

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de Master en Génie de l'Environnement

Thème

**Utilisation des nanoparticules dans les
procédés d'oxydation avancée**

ZOUAOUI Malika

Sous la direction de : M^{lle} J. ARRAR, Maître de Conférences A

Présenté et soutenu publiquement le :

Composition du jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. CHERGUI

Promotrice : M^{lle} J. ARRAR

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Maître de Conférences A, ENP

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de Master en Génie de l'Environnement

Thème

**Utilisation des nanoparticules dans les
procédés d'oxydation avancée**

ZOUAOUI Malika

Sous la direction de : M^{lle} J. ARRAR, Maître de Conférences A

Présenté et soutenu publiquement le :

Composition du jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. CHERGUI

Promotrice : M^{lle} J. ARRAR

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Maître de Conférences A, ENP

ENP 2017

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بدراسة فعالية استخدام الجسيمات النانوية في عمليات الأكسدة المتقدمة. لقد أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من قبل العديد من الباحثين أن هذه التقنية تحسن كثيرا من أداء عمليات الأكسدة المتقدمة. وقد تبين أن المؤكسدات النانوية المستخدمة لديها مساحة أكبر وتفاعل أعلى الذي يؤدي الى ارتفاع معدلات إزالة الملوثات من حوالي 90% إلى 100% في بعض الحالات. ومع ذلك، هناك حاجة إلى بحوث إضافية لتحسين فهم إمكانات استخدام الجسيمات النانوية في عمليات الأكسدة المتقدمة.

الكلمات المفتاحية : عمليات الأكسدة المتقدمة، الجسيمات النانوية.

Abstract:

In this work, we studied the efficiency of the use of nanoparticles in advanced oxidation processes. The results obtained by several researchers show that this technique greatly improves the performance of POAs. It has been shown that the nano-oxidants used have a higher specific surface area and a higher reactivity, which leads to very high pollutant removal rates of the order of 90% to 100% in certain cases. However, further research is needed to improve understanding of the potential of nanoparticles for POAs.

Key words: Advanced Oxidation Processes, nanoparticles.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité de l'utilisation des nanoparticules dans les procédés d'oxydation avancée. Les résultats obtenus par plusieurs chercheurs montrent que cette technique améliore considérablement les performances des POAs. Il a été montré que les nano-oxydants utilisés possèdent une surface spécifique plus élevée et une réactivité plus forte ce qui entraîne des taux d'élimination des polluants très grands de l'ordre de 90% à 100% dans certain cas. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires afin d'améliorer la compréhension du potentiel des nanoparticules pour les POAs.

Mots clés : Procédés d'Oxydation Avancée, Nanoparticules.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.

A mon cher papa qui a su se montrer compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

A mes frères et mes sœurs qui étaient toujours à mes côtés et qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager :
Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements.

A ma grande famille, de plus petit au plus grand.

A mes très chères copines :
Zerrougui Meriem, Fellahi Imane et Chbni Dihia.

Malika ;

Remerciement

Je tiens à remercier Allah qui m'a aidé et m'a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

*Je remercie très chaleureusement ma promotrice **Mlle. ARRAR Djazia**, maître de conférences à l'Ecole National Polytechnique d'El Harrach, qui n'a ménagé aucun effort pour que ce mémoire puisse voir le jour. C'est à la fois un privilège et une expérience exceptionnelle d'avoir bénéficié de ces conseils.*

*Je remercie vivement les membres du jury, Monsieur **R.KERBACHI** Professeur à l'ENP, Monsieur **A. CHERGUI**, Professeur à l'ENP, qui ont bien voulu examiner ce travail.*

