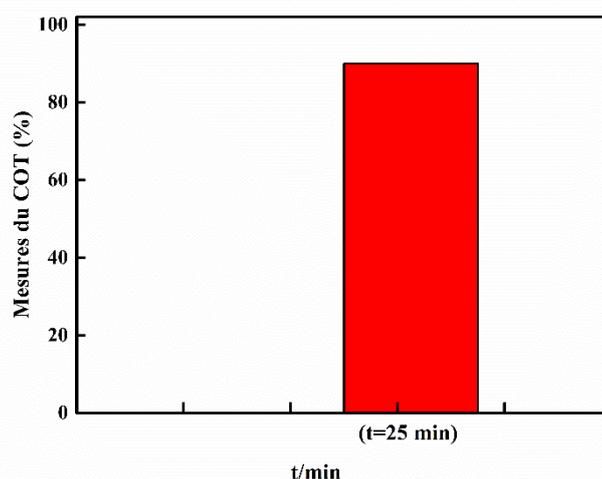
Pour confirmer la fin de la réaction de décomposition du diclofénac, le déroulement de la réaction catalytique est suivi par chromatographie liquide à haute performance. Dans cette étude, nous avons utilisé de la silice modifiée avec des groupes C<sub>4</sub> comme phase stationnaire et la phase mobile est constituée d'un mélange d'éluant A (0,1 % d'acide trifluoroacétique dans H<sub>2</sub>O) et d'éluant B (0,1 % d'acide trifluoroacétique dans CH<sub>3</sub>CN) à un débit de 1 mL min<sup>-1</sup>. La détection est réalisée à 215 nm avec un détecteur UV. Nous avons obtenu les chromatogrammes représentés sur la figure IV-10. Le pic du diclofénac dont le temps de rétention est de 14 minutes, dans les conditions expérimentales utilisées, a disparu après 25 minutes. Le pic du produit intermédiaire, généré à 12 minutes de réaction, a complètement disparu après 25 minutes.



**Figure IV-10** : Chromatogrammes HPLC du DCF initialement, à t=12 min et à t= 25min.

Ces résultats indiquent que la dégradation du diclofénac est rapide et a lieu avec une destruction complète de la structure aromatique. De plus, l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la minéralisation du diclofénac est évaluée en utilisant des mesures de carbone organique total (TOC). L'analyse du carbone organique total (TOC) permet de mesurer les niveaux de contamination organique et est donc un indicateur crucial de la qualité générale de l'eau. Le TOC est un paramètre de surveillance efficace car il détecte tous les types de carbone organique, qu'il soit dissous ou en suspension dans l'eau, y compris les composés sans chromophore.

Le Carbone Organique Total (COT) a été déterminé par la méthode d'oxydation catalytique à 680 °C, le dioxyde de carbone généré par l'oxydation étant détecté à l'aide d'un analyseur infrarouge non dispersif. L'instrumentation pour l'analyse du COT se compose de deux modules interconnectés : l'Analyseur Shimadzu TOC-VCSH et l'Autosampler Shimadzu ASI-V. Pour évaluer les taux de minéralisation du diclofénac après la réaction de dégradation, des solutions de concentration de 25  $\mu\text{M}$  de DCF ont été analysées en présence du système CoS-rGO/PMS avec les concentrations de CoS-rGO (0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et PMS (0,9 mM). Les résultats, représentés dans la figure IV-11, montrent que le diclofénac est presque complètement minéralisé (90,13 %). Ce qui indique que la majorité du diclofénac est minéralisé par le procédé catalytique utilisé. Il est intéressant de noter que la quantité de carbone résiduel est de 9,87 % après 25 minutes d'utilisation du système CoS-rGO/PMS, confirmant la minéralisation presque complète du DCF.

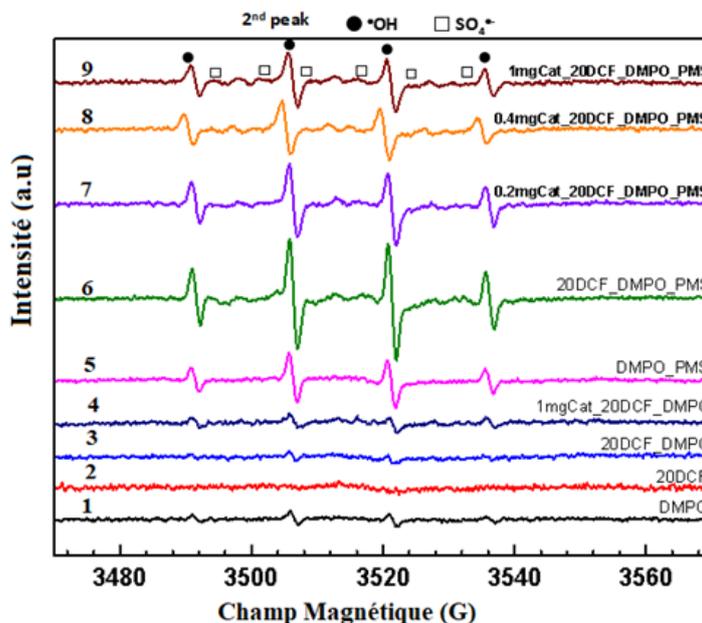


**Figure IV-11** : Mesures du COT du diclofénac.

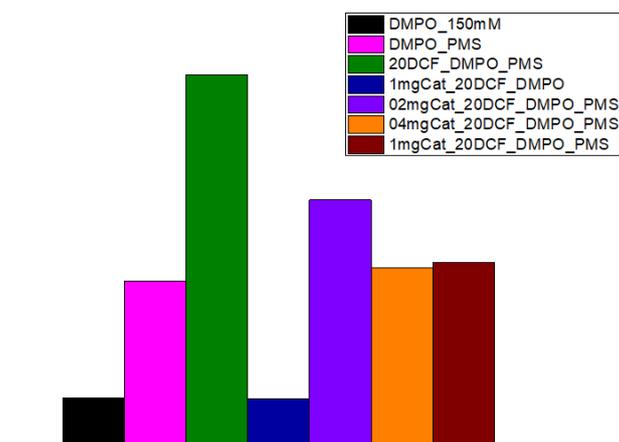
#### **I.4. L'étude du mécanisme par résonance paramagnétique électronique (RPE)**

Des mesures CW-RPE sont effectuées, comme dans le cas de la RhB et du PCP, pour vérifier la présence et la contribution des espèces radicalaires  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et/ou  $\text{OH}^\bullet$  dans la dégradation du

diclofénac par le système CoS-rGO/PMS. Les résultats de ces mesures sont illustrés dans les figure IV-12 et IV-13. Elles sont réalisées dans les conditions suivantes :  $[\text{DMPO}] = 150 \text{ mM}$  ;  $[\text{PMS}] = 0,9 \text{ mM}$  ;  $[\text{DCF}] = 25 \text{ }\mu\text{M}$ , avec une puissance des micro-ondes :  $10,02 \text{ mW}$ , modulation d'amplitude :  $1 \text{ Gauss}$



**Figure IV-12** : Spectres RPE de CoS-rGO et CoS-rGO/PMS et diclofénac.



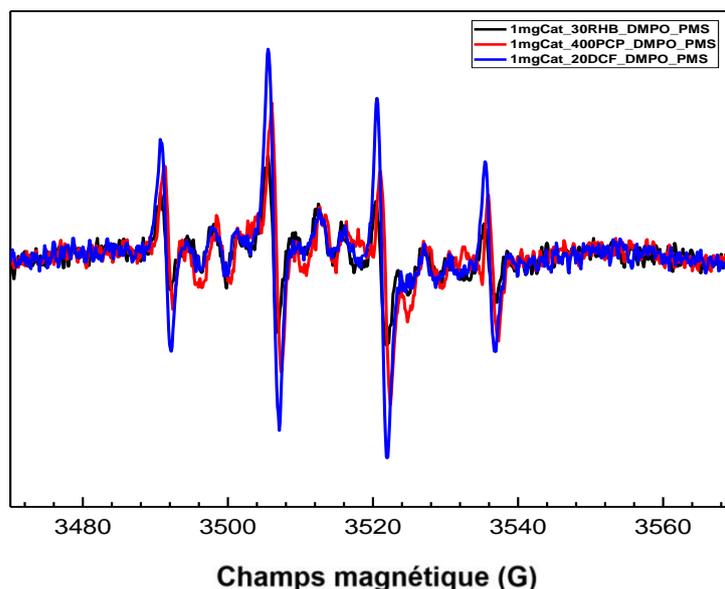
**Figure IV-13** : Double intégrale du second pic du signal DMPO-OH.

En l'absence du catalyseur et du polluant organique (spectre 5), seuls les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sont détectés (en raison de l'hydrolyse du PMS). En présence du système CoS-rGO/PMS et du DCF (spectre 7), deux principaux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  sont produits, résultant de l'activation du PMS par le catalyseur. L'augmentation de la masse du catalyseur améliore significativement la

formation du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  tandis que le signal de  $\text{OH}^\bullet$  diminue, ce qui indique que les espèces  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  proviennent de la consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (spectre 9). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans la figure IV-13.

A titre comparatif, nous avons fait une étude comparative entre les trois polluants que nous avons étudiés à savoir la rhodamine B, le pentachlorophénol et le diclofénac dans le système PMS/CoS-rGO en présence du 5,5-diméthyl-1-pyrroline-N-oxyde dans les conditions expérimentales préalablement optimisées, ( $[\text{RhB}] = 30 \mu\text{M}$ ,  $[\text{PCP}] = 400 \mu\text{M}$ ,  $[\text{DCF}] = 25 \mu\text{M}$ ) en présence du PMS (0,05, 0,3 et 0,9 mM) en utilisant les quantités du CoS-rGO respectivement égales à 0,25, 0,5 et 0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV-14.

Ces résultats montrent la présence des deux espèces radicalaires  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  responsables de la dégradation des molécules polluantes. Les pics résultants de la dégradation du diclofénac sont plus intenses que ceux de la rhodamine B car il nécessite plus de radicaux et plus de temps pour être dégradé à cause de sa stabilité.

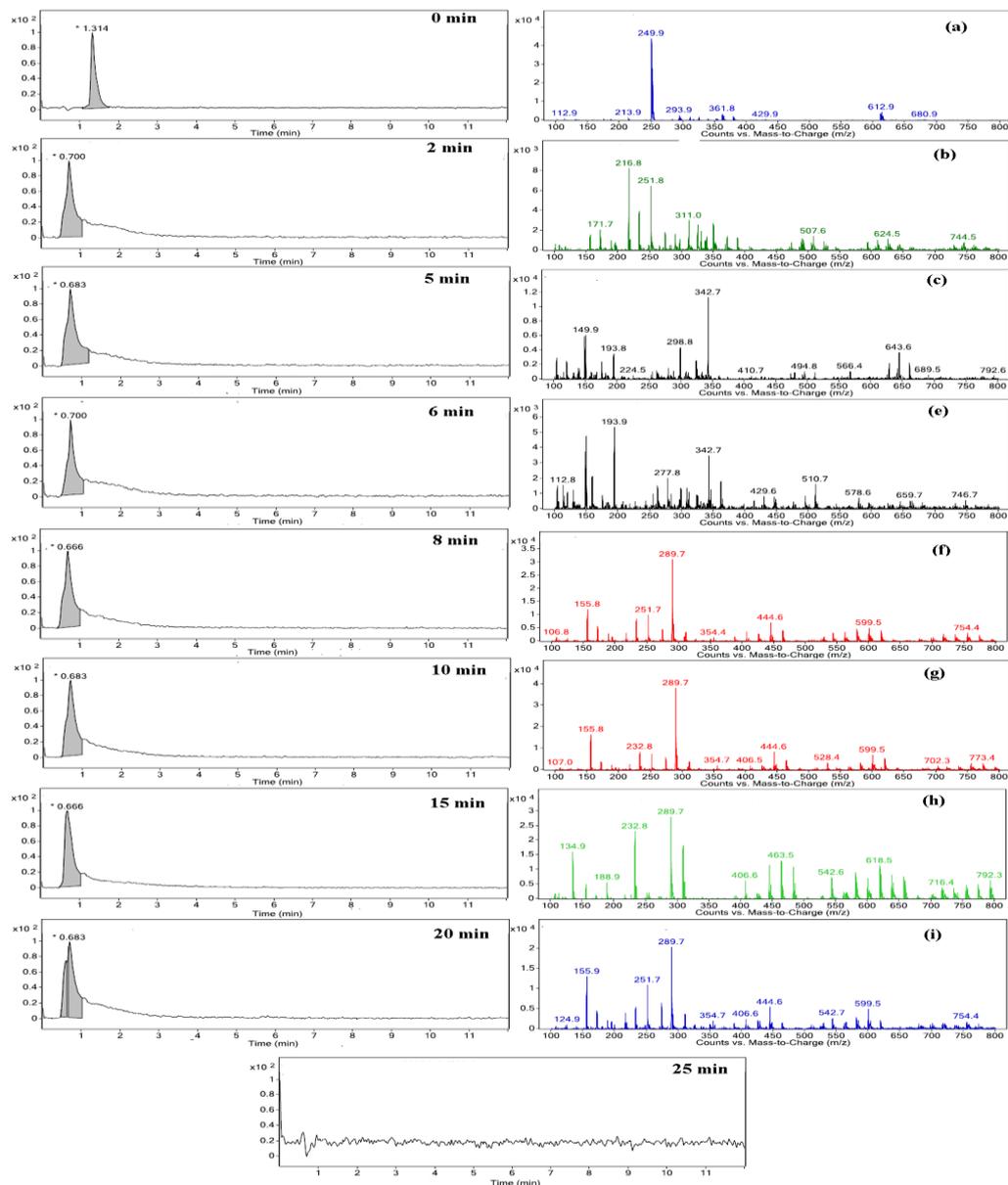


**Figure IV-14** : Spectres RPE CoS-rGO/PMS/RhB ou PCP ou DCF.

### I.5. Éluclidation du mécanisme de la dégradation du diclofénac

Le diclofénac est un dérivé arylacétique qui peut être réduit en hydrocarbures de plus petit poids moléculaires ou être minéralisé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par un processus radicalaire. Les produits de réaction et de dégradation sont détectés par la spectrométrie de masse couplée à chromatographie liquide. Les résultats sont représentés dans la figure IV-15. Neuf produits de

transformation du diclofénac sont détectés et identifiés dans ce système. Étant donné que l'oxydation avancée pourrait contribuer significativement à la dégradation du DCF dans le système CoS-rGO/PMS, certains produits sont probablement issus de la fragmentation directe du diclofénac comme c'est le cas du produit (a) m/z = 150. Parmi ces neuf produits de transformation, une partie a également été détectée par d'autres auteurs [10-11].

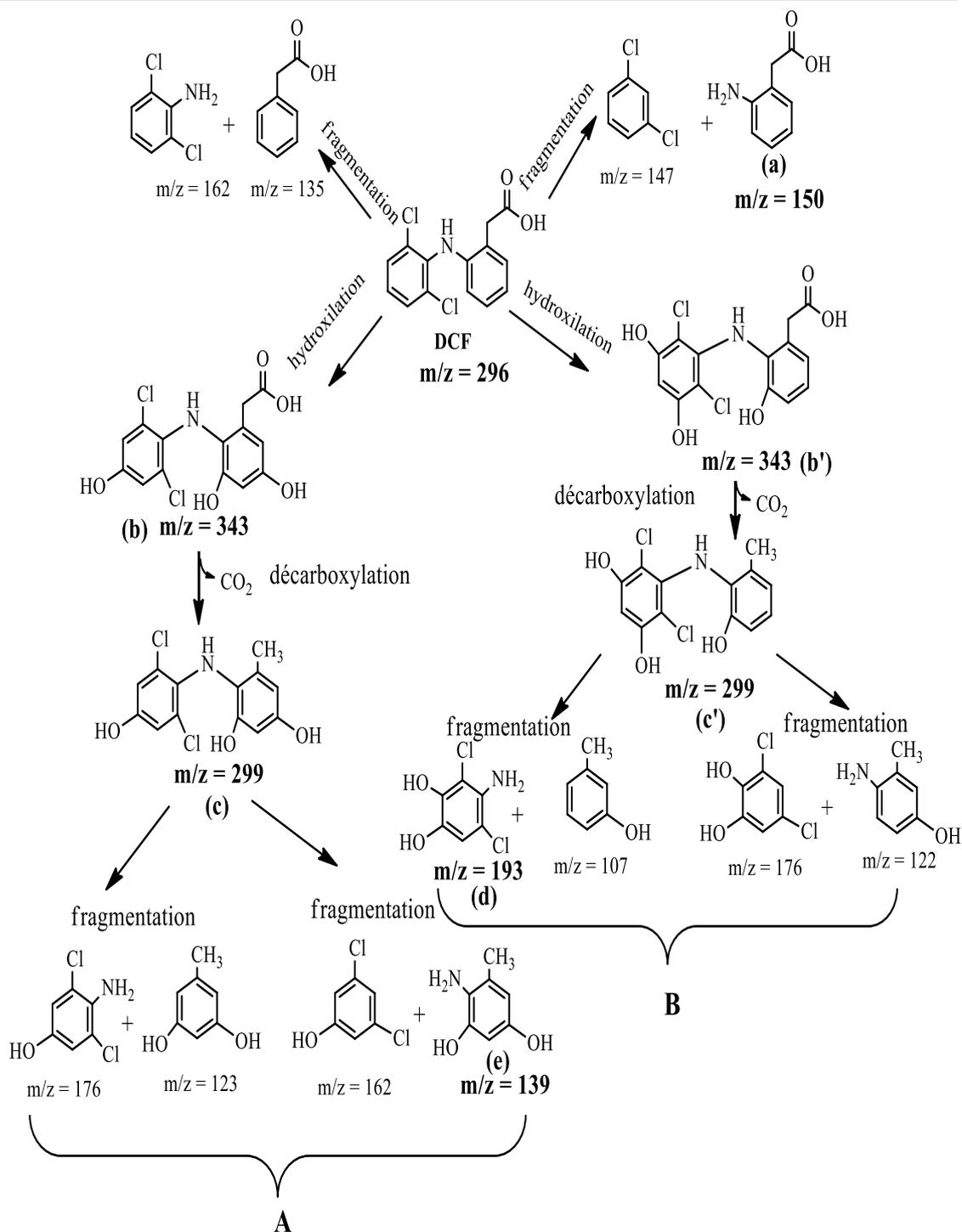


**Figure IV-15 :** Chromatogrammes LC- MS à ions pour le suivi de la dégradation du DCF par oxydation, après des temps de réaction de 0, 2, 5, 6, 8, 10, 15, 20 et 25 min.