Enfin, Je remercie tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	10
Partie 1 : Nanoparticules	12
I.1. Généralité sur les nanoparticules.....	13
I.2. Classification et propriétés des nanoparticules	14
I.2.1. Principales nanoparticules à base de carbone	14
II.2.1.1. Fullères.....	14
II.2.1.2. Nanofeuillets de graphène	15
II.2.1.3. Nanotubes de carbone.....	15
II.2.1.4. Nano-fibres de carbone.....	15
II.2.1.5. Noir de carbone :	15
II.2.1.6. Nanomousses de carbone :	15
I.2.2. Nanoparticules inorganiques :.....	15
I.2.2.1. Métaux :.....	15
I.2.2.2. Oxydes métalliques :	16
I.2.2.3. Points quantiques :	16
I.2.3. Nanoparticules organiques.....	17
I.2.3.1. Polymères organiques	17
I.2.3.2. Nanoparticules d'inspiration biologique	17
I.3. Synthèse des nanoparticules.....	17
I.3.1. Méthodes physiques.....	18
I.3.1.1. Evaporation/condensation	18
I.3.1.2. Pyrolyse laser	18
I.3.1.3. Méthode aérosol	18
I.3.2. Méthodes chimiques	18
I.3.2.1. Méthode sol-gel.....	18
I.3.2.2. Production de liposomes	19
I.3.2.3. Méthodes solvo-thermale et hydro-thermale.....	19
I.4. Différentes utilisations des nanoparticules :.....	19
Partie 2 : Procédés d'Oxydation Avancés	21
II.1. Généralités sur les Procédés d'Oxydation Avancés.....	22

II.2.	Classification des Procédés d'Oxydation Avancés	22
II.2.1.	Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	22
II.2.1.1.	Réactif de Fenton : couplage (H_2O_2/Fe^{2+})	22
II.2.1.2.	Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3	23
II.2.2.	Procédés photocatalytiques en phase homogène	24
II.2.2.1.	Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)	24
II.2.2.2.	Couplage ozone/ultraviolet (O_3/UV)	25
II.2.2.3.	Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$).....	26
II.2.3.	Procédés photocatalytiques en phase hétérogène.....	26
II.2.4.	Procédés d'oxydation sonochimique	27
II.2.5.	Procédés d'oxydation électrochimique :	27
II.2.5.1.	Oxydation anodique directe :	28
II.2.5.2.	Oxydation anodique indirecte :	28
Partie 3 :	Utilisation des Nanoparticules dans les POA	29
III.1.	Introduction	30
III.2.	Application des nanoparticules dans les POA	30
III.1.1.	Application dans le traitement des eaux	30
III.1.1.1.	Procédés Fenton.....	30
III.1.1.2.	Procédés photo-catalytiques	32
III.1.2.	Application dans le traitement des boues et du sol	34
III.1.2.1.	Procédés Fenton.....	34
Conclusion.....		36
Références bibliographiques		38

Liste des figures

Figure 1 : distribution en taille de différents types de particules incluant les nanoparticules (IRSST, 2010).....	14
Figure 2 : Représentation schématique du fullerène C60 (Sano et al., 2002)	14
Figure 3 : Structure de noyau-coquille de nZVI représentant divers mécanismes pour l'élimination des métaux et des composés chlorés (Li et al. 2006)	16
Figure 4 : Représentation schématique et visuelle d'un point quantique (IRSST, 2010).....	17
Figure 5 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (Doré, 1989).....	24
Figure 6 : Photo-excitation d'un semi-conducteur (Zaviska, 2009).....	26

Liste des tableaux

Tableau 1 : Représentation de quelques propriétés et applications des nanoparticules.	20
---	----

Liste des abréviations

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

COCV : Composés Organochlorés Volatils

NP : Nanoparticules

NT : Nanotechnologie

NTC : Nanotubes de Carbone

nZVI : nanosized Zero Valent Aluminum

nZVI : nanosized Zero Valent Iron

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

TOC : Total Organic Carbon

TCE : tétrachloréthane,

DCE : dichloroéthylène

US : Ultrason

UV : Ultra-violet



Introduction générale



L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires et persistants, leur présence dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Communauté européenne). Selon **Yonar et al. (2005)**, ces substances dites bio-récalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants et ils échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées. (**Zaviska et al. 2009**).

Dans l'optique de limiter la propagation de cette pollution dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA). Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories :

- i) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3\dots$) ;
- ii) Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{UV}\dots$) ;
- iii) Procédés d'oxydation sonochimique ;
- iv) Procédés d'oxydation électrochimique.

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH°) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (**Suty et al., 2003**). Ce sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs :

- le traitement des eaux de surface et souterraines (**Parsons, 2004**),
- l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles (**Bhowmick et Semmens, 1994**),
- la décoloration des eaux (**Hsing et al., 2007; Wu et Chang, 2006**),
- la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques (**Ikehata et El-din, 2006**),
- le traitement des eaux de piscine (**Parsons, 2004**),
- la désinfection des eaux (**Goncharuk et al., 2003**),
- la production d'eau ultra pure (**Parsons, 2004**),
- le traitement des eaux usées industrielles (**Martinez-Huitle et Ferro, 2006**),
- le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales (**Flotron et al., 2003**), etc.