Selon ces produits de dégradation détectés, un mécanisme potentiel de la transformation du DCF par PMS/CoS-rGO a été proposé. Il présente deux différentes voies de réaction : voie A et voie B, incluant l'hydroxylation, la décarboxylation, la déchloration-hydrogénation, la

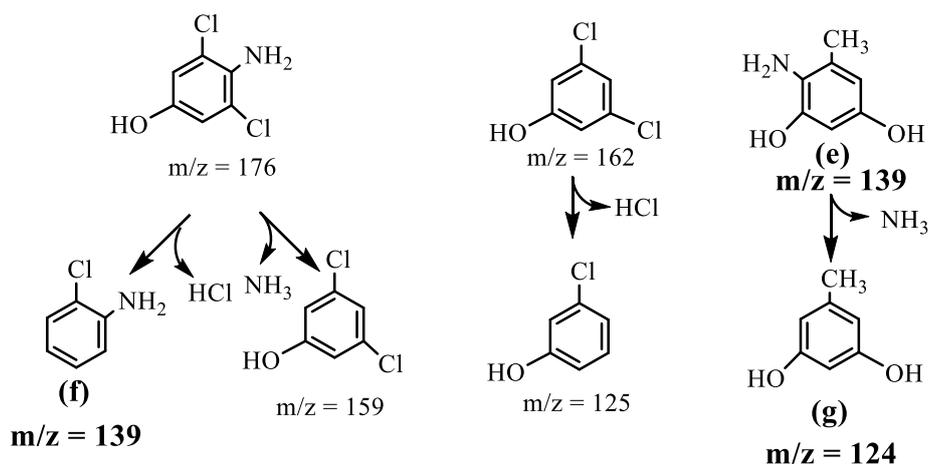
fragmentation directe et la désamination. Ces différentes voies sont représentées sur la figure IV-16. a et la figure IV-16.b.

- L'hydroxylation : L'hydroxylation du diclofénac ( $m/z = 296$ ) se fait par l'addition de OH<sup>•</sup> au cycle aromatique par transfert d'électrons dû à sa nature électrophile, conduisant à la formation de produits de mono hydroxylation à  $m/z=312$ , de di-hydroxylation à  $m/z = 328$  et tri-hydroxylation à  $m/z = 343$ .
- La décarboxylation : La décarboxylation fait référence à l'élimination du groupe carboxyle du groupe acide acétique dans la structure DCF, aboutissant à la formation des produits **(c)** et **(c')**  $m/z = 299$ . Il est bien connu que les acides carboxyliques aromatiques sont plus enclins à se décarboxyler que les acides carboxyliques saturés. Le produit obtenu **(c')**  $m/z = 299$  pourrait en outre être fragmenté pour produire un composé **(d)** à  $m/z = 193$  qui pourrait également être fragmenté en plusieurs intermédiaires.
- La dé-chloration-hydrogénation : La déchloration-hydrogénation fait référence au remplacement d'un atome de chlore sur le cycle benzénique par un atome d'hydrogène dans la structure DCF. La liaison C-Cl est rompue, entraînant la formation de carbocation par le transfert d'un électron de l'atome de carbone au radical chlore, puis la molécule intermédiaire à  $m/z= 176$  réagit avec la molécule d'eau pour générer des produits **(f)** de déchloration-hydrogénation(-HCl) à  $m/z = 139$  obtenu par le chemin A et le produit **(g)** à  $m/z = 120$  obtenu par la voie B.
- La désamination : La désamination est produite au cours de la décomposition des produits de DCF. Le groupe amine dans le produit  $m/z = 299$  **(c')** pourrait être fragmenté pour produire un groupe amine sous attaque OH<sup>•</sup>, conduisant à la production de l'amine aromatique produit **(e)**  $m/z = 193$ . Il pourrait subir une désamination pour générer le produit **(g)** à  $m/z = 124$ . Produits de désamination similaires ont également été détectés par le chemin B, le produit **(d)**  $m/z = 193$  après élimination de NH<sub>3</sub> conduit au produit **(j)** dont le pic  $m/z = 139$ .

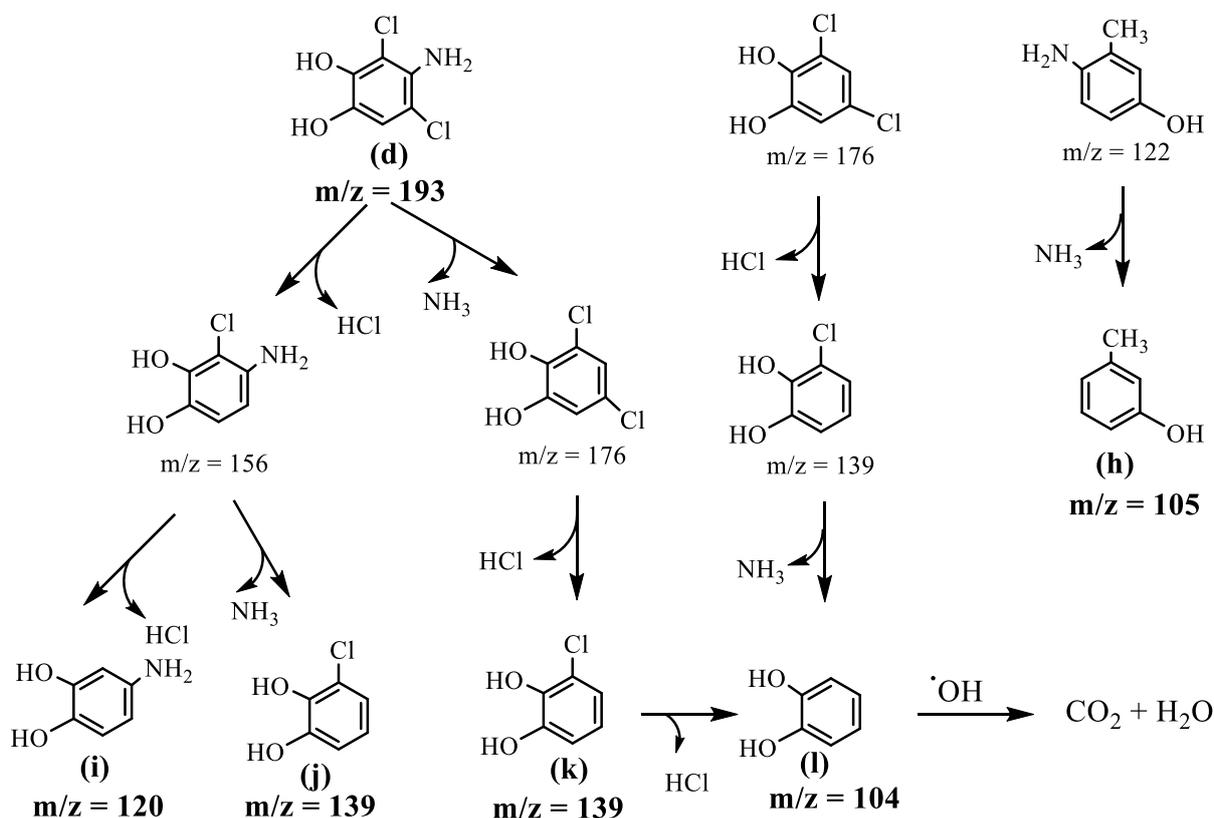


**Figure IV-16. a :** Voies A et B de dégradation proposées pour le diclofénac par la réaction catalytique avec le système CoS- rGO/PMS.

**Suite de dégradation de (A)**



**Suite de dégradation de (B)**



**Figure IV-16. b :** Suites des voies A et B de dégradation proposées pour le diclofénac par la réaction catalytique avec le système CoS- rGO/PMS.

L'analyse des produits de dégradation du diclofénac met en évidence deux voies principales de transformation impliquant l'hydroxylation, la décarboxylation, la déchloration-hydrogénation et la désamination. La fragmentation progressive du diclofénac conduit à la formation de plusieurs intermédiaires, dont certains ont déjà été identifiés dans la littérature.

Ces résultats confirment l'efficacité du système PMS/CoS-rGO pour dégrader le diclofénac, favorisant ainsi la formation de composés moins complexes qui pourraient être ultérieurement minéralisés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, la présence de certains intermédiaires soulève la question de leur persistance et de leur éventuelle toxicité, ce qui met en évidence la nécessité d'optimiser les conditions de dégradation pour favoriser une minéralisation complète et limiter l'accumulation de sous-produits potentiellement nocifs.

## **I.6. Conclusion**

Nous avons étudié la dégradation du diclofénac en activant le peroxymonosulfate (PMS) en présence de CoS-rGO. Ce processus, effectué dans des conditions ambiantes, permet d'atteindre une dégradation complète du diclofénac en 25 minutes. Les effets des concentrations du DCF, du PMS et du CoS-rGO ainsi que ceux du pH, de la température et des ions inorganiques sont étudiés. Les conditions optimales sont obtenues pour une solution de DCF ( $25\mu\text{M}$ ), de PMS ( $0,9\text{ mM}$ ) en présence de CoS-rGO ( $0,5\text{ g. L}^{-1}$ ) aboutissant à une dégradation presque totale du diclofénac confirmée par une minéralisation de plus de 90,13 % obtenue par l'analyse du carbone organique total. L'analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE) a révélé que les deux radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  étaient impliqués dans la dégradation de ce polluant. Un mécanisme de dégradation du diclofénac a ensuite été proposé à partir des analyses par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. La fragmentation du diclofénac n'est pas directe, elle passe par la formation de plusieurs intermédiaires stables. Selon ces produits de dégradation détectés, un mécanisme potentiel de la transformation du DCF par PMS/CoS-rGO présente deux différentes voies de réaction, incluant l'hydroxylation, la décarboxylation, la déchloration-hydrogénation et la désamination.