Comme la science ne cesse d'évoluer sur l'amélioration des performances des différents procédés et avec le développement des nanosciences et des nanotechnologies, on a assisté à une explosion de thématiques de recherche, portant sur les nanoparticules. En effet, de nombreux procédés d'oxydation avancés capables d'élaborer et d'explorer ce monde "nano" sont apparus au cours de ces dernières années.

L'objectif de ce travail est de présenter les différents POAs utilisant des nanoparticules, ainsi que mettre en évidence l'efficacité et l'amélioration portée par l'utilisation de ces nanoparticules dans les procédés d'oxydation avancés.



Partie 1 : Nanoparticules



I.1. Généralité sur les nanoparticules

Le domaine des nanotechnologies (NT) évolue rapidement et devrait, dans un avenir rapproché, bouleverser l'ensemble des sphères de la société. Cette nouvelle technologie s'intéresse à la création ou à la manipulation de particules et de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique, normalement de 01 à 100nm, que ces matériaux soient produits à partir de l'organisation structurée de groupes d'atomes et de molécules ou par la réduction à l'échelle nanométrique de matériaux macroscopiques. L'intérêt des NT repose essentiellement sur les propriétés que certaines particules peuvent démontrer uniquement lorsqu'elles sont de dimensions nanométriques (**IRSST, 2010**).

Or, bien que le développement des NT soit une science multidisciplinaire moderne, la fabrication, par la nature et par l'homme, de matériaux de dimensions nanométriques et l'exposition aux particules de dimensions nanométriques ont toujours existé. Parmi les particules de dimensions nanométriques d'origine naturelle, certaines sont d'origine biologique — dont l'ADN avec un diamètre de l'ordre de 2,5 nm de même que plusieurs virus (10 à 60nm) et bactéries (30nm à 10µm) — alors que d'autres sont d'origine minérale ou environnementale — dont, par exemple, la fraction fine du sable de désert, la fumée d'huile, le smog, les fumées issues d'activités volcaniques ou de feux de forêt et certaines poussières atmosphériques. Au nombre de celles générées par l'activité humaine, nous pouvons mentionner à titre d'exemples les fumées diesel, les émissions de fourneaux industriels et les fumées de soudage qui contiennent des particules de dimensions nanométriques (**IRSST, 2010, Teague, 2004**).

Cependant, sous le cadre de cette étude, le terme *nanoparticules* (NP) sera utilisé pour décrire celles d'un diamètre de 01 à 100nm, c'est-à-dire de l'ordre du milliardième de mètre ou 10^{-9} m, synthétisées volontairement dans un objectif d'utilisation commerciale de l'une ou l'autre des propriétés uniques à ces dimensions.

Selon **Kohler et Fritzche (2004)**, la question du dimensionnement des NP est capitale car les propriétés des nanostructures sont radicalement différentes, voire uniques, telle que : force exceptionnelle, conductivité électrique programmable, propriétés optiques insoupçonnées, etc...

Les principes mêmes de la chimie et de la physique classique des matériaux solides doivent être remplacés par des approches quantiques fondées sur les probabilités que chaque atome, chaque molécule, puisse assumer un rôle déterminant et que les interactions entre eux aient un impact décisif sur le comportement de l'ensemble. Dans les faits, ce sont les dimensions moléculaires et atomiques individuelles et les interactions qui déterminent l'arrangement, la stabilité, la flexibilité et la fonction des nanostructures (**IRSST, 2010**).

Deux facteurs centraux semblent être responsables des changements de propriétés observés chez les NP :

- Une surface relative par unité de masse beaucoup plus importante : responsable des changements de réactivité qui peut s'accroître considérablement avec une diminution de la taille des NP.

- Une prédominance des effets quantiques induisant des changements de propriétés aux plans optiques (photoniques), électriques, électroniques, mécaniques, chimiques, biologiques, rhéologiques, mécaniques, structuraux ou magnétiques (IRSST, 2010).

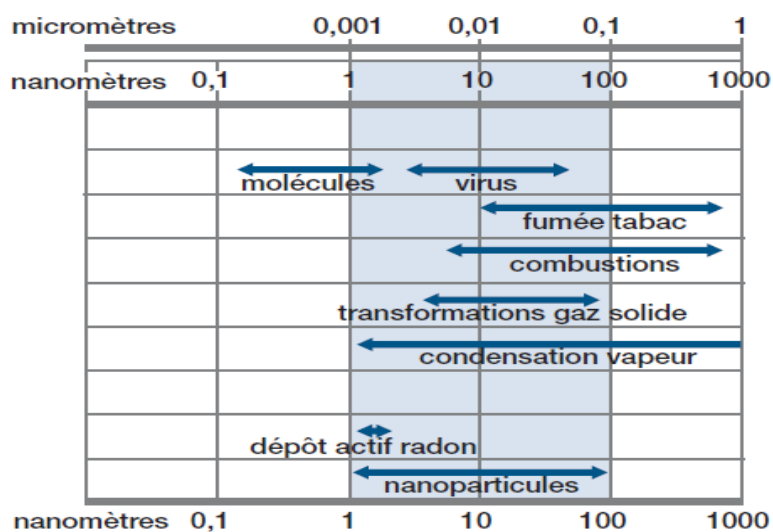


Figure 1 : distribution en taille de différents types de particules incluant les nanoparticules (IRSST, 2010).

I.2. Classification et propriétés des nanoparticules

I.2.1. Principales nanoparticules à base de carbone

II.2.1.1. Fullerènes

Les fullerènes sont des cages constituées d'atomes de carbone qui sont liés à trois autres atomes en hybridation sp^2 (Figure 1). La forme la plus étudiée, synthétisée pour la première fois en 1985 par Kroto *et al.*, est sphérique et contient 60 atomes de carbone (C_{60}) bien que des structures contenant 28 à 1500 atomes de carbone et pouvant atteindre 8,2nm de diamètre existent. Sano *et al.*, (2002) ont également rapporté la formation de fullerènes multicouches dont les dimensions peuvent s'étendre de 4 à 36nm (IRSST, 2010).

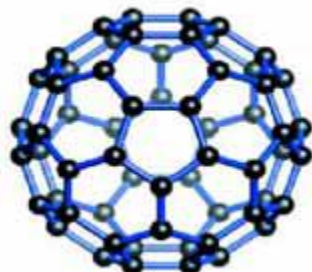


Figure 2 : Représentation schématique du fullerène C_{60} (Sano *et al.*, 2002)

II.2.1.2. Nanofeuillets de graphène

Le graphite est composé d'une série de couches superposées d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone dont chaque atome est lié à trois carbones voisins dans un réseau planaire. La séparation de ces couches en une monocouche, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, permet d'obtenir des feuillets de graphène (IRSST, 2010).

II.2.1.3. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) constituent une nouvelle forme cristalline du carbone. Enroulés dans un réseau hexagonal d'atomes de carbone constituant une nano-feuille de graphène, ces cylindres creux peuvent avoir des diamètres aussi petits que 0,7nm et atteindre plusieurs millimètres de longueur (IRSST, 2010, Hett, 2004).

II.2.1.4. Nano-fibres de carbone

Tout comme les NTC, les nano-fibres de carbone sont constituées de feuillets de graphène. Mais, contrairement aux nanotubes, ils ne s'enroulent pas en cylindre régulier. Ils forment plutôt une structure en forme de cône ou de tasse (IRSST, 2010).

II.2.1.5. Noir de carbone :

Le noir de carbone est constitué de matériel graphitique partiellement amorphe dont une fraction substantielle des particules élémentaires est de dimension nanométrique, généralement de 20 à 70nm. Ces particules, majoritairement sphériques, sont liées en agrégats qui interagissent fortement entre eux pour former des agglomérats pouvant atteindre 500nm. Ces derniers sont souvent commercialisés sous forme de pastilles ou de blocs et sont utilisés principalement comme pigments et agents de renforcement dans le caoutchouc, notamment pour les pneus (IRSST, 2010).

II.2.1.6. Nanomousses de carbone :

Les nano-mousses de carbone constituent un cinquième allotrope connu du carbone, après le graphite, le diamant, les NTC et les fullerènes. Dans la nano-mousse de carbone, des îlots d'atomes de carbone, typiquement de 6 à 9nm, sont interreliés au hasard pour former une structure solide tridimensionnelle légère et spongieuse pouvant agir comme semi-conducteur (IRSST, 2010, Health and Safety Executive, 2004).