## **II. Etude de la réaction de dégradation de la tétracycline**

La tétracycline est un antibiotique largement utilisé pour traiter les maladies chez les humains et les animaux et comme additif dans l'alimentation du bétail. Son utilisation est principalement due à son efficacité et à son faible coût [12]. La tétracycline a même été signalée dans la littérature actuelle comme un traitement potentiel pour le COVID-19 [13]. Malheureusement, seulement 25 % de la tétracycline est métabolisée par le corps humain, tandis que le reste est rejeté dans l'environnement [14]. Les tétracyclines résiduelles peuvent affecter la croissance et le développement de la faune et flore aquatiques, mettre potentiellement en danger la santé humaine à travers la chaîne alimentaire biologique et entraîner des troubles endocriniens, une mutagénicité et une résistance aux antibiotiques [15]. La tétracycline dont la structure est

représentée sur la figure IV-17 est caractérisée par deux longueurs d'onde l'une à 271 nm et l'autre à 355 nm. La dégradation de la tétracycline a été réalisée en se basant sur sa longueur d'onde d'absorption maximale, soit 355 nm. Cette valeur correspond à la transition électronique la plus significative de la molécule, permettant ainsi un suivi optimal de sa dégradation au cours du temps.

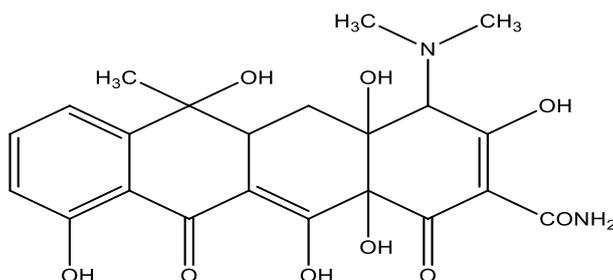


Figure IV-17 : Structure de la tétracycline.

## II.1. Evaluation du couplage CoS-rGO/PMS sur la dégradation de la tétracycline

Une solution mère de tétracycline d'une concentration de 10 g. L<sup>-1</sup> est préparée dans une fiole jaugée après agitation magnétique pour garantir une dissolution complète de la tétracycline. Pour les expériences ultérieures, nous avons utilisé des solutions filles plus diluées.

Dans un premier temps, des réactions de contrôle sont effectuées afin d'évaluer l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la dégradation catalytique de la tétracycline. Nous avons exploré différentes conditions expérimentales, comme indiqué dans la figure IV-18. La cinétique de la réaction de dégradation de la tétracycline de concentration 10 mg. L<sup>-1</sup> est suivie en combinant la tétracycline, le CoS, le rGO, le PMS et le CoS-rGO pour former différents systèmes catalytiques à température ambiante.

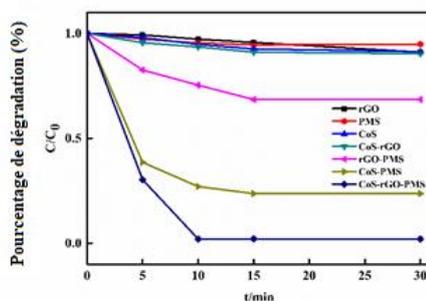


Figure IV-18 : Dégradation catalytique de la TC ((10 mg. L<sup>-1</sup>) avec ([PMS]=0,3 mM, [CoS] = 0,5 g. L<sup>-1</sup>, [rGO] = 0,5 g. L<sup>-1</sup>) à température ambiante.

De la figure IV-18, nous pouvons tirer les résultats suivants :

- L'élimination de la tétracycline en présence de PMS (0,3 mM) seul est presque insignifiante, indiquant que la TC reste stable dans ces conditions.
- En présence de  $0,5 \text{ g. L}^{-1}$  de CoS-rGO seul, une légère diminution d'environ 5 % est observée, ce qui peut être attribué à l'adsorption de la tétracycline sur le CoS-rGO.
- Lorsqu'on utilise uniquement du graphène réduit (rGO), la dégradation ne dépasse pas 5 % après 30 minutes, montrant que le rGO n'est pas efficace pour la dégradation de la tétracycline
- Avec  $0,5 \text{ g. L}^{-1}$  de CoS et 0,3 mM de PMS, la dégradation de la tétracycline ( $10 \text{ g. L}^{-1}$ ) reste incomplète après 30 minutes. Cela suggère que les nanoparticules de sulfure de cobalt (CoS) seules ne sont pas suffisamment efficaces pour activer le PMS de manière optimale et générer une quantité suffisante de radicaux oxydants.
- En utilisant le nanocomposite CoS-rGO en présence de PMS, la totalité de la tétracycline ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ) est dégradée en 10 minutes. Ceci est attribué à la synergie entre les nanoparticules de sulfure de cobalt et d'oxyde de graphène réduit pour activer le PMS.

L'efficacité du nanocomposite CoS-rGO en présence de PMS peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord, le CoS est reconnu pour sa capacité à activer le peroxymonosulfate, générant ainsi des radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) hautement réactifs. De plus, la présence du graphène réduit (rGO) améliore la dispersion des nanoparticules de CoS, ce qui permet d'augmenter la surface de réaction disponible tout en limitant leur agrégation.

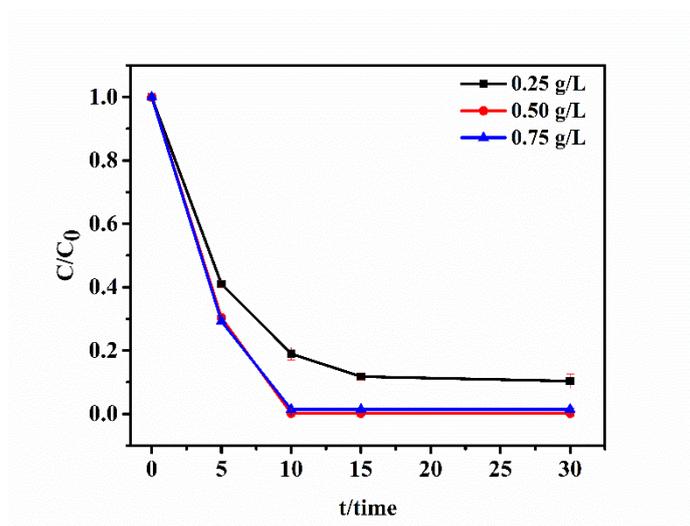
Par ailleurs, le rGO joue un rôle clé dans le transfert d'électrons, étant un excellent conducteur électronique. Il favorise ainsi les échanges d'électrons entre le CoS et le PMS, ce qui intensifie la production de radicaux oxydants. Enfin, la synergie entre adsorption et catalyse constitue un autre élément déterminant : le rGO améliore l'adsorption de la tétracycline sur le catalyseur, augmentant ainsi les interactions entre le polluant et les radicaux générés, ce qui favorise une dégradation plus rapide et efficace.

## **II.2. Optimisation des paramètres influençant la dégradation de la tétracycline**

Un certain nombre de paramètres expérimentaux susceptibles d'influencer la réaction de dégradation de la tétracycline, en modifiant la génération et la transformation des radicaux

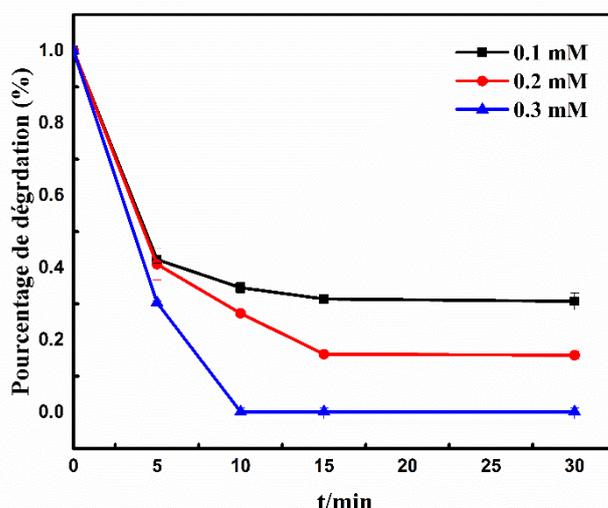
libres, ont été étudiés de manière systématique (figure IV-19- IV-24). Ces paramètres comprennent la quantité de CoS-rGO, les concentrations de PMS et de la tétracycline, le pH, la température de la solution et l'ajout d'ions inorganiques.

**a. Effet de la concentration de CoS-rGO :** L'influence de la quantité du catalyseur CoS-rGO sur la dégradation de la tétracycline a été étudiée en maintenant la concentration de PMS à 0,3 mM, tout en faisant varier la quantité de catalyseur entre 0,25 et 0,75  $\text{g.L}^{-1}$ . Les résultats, illustrés dans la figure IV-19, montrent que l'augmentation de la quantité de catalyseur accélère significativement la dégradation de la tétracycline. Cette amélioration peut être attribuée à une plus grande disponibilité des sites actifs, favorisant ainsi l'activation du peroxymonosulfate et la production de radicaux oxydants impliqués dans le processus de dégradation.