I.2.2. Nanoparticules inorganiques :

I.2.2.1. Métaux :

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Leurs propriétés uniques permettent d'envisager une série d'applications, notamment comme marqueur optique pour le diagnostic médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'argent nanométrique, par exemple, est produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antimicrobiennes (IRSST, 2010 ; Icon 2008 ; Hansen 2009). Comme exemple de ceci, on cite le métal le plus utilisé dans les POA qui est le fer zéro valent (nZVI). Les particules nZVI nues ont généralement moins de 100 nm de

diamètre. Dans les solutions aqueuses, toutes les particules de nZVI réagissent avec de l'eau et de l'oxygène pour former une couche extérieure d'oxyde d'hydrure. En conséquence, les particules nZVI ont une structure noyau-coquille (Nurmi et al., 2005 ; Li et Zhang (2007) ; Sun et al. (2006) ; O'Carroll et al., 2012) (figure3). La couche d'oxyde mince et déformée permet le transfert d'électrons du métal :

- 1) directement à travers des défauts tels que des trous ou des trous d'épingle,
- 2) indirectement par l'intermédiaire de la bande de conduction d'oxyde, de l'impureté ou de la bande localisée,
- 3) du Fe²⁺ adsorbé ou structurel La capacité des particules à réduire les contaminants (Li et al., 2006).
- 4) La couche externe d'oxyde d'hydrure peut également agir comme un adsorbant efficace pour divers contaminants, y compris les métaux.

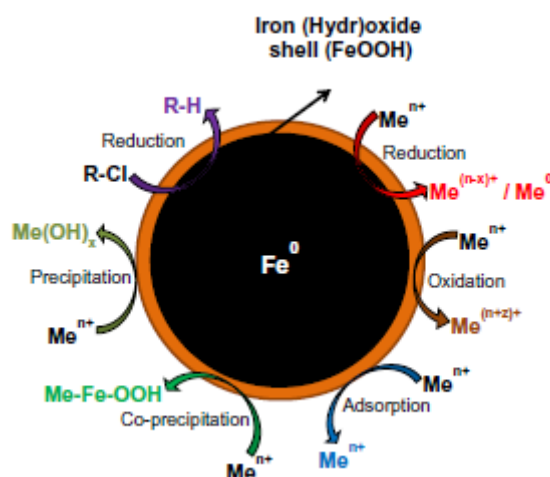


Figure 3 : Structure de noyau-coquille de nZVI représentant divers mécanismes pour l'élimination des métaux et des composés chlorés (Li et al. 2006)

I.2.2.2. Oxydes métalliques :

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc (IRSST, 2010, Icon 2008).

I.2.2.3. Points quantiques :

Les points quantiques sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique. Ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques (IRSST, 2010, Aitken et al., 2004).

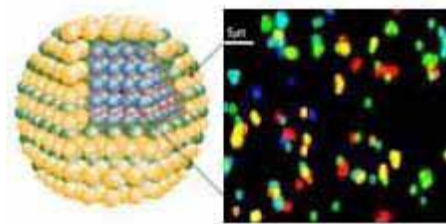


Figure 4 : Représentation schématisique et visuelle d'un point quantique (IRSST, 2010)

I.2.3. Nanoparticules organiques

I.2.3.1. Polymères organiques

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement (IRSST, 2010, Icon, 2008).

I.2.3.2. Nanoparticules d'inspiration biologique

Elles sont très diversifiées mais regroupent des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface comme les lipides, les peptides et les polysaccharides (IRSST, 2010).

I.3. Synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules sont synthétisées selon différentes approches : essentiellement par la méthode ascendante, (traduction littérale de l'anglais « bottom-up »), ou la méthode descendante (traduction littérale de l'anglais « top-down »). Par l'approche ascendante ou « bottom-up », les nanoparticules sont construites atome par atome ou molécule par molécule (hydrolyse ou condensation d'alkoxydes). Dans l'approche descendante ou « top-down », une grande structure est graduellement sous dimensionnée, jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques après application de sollicitations mécaniques sévères, de chocs violents et de fortes déformations (broyage). L'approche ascendante permettrait la production d'une plus grande diversité d'architectures et, souvent, un meilleur contrôle de l'état nanométrique (tailles et distribution granulométrique relativement mono disperse, positionnement des molécules, homogénéité des produits). Par opposition, l'un des avantages de la méthode descendante serait une capacité de production plus volumineuse mais un contrôle de l'état nanométrique plus délicat (Guitou, 2014).