**Figure IV-19 :** Effet de la concentration de CoS-rGO (TC ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), PMS (0,3mM)).

**b. Effet de la concentration de PMS :** Nous avons également étudié le processus de dégradation d'une solution de tétracycline ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en utilisant différentes concentrations de PMS (0,1, 0,2 et 0,3 mM) en présence de CoS-rGO ( $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV-20.

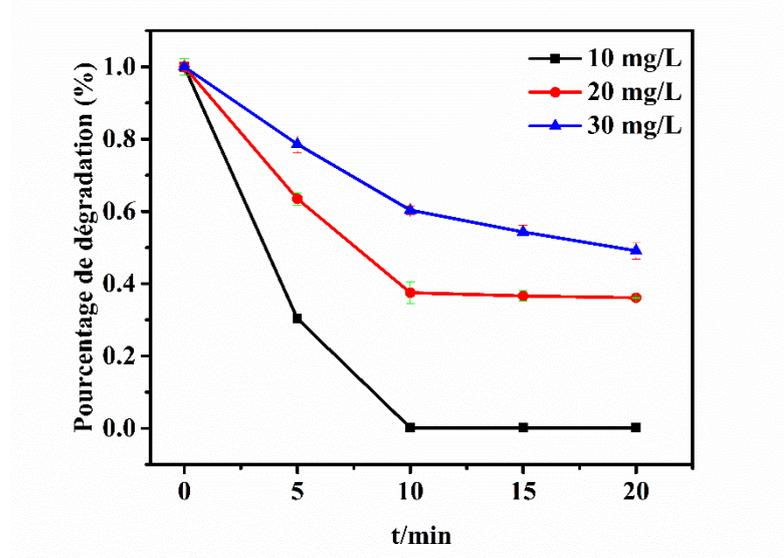


**Figure IV-20** : Effet de la concentration de PMS, (TC ( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), CoS-rGO ( $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )).

Lorsque la concentration de PMS passe de 0,1 à 0,3 mM en présence de  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de CoS-rGO, la dégradation de la tétracycline s'accélère considérablement. Cette amélioration est attribuée à une production accrue de radicaux oxydants, tels que les radicaux sulfates et hydroxyles, qui favorisent la dégradation de la tétracycline. En revanche, lorsque la concentration de PMS est plus faible, une quantité insuffisante de ces radicaux est générée, ce qui limite l'efficacité du processus face à l'excès de tétracycline présent dans le milieu.

**c. Effet de la concentration initiale de tétracycline** : L'impact de la concentration initiale de la tétracycline est étudié en augmentant la concentration de la TC de 10 à  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , en utilisant une concentration de CoS-rGO de  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et une concentration de PMS de 0,3 mM. Les résultats de cette analyse sont représentés dans la figure IV-21.

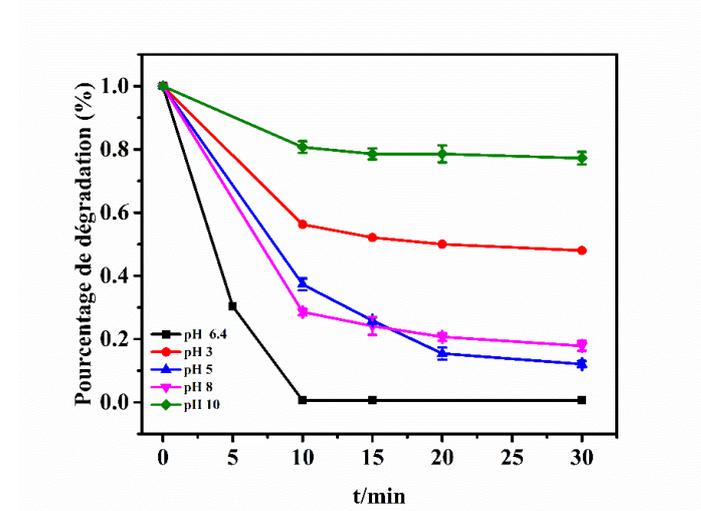
En diminuant la concentration de la tétracycline de  $30$  à  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , la vitesse de dégradation de la tétracycline en présence de PMS augmente significativement. En effet, à une concentration de  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , la tétracycline est complètement éliminée en 10 minutes, alors qu'elle ne l'est pas totalement lorsque sa concentration est de  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette réduction de l'efficacité peut être attribuée à une quantité insuffisante de radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{OH}^\bullet$  générés lors de la réaction de dégradation ainsi qu'à la compétition entre les intermédiaires réactionnels formés et la tétracycline.



**Figure IV-21** : Effet de la concentration de TC (PMS (0,3mM), CoS-rGO (0,5 g. L<sup>-1</sup>)).

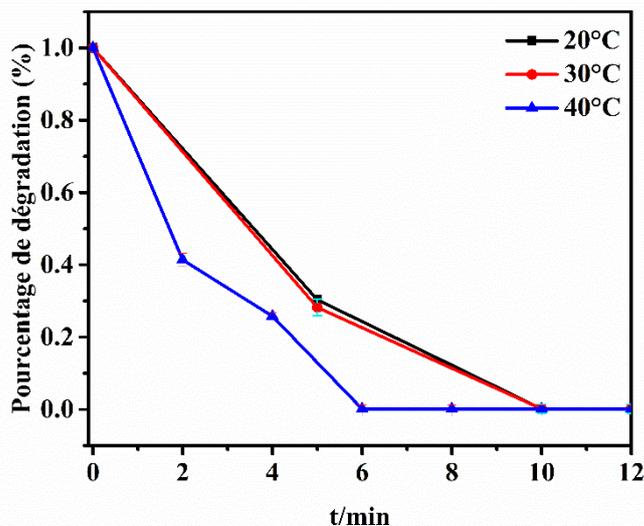
**d. Effet du pH :** L'effet du pH initial de la solution sur la décomposition de la tétracycline est étudié dans une gamme de pH allant de 3 à 10, en utilisant une solution de la tétracycline (10 mg. L<sup>-1</sup>), de PMS (0,3 mM) et de CoS-rGO (0,5 g. L<sup>-1</sup>). Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV-22 .

Les nanoparticules du CoS-rGO ont montré une activité faible à un pH très basique ou très acide pour la dégradation de la tétracycline. A pH = 5 et 8, la réaction de dégradation est plus rapide. La meilleure performance du catalyseur CoS-rGO pour la dégradation de la tétracycline est obtenue pour le pH de l'eau. Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet inhibiteur de H<sup>+</sup> sur l'activation du PMS ou l'auto-décomposition de HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> et la formation de SO<sub>5</sub><sup>2-</sup> à un pH basique [17,18].



**Figure IV-22** : Effet du pH, (TC (10 mg. L<sup>-1</sup>), PMS (0,3mM), CoS-rGO(0,5 g. L<sup>-1</sup>)).

**e. Effet de la température :** La température de la réaction constitue un autre paramètre important pouvant influencer l'activation du PMS et par conséquent le processus d'élimination de la tétracycline. Nous avons mené des expériences en faisant varier la température de 20 à 40 °C. Ainsi, la dégradation catalytique de la TC ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ) en présence de PMS ( $0,3 \text{ mM}$ ) et de CoS-rGO ( $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ ) est étudiée à des températures de 20, 30 et 40 °C, comme le montre la figure IV-23 .



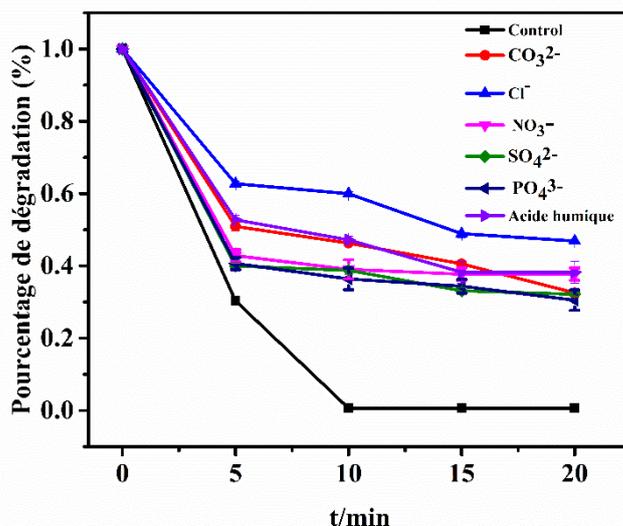
**Figure IV-23 :** Effet de la température (TC ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ), PMS ( $0,3\text{mM}$ ), CoS-rGO ( $\text{g. L}^{-1}$ )).

L'augmentation de la température de 20 à 40 °C améliore la performance catalytique et favorise une dégradation plus rapide de la tétracycline en présence du système CoS-rGO/PMS. Comme le montre la figure IV-23, une température plus élevée permet une élimination plus efficace de la tétracycline en réduisant le temps nécessaire à sa dégradation complète. Cette amélioration peut être attribuée à l'activation thermique du processus d'oxydation, qui favorise la génération de radicaux réactifs et accélère les réactions impliquées dans la dégradation de la tétracycline. Ces résultats suggèrent que la réaction bénéficie d'une augmentation de température, ce qui est en accord avec un processus activé thermiquement.