Les procédés les plus courants sont brièvement décrits ci-après.

I.3.1. Méthodes physiques

I.3.1.1. Evaporation/condensation

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. La difficulté de cette technique est le contrôle absolu et homogène des particules à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules sont obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique. Ce procédé permet de produire de très grandes quantités de particules (**Guitou, 2014**).

I.3.1.2. Pyrolyse laser

La pyrolyse laser est une méthode simple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction entre un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie provoque une élévation rapide de température. Les réactifs « précurseurs » sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules, qui subissent ensuite une baisse rapide de température ou « effet de trempe » en sortie de flamme. Les poudres sont alors entraînées par un flux gazeux dans une zone de collecte. Dans la plupart des cas, cette collecte s'effectue sur poudre sèche.

Cette méthode possède de nombreux avantages : une grande pureté chimique des produits, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation (**Guitou, 2014**).

I.3.1.3. Méthode aérosol

Un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique donnée en suspension dans un milieu gazeux. La synthèse de nanoparticules peut être obtenue par oxydation dans des flammes à très haute température ou plasma thermique à partir de précurseurs gazeux ou liquides amenés sous forme d'aérosol.

La formation d'un aérosol ne nécessite pas un grand volume de liquide. La durée de réaction est très courte et permet l'obtention de particules pures avec un débit et un rendement intéressants.

Ce procédé permet notamment la production de plusieurs tonnes par an de dioxyde de titane, silice ou noir de carbone (**Guitou, 2014**).

I.3.2. Méthodes chimiques

I.3.2.1. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples, à une température comprise entre 20 et 150°C. La synthèse est effectuée à partir d'alcoolates de formule M(OR)_n où M est un métal ou le silicium et R un groupement

organique alkyle C_nH_{2n+1} . Cette réaction s'effectue en deux temps. Premièrement, il y a hydrolyse du précurseur et départ d'un groupement alkyle. Cette étape peut être catalysée par la modification du pH dans le milieu réactionnel. La dispersion est appelée le « sol ». Dans un deuxième temps, il se produit une polymérisation inorganique qui aboutit à la formation du « gel ». Le « gel » est ensuite séché afin d'éliminer la phase aqueuse à l'aide d'un four par exemple.

L'intérêt de ce procédé est l'existence de précurseurs pour un grand nombre de métaux et non métaux. Ils sont soit liquides soit solides, et pour la plupart, solubles dans des solvants usuels aqueux ou organiques. Cette méthode permet un bon contrôle de la morphologie des nanoparticules obtenues et la production de matériaux de plus grande homogénéité et pureté à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. En revanche, un des inconvénients demeure le coût des précurseurs (Guitou, 2014).

I.3.2.2. Production de liposomes

La façon la plus classique de préparer des liposomes est celle dite de l'hydratation d'un film lipidique. Ce film est souvent obtenu par évaporation d'un solvant organique dans lequel les lipides sont dissous. L'hydratation de ce film conduit alors à la séparation de fragments de bicouches lipidiques. L'utilisation de phospholipides naturels permet de créer des systèmes qui miment les membranes biologiques (Guitou, 2014).

I.3.2.3. Méthodes solvo-thermale et hydro-thermale

La méthode solvo-thermale permet de produire un grand nombre de matériaux : métaux, céramiques, semi-conducteurs et polymères. Ce procédé consiste à employer un solvant sous haute pression (entre 1 atm et 10 000 atm) et à une température comprise entre 100 et 1000°C au sein d'un autoclave. Cependant, le principal inconvénient d'un tel dispositif fermé est l'inertie thermique du réacteur qui doit résister à l'effet conjugué de la température et de la pression, et aux variations de températures qui en résultent dans le milieu réactionnel. Ces limitations peuvent être supprimées en utilisant un dispositif en continu.

Un large choix de solvants possédant une température d'ébullition élevée peut être utilisée.

Cette méthode solvo-thermale garantit un meilleur contrôle de la taille, de la forme et une meilleure qualité de fabrication des cristaux. Lorsque le solvant utilisé est l'eau, on parle de méthode hydrothermale. La température est alors moins élevée.

Les nanoparticules sont généralement très bien cristallisées et ne nécessitent aucun traitement thermique supplémentaire après récupération (Guitou, 2014).

I.4. Différentes utilisations des nanoparticules :

Le