**f. Effet des ions inorganiques :** Les ions inorganiques tels que les chlorures, les sulfates, les carbonates, les nitrates, les phosphates ainsi que les acides organiques comme l'acide humique sont couramment présents dans l'eau et les milieux naturels. Ces composés peuvent potentiellement interagir avec les radicaux libres et affecter le processus catalytique. Il est donc essentiel d'examiner l'impact de ces anions sur l'élimination de la TC en utilisant le système

catalytique CoS-rGO/PMS dans les conditions optimisées précédemment, TC ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ), PMS ( $0,3 \text{ mM}$ ), CoS-rGO ( $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ ). Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure IV-24 .

Une grande quantité de sels est généralement ajoutée dans les solutions contenant les contaminants et peut affecter les réactions radicalaires [18,19].



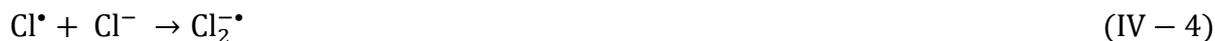
**Figure IV-24** : Effet des anions(TC ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ), PMS ( $0,3\text{mM}$ ), CoS-rGo ( $0,5 \text{ g. L}^{-1}$ )).

Comme le montre la figure IV-24 ci-dessus, l'ajout de  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  à la solution a un impact sur la dégradation de la tétracycline. La décomposition de la TC n'est pas complète après 20 minutes en présence de ces ions alors qu'elle l'est en leur absence.

Dans la littérature, certains travaux ont montré que l'ajout de  $\text{HCO}_3^-$  inhibe l'effet des POA à base de PMS [18, 19] et que les ions  $\text{NO}_3^-$  piègent les radicaux  $\text{SO}_4^\bullet$  par transfert d'électrons pour former des nitrates récurrents qui réduisent l'efficacité à dégrader la tétracycline (Eq IV-2). En plus, l'efficacité de dégradation de la tétracycline a considérablement diminué avec l'ajout de  $\text{Cl}^-$ . L'effet d'inhibition peut être attribué à la consommation des radicaux  $\text{SO}_4^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$  par les ions  $\text{Cl}^-$ , ce qui provoque la formation de  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{Cl}_2^\bullet$  et  $\text{ClOH}^\bullet$  ( Eqs IV-3-IV-5).

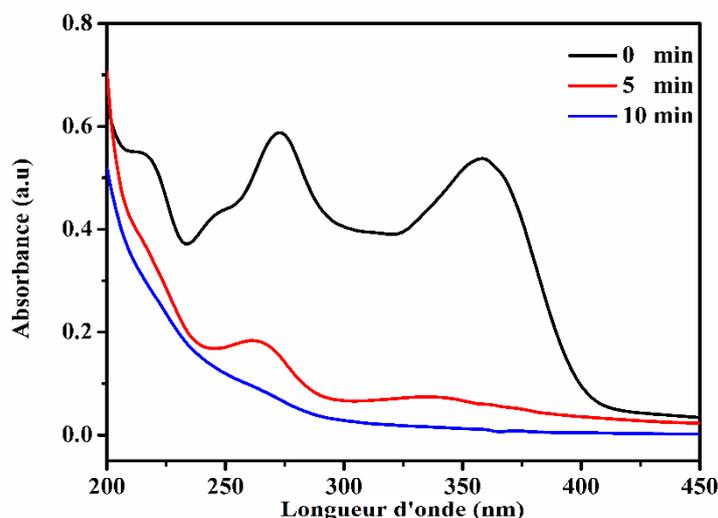
Il est bien connu que la structure de l'acide humique est très complexe, certains groupes hydroxyles et phénoliques de l'acide humique peuvent être combinés avec le catalyseur pour former des complexes afin de perturber la réaction de dégradation et ainsi réduire l'activation catalytique du CoS-rGO.





### II.3. Confirmation de la dégradation totale de la tétracycline

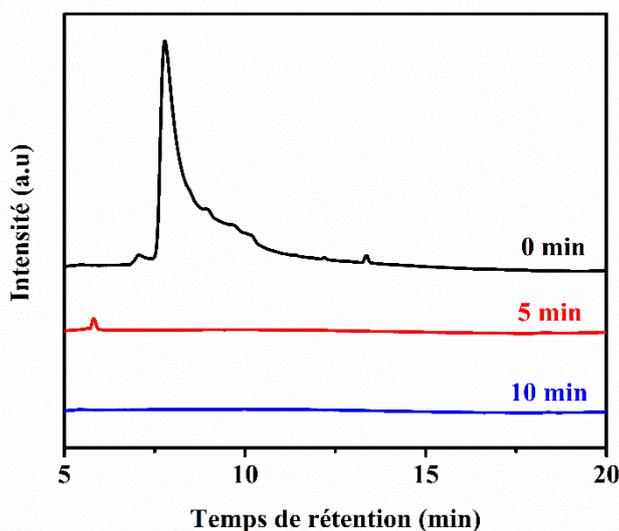
Les spectres d'absorption d'une solution de tétracycline (10 mg.L<sup>-1</sup>) dans les conditions optimales ont été enregistrés à différents temps de réaction. Ces spectres sont illustrés dans la figure IV-25.



**Figure IV-25** : Evolution du spectre d'absorption UV- visible de la tétracycline (10 mg. L<sup>-1</sup>) en fonction du temps en présence de CoS-rGO (0,5 g. L<sup>-1</sup>) et de PMS (0,3mM).

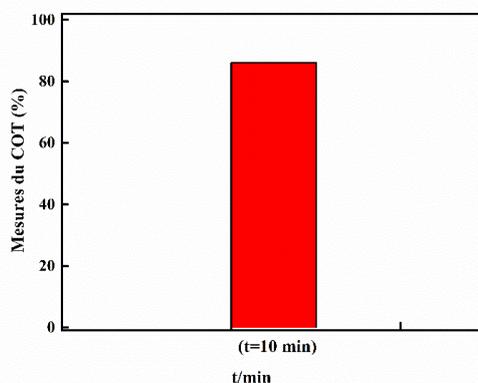
Le spectre UV-visible montre une diminution rapide de l'intensité d'absorption de la tétracycline à 271 et 355 nm avec une dégradation totale au bout de 10 minutes. Pour confirmer la fin de la réaction de décomposition de la tétracycline, le déroulement de la réaction catalytique a été suivi par chromatographie liquide à haute performance. Dans cette étude, nous avons utilisé de la silice modifiée avec des groupes C<sub>4</sub> comme phase stationnaire et la phase mobile est constituée d'un mélange d'éluant A (0,1 % d'acide trifluoroacétique dans H<sub>2</sub>O) et d'éluant B (0,1 % d'acide trifluoroacétique dans CH<sub>3</sub>CN) à un débit de 1 mL. min<sup>-1</sup>. La détection a été réalisée à 215 nm avec un détecteur UV. Nous avons obtenu les chromatogrammes représentés sur la figure IV-26.

Les chromatogrammes enregistrés à 0, à 5 et à 10 minutes ont révélé une disparition continue du pic de la tétracycline dont le temps de rétention est de 7 minutes. Il y a l'apparition d'un produit intermédiaire à la cinquième minute de dégradation qui disparaît à la dixième minute. De plus, l'efficacité du système CoS-rGO/PMS pour la minéralisation de la tétracycline a été évaluée en utilisant les mesures de carbone organique total (TOC).



**Figure IV-26 :** Chromatogrammes HPLC de la TC initialement et à 5 et 10 minutes.

Pour évaluer les taux de minéralisation de la tétracycline après la réaction de dégradation, des solutions de concentrations de  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour la tétracycline sont utilisées en présence de  $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de CoS-rGO/PMS. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-27. Les résultats montrent que 86 % de la tétracycline est complètement minéralisé grâce à ce procédé catalytique. Il est intéressant de noter que la quantité de carbone résiduel est de 14 % après 10 minutes d'utilisation du système CoS-rGO/PMS, confirmant la minéralisation presque totale de la tétracycline.



**Figure IV-27 :** Mesures du COT dans le cas de la tétracycline.

## II.4. Étude de la stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur CoS-rGO a été évaluée en utilisant chacun des quatre polluants étudiés (RhB, PCP, DCF et TC) en présence de PMS sur huit cycles.

Dans le cas de la rhodamine B, par exemple, nous avons suivi la réaction de dégradation en utilisant 2mL de RhB (30  $\mu\text{M}$ ) avec PMS (0,05 mM) et CoS-rGO (0,25  $\text{g.L}^{-1}$ ) jusqu'à la dégradation totale de la RhB. Ensuite, un volume de 0,6  $\mu\text{L}$  d'une solution fraîche de RhB (0,1 M) et un volume de 0,4  $\mu\text{L}$  de PMS (0,05 mM) sont rajoutés au mélange réactionnel contenant du CoS-rGO (0,25  $\text{g.L}^{-1}$ ) et la variation de la concentration de la RhB est suivie jusqu'à la fin de la réaction. Cette opération est répétée sept fois. Les résultats obtenus sont pratiquement identiques à ceux du premier passage.

Le recyclage du CoS-rGO n'a pas affecté son efficacité catalytique après huit passages successifs, ce qui indique sa bonne stabilité. Une mesure par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) a été effectuée pour évaluer la quantité de lixiviation du cobalt après le test de stabilité cyclique. L'analyse ICP-AES du surnageant après le 8<sup>ème</sup> cycle a révélé la présence de 23,46  $\text{mg.L}^{-1}$  de cobalt, confirmant la grande stabilité du catalyseur CoS-rGO pour l'activation du PMS et une lixiviation négligeable du cobalt dans la solution. Le même résultat a été obtenu avec les autres polluants ce qui indique que le CoS-rGO est stable pour la dégradation des polluants ciblés en présence de PMS.

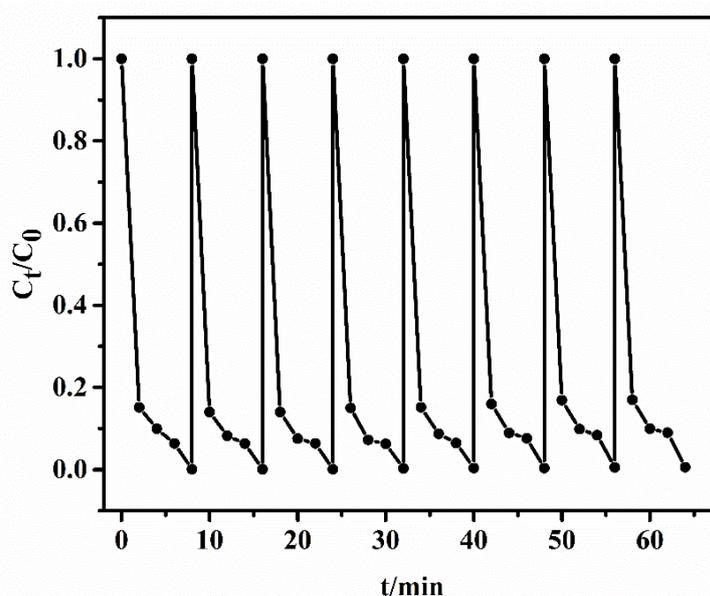


Figure IV-28 : Stabilité du catalyseur CoS-rGO.

## II.5. Conclusion

Nous avons examiné le taux de dégradation de la tétracycline (TC), en activant le peroxymonosulfate (PMS) avec CoS-rGO. Ce processus, à la fois simple et efficace, a été effectué dans des conditions ambiantes permettant d'atteindre une dégradation complète de la tétracycline en 10 minutes.

Les paramètres tels que l'effet de la concentration de la tétracycline, du PMS et du CoS-rGO ont été étudiés, ainsi que l'effet d'autres facteurs comme le pH, la température et l'ajout d'ions inorganiques sur le processus catalytique.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec solution de tétracycline ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ),  $0,3 \text{ mM}$  de PMS en présence de  $0,5 \text{ g. L}^{-1}$  de CoS-rGO pour une dégradation quasi complète de la tétracycline. Cette dégradation a été confirmée par la mesure du carbone organique total qui a démontré une minéralisation de 86% de la tétracycline.

Le catalyseur est stable et peut être facilement réutilisé pendant huit cycles sans perte d'activité apparente. Ceci est confirmé par l'analyse ICP-AES, après 8 cycles de dégradation de rhodamine B, qui a révélé la présence de  $23,46 \text{ mg. L}^{-1}$  de cobalt. Ceci prouve que le catalyseur nanocomposite CoS-rGO est stable et limite la dissolution du cobalt dans l'eau.

### Références bibliographiques :

- [1] Y.-X. Cheng et al., « Highly enhanced biodegradation of pharmaceutical and personal care products in a novel tidal flow constructed wetland with baffle and plants », *Water Research*, vol. 193, p. 116870, 2021.
- [2] B. N. Bhadra et al., « Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon », *Chemical Engineering Journal*, vol. 301, p. 27-34, 2016.
- [3] Y. Vieira et al., « Effective treatment of hospital wastewater with high-concentration diclofenac and ibuprofen using a promising technology based on degradation reaction catalyzed by Fe0 under microwave irradiation », *Science of The Total Environment*, vol. 783, p. 146991, 2021.
- [4] M. Cai et al., « Synthesis of a core-shell heterostructured  $\text{MoS}_2/\text{Cd}_0.9\text{Zn}_0.1\text{S}$  photocatalyst for the degradation of diclofenac under visible light », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 259, p. 118033, 2019
- [5] A. R. Negri et al., « Carboxylate delignification. 4. The generation and role of hydroxyl radicals », *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, vol. 81, n° 5, p. 241-246, 1998.
- [6] PUGAZHENTHIRAN et al, S. High surface area Ag-TiO<sub>2</sub> nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftriaxone sodium. *Journal of hazardous materials* , vol. 263, p. 541-549, 2013.
- [7] Y. R. Wang et al., « Degradation of a xanthene dye by Fe(II)-mediated activation of Oxone process », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, n° 2-3, p. 1455-1461, 2011
- [8] Y. F. Rao et al., « Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 268, p. 23-32, 2014.
- [9] Y. Yang et al., « Comparison of Halide Impacts on the Efficiency of Contaminant Degradation by Sulfate and Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes (AOPs) », *Environmental Science and Technology Journal* ., vol. 48, n° 4, p. 2344-2351, 2014.
- [10] L. A. Pérez-Estrada et al., « Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway », *Environmental Science and Technology Journal* ., vol. 39, n° 21, p. 8300-8306, 2005.
- [11] Cooper et al. Advanced oxidation degradation of diclofenac. *International Nuclear Information System* ., vol. 49, n° 11, p. 168-179, 2012.

- [12] G. Gopal et al., « A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques », *RSC Advances.*, vol. 10, n° 45, p. 27081-27095, 2020.
- [13] M. Sodhi et al., « Therapeutic Potential for Tetracyclines in the Treatment of COVID-19 », *Pharmacotherapy*, vol. 40, n° 5, p. 487-488, 2020.
- [14] S. V. Lundström et al., « Minimal selective concentrations of tetracycline in complex aquatic bacterial biofilms », *Science of The Total Environment*, vol. 553, p. 587-595, 2016.
- [15] P. Gao et al., « Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment », *Water Research*, vol. 46, n° 7, p. 2355-2364, 2012.
- [16] Y.-H. Guan et al., « Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System », *Environmental Science and Technology Journal* ., vol. 45, n° 21, p. 9308-9314, 2011.
- [17] Y. Lei et al., « Heterogeneous Degradation of Organic Pollutants by Persulfate Activated by  $\text{CuOFe}_3\text{O}_4$  : Mechanism, Stability, and Effects of pH and Bicarbonate Ions », *Environmental Science and Technology Journal* ., vol. 49, n° 11, p. 6838-6845, 2015.
- [18] H. Li et al., « Role of inorganic ions and dissolved natural organic matters on persulfate oxidation of acid orange 7 with zero-valent iron », *RSC Advances.*, vol. 5, n° 121, p. 99935-99943, 2015.
- [19] W.-D. Oh et al., « Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, p. 169-201, 2016.

# **Conclusions et perspectives**

## Conclusion générale

L'eau est essentielle à la vie et avec la croissance démographique mondiale, l'eau est devenue une source très précieuse, de plus en plus rare, pour la vie sur terre. Par ailleurs, avec le développement de diverses industries, la pollution de l'eau est aujourd'hui un problème préoccupant pour beaucoup de pays. Ceci est dû, entre autres, aux déversements de rejets chargés de polluants de différentes natures dans les cours d'eau, les rivières et les mers.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux à l'aide des procédés d'oxydation avancée (POA) en phase hétérogène. Cette technique donne des résultats très intéressants pour la dégradation de divers contaminants présents dans les eaux naturelles et les eaux usées particulièrement quand ils sont en faibles concentrations. Nous avons choisi d'étudier la dégradation de quatre contaminants organiques, à savoir la rhodamine B (RhB), le pentachlorophenol (PCP), le diclofénac (DCF) et la tétracycline (TC), en appliquant un procédé d'oxydation avancée basé sur les radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ). Pour éviter toute contamination secondaire due à la dissolution des particules métalliques, le cobalt utilisé comme catalyseur a été immobilisé sous forme de nanoparticules composites fixées sur un support de graphène réduit (rGO).

Dans ce contexte, des nanoparticules composites constituées de sulfure de cobalt combiné à l'oxyde de graphène réduit (CoS-rGO), synthétisées par la méthode solvothermique, sont utilisées pour activer le peroxymonosulfate de potassium (PMS). L'activation du PMS permet de générer des radicaux sulfates qui serviront à décomposer les polluants ciblés. Dans un premier temps, les nanoparticules composites CoS-rGO ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques avancées notamment, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à transmission en haute résolution (TEM-HR), la microscopie électronique à balayage en mode STEM-HAADF et la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS).

Les résultats de la diffraction des rayons X ont révélé la formation de nanoparticules hexagonales bien cristallisées, déposées sur des feuillets de graphène réduit (rGO), avec une taille cristalline moyenne d'environ 28 nm. Par ailleurs, les images obtenues par microscopie

électronique à transmission ont montré une agglomération des particules de sulfure de cobalt (CoS) au cours de la synthèse, phénomène souvent observé dans les matériaux nanométriques. De plus, la cartographie élémentaire réalisée par STEM-HAADF a confirmé une distribution homogène des éléments carbone, oxygène, cobalt et soufre au sein du nanocomposite (CoS-rGO), montrant la qualité de la dispersion des éléments actifs.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du nanocomposite CoS-rGO a révélé une évolution thermique similaire à celle du sulfure de cobalt (CoS) pur, avec une masse résiduelle d'environ 23 % à 900 °C, témoignant de la stabilité thermique du nanocomposite. Les spectres FTIR ont, quant à eux, montré des bandes caractéristiques du sulfure de cobalt (CoS), avec une bande forte à  $3412\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des groupes O-H, une autre à  $1629\text{ cm}^{-1}$  due à la flexion des mêmes groupes ainsi que des bandes associées aux vibrations du groupe sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Dans le cas du nanocomposite CoS-rGO, ces mêmes bandes sont présentes, avec une légère diminution des bandes de vibrations liées à l'eau, confirmant ainsi l'incorporation du CoS dans la structure du nanocomposite.

Le spectre Raman du nanocomposite CoS-rGO a révélé la présence des bandes D et G typiques de l'oxyde de graphène réduit (rGO), accompagnées de faibles pics à 410, 495 et  $623\text{ cm}^{-1}$ , attribués aux vibrations de CoS. Par exemple la bande à  $623\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de CoS, ce qui confirme la formation et l'intégration de CoS dans le nanocomposite.

L'analyse XPS a fourni des informations complémentaires sur la composition chimique du nanocomposite. Des pics correspondant aux niveaux  $\text{Co}_{2p}$ ,  $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{S}_{2p1/2}$  et  $\text{S}_{2p3/2}$  ont été observés, confirmant la présence des éléments cobalt, carbone et soufre dans le matériau, ce qui corrobore les résultats obtenus par les autres méthodes.

Dans la seconde partie de cette thèse, le nanocomposite CoS-rGO élaboré a été appliqué comme catalyseur dans l'activation du peroxymonosulfate de potassium pour la dégradation de quatre polluants organiques, la rhodamine B, le pentachlorophénol, le diclofénac et la tétracycline. L'évaluation de la performance de différents systèmes catalytiques a montré que le couplage des nanoparticules de sulfure de cobalt (CoS) avec les feuillets de graphène réduit (rGO) améliore considérablement la performance catalytique du système. Cet effet synergique c'est-à-dire l'association du sulfure de cobalt (CoS) avec les feuillets de graphène réduit (rGO) améliore significativement la réactivité du catalyseur. Le rGO facilite la dispersion des

nanoparticules de CoS, limitant leur agglomération et augmentant ainsi la surface active disponible pour l'activation du PMS. De plus, la conductivité électrique élevée du rGO favorise le transfert d'électrons, ce qui accélère la génération des espèces oxydantes responsables de la dégradation des polluants.

L'influence de plusieurs paramètres sur la performance du système catalytique a été étudiée, notamment l'effet de la concentration en PMS, de la quantité de CoS-rGO, du pH et de la température de la solution et des ions ajoutés. Ces paramètres ont tous montré une influence significative sur l'efficacité de dégradation des polluants étudiés.

Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales de dégradation de chaque polluant. Les résultats obtenus ont montré que le système catalytique CoS-rGO est très efficace et permet la dégradation complète du diclofénac en 25 minutes, du pentachlorophénol et de la tétracycline en 10 minutes et de la rhodamine B en 8 minutes.

Des expériences de piégeage des radicaux (quenching) ainsi que des mesures par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont révélé que les radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) et les radicaux hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ) jouent un rôle central dans le processus de dégradation des contaminants. Ces espèces réactives de l'oxygène sont générées lors de l'activation du PMS et sont responsables de la destruction rapide de la rhodamine B, du pentachlorophénol, du diclofénac et de la tétracycline.

La dégradation des polluants a été confirmée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et la mesure du carbone organique total (COT). Cette dernière a montré une excellente efficacité de minéralisation, atteignant environ 86 % pour la tétracycline, 89 % pour le pentachlorophénol, 90,13 % pour le diclofénac et 95 % pour la rhodamine B. Ceci montre une grande efficacité du système catalytique CoS-rGO.

Pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation du pentachlorophénol et du diclofénac, les produits intermédiaires générés au cours de la réaction ont été identifiés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS), permettant ainsi de proposer des voies réactionnelles plausibles. La fragmentation du pentachlorophénol et du diclofénac, n'est pas directe, elle passe par la formation de plusieurs intermédiaires stables.

Pour finir, nous avons testé la stabilité du catalyseur sur huit cycles successifs et nous n'avons constaté aucune perte d'activité apparente. L'analyse par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) après le huitième cycle a révélé la présence de 23,46 mg.L<sup>-1</sup> de cobalt dans la solution, ce qui indique une très faible dissolution du cobalt, soulignant ainsi la stabilité et la réutilisabilité du nanocomposite CoS-rGO dans les applications de dépollution de l'eau.

Certaines perspectives peuvent être envisagées pour prolonger ce travail, comme par exemple : proposer d'autres voies de synthèse de nanocomposites à base d'autres métaux et cibler d'autres polluants émergents.

## Résumé

Ce travail de thèse porte sur la dépollution des eaux en utilisant un procédé d'oxydation avancée basé sur les radicaux sulfates (POA-RS) en phase hétérogène. La synthèse du catalyseur composite CoS-rGO est réalisée par méthode solvothermique. Il est employé pour l'activation du peroxymonosulfate (PMS) pour dégrader des polluants organiques tels que la rhodamine B (RhB), le pentachlorophénol (PCP), le diclofénac (DCF) et la tétracycline (TC).

Les nanoparticules CoS-rGO, caractérisées par des techniques avancées (DRX, FTIR, ATG, TEM), présentent une taille cristalline moyenne de 28 nm et une distribution homogène des éléments. Le système catalytique CoS-rGO/PMS permet d'obtenir une dégradation rapide des polluants ciblés grâce à un effet synergique entre CoS et rGO. Les études de piégeage des radicaux et la RPE ont montré que les radicaux sulfates et hydroxyles sont responsables de la réaction de dégradation des polluants étudiés. La chromatographie liquide à haute performance a confirmé la dégradation des polluants et a révélé une minéralisation élevée (jusqu'à 95 % pour la RhB). De plus, le catalyseur CoS-rGO a montré une faible dissolution du cobalt après huit cycles successifs attestant de sa stabilité et réutilisabilité.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée (POA), peroxymonosulfate, activation, CoS-rGO, radicaux sulfates, radicaux hydroxyles, RhB, PCP, DCF, TC.

## Abstract

This thesis focuses on water decontamination using an advanced oxidation process based on sulfate radicals (AOP-SR) in a heterogeneous phase. The CoS-rGO composite catalyst is synthesized by a solvothermal method and used for peroxymonosulfate (PMS) activation to degrade organic pollutants such as rhodamine B (RhB), pentachlorophenol (PCP), diclofenac (DCF), and tetracycline (TC). The CoS-rGO nanoparticles, characterized by advanced techniques (XRD, FTIR, TGA, TEM), have an average crystalline size of 28 nm and a homogeneous distribution of elements. The CoS-rGO/PMS catalytic system enables rapid degradation of targeted pollutants thanks to a synergistic effect between CoS and rGO. Radical trapping studies and EPR revealed that sulfate and hydroxyl radicals are responsible for the degradation of the studied pollutants. High-performance liquid chromatography confirmed pollutant degradation and showed high mineralization (up to 95% for RhB). Additionally, the CoS-rGO catalyst exhibited low cobalt leaching after eight successive cycles, demonstrating its stability and reusability. Keywords: Advanced Oxidation Processes (AOP), peroxymonosulfate, activation, CoS-rGO, sulfate radicals, hydroxyl radicals, RhB, PCP, DCF, TC.

## المخلص

يستكشف هذا العمل في هذه الأطروحة إزالة تلوث المياه من خلال عمليات الأكسدة المتقدمة في طور غير المتجانس، مع التركيز على تخليق جسيمات الكوبالت النانوية المركبة CoS-rGO عبر طريقة نوبان حراري. تعمل هذه الجسيمات النانوية على تعزيز تنشيط البيروكسي مونوسولفات (PMS) لتحلل الملوثات العضوية مثل الرودامين ب وخماسي كلوروفينول وديكلوفيناك والنتراسيكلين. تُظهر الجسيمات النانوية CoS-rGO، التي تتميز بتقنيات متقدمة (XRD)، TGA، FTIR، الفحص المجهر الإلكتروني (متوسط حجم بلوري يبلغ 28 نانومترًا وتوزيعًا متجانسًا للعناصر. وهي تمكن من التحلل السريع لـ RhB، والفينول الخماسي الكلور و DCF، و TC، وذلك بفضل التأثير التآزري بين CoS و rGO.

تؤثر المعلمات التشغيلية) تركيز PMS، وتحميل CoS-rGO، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة (بشكل كبير على كفاءة التحلل، بينما تُظهر دراسات الاحتجاز الجذري والرنين الإلكتروني المغناطيسي (EPR) دور جذور الكبريتات والهيدروكسيل. يؤكد الفصل الكروماتوغرافي السائل عالية الأداء (HPLC) تحلل الملوثات ويكشف عن معدل تمعدن مرتفع) يصل إلى 95% بالنسبة إلى (RhB). أخيرًا، يُظهر محفز CoS-rGO انحلالاً منخفضاً للكوبالت بعد ثمانية دورات، مما يؤكد استقراره وقابليته لإعادة الاستخدام.

الكلمات المفتاحية: عمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs)، بيروكسي مونوسولفات (PMS)، CoS-rGO، الرودامين ب (RhB)، خماسي كلوروفينول (PCP)، ديكلوفيناك (DCF)، التتراسيكلين (TC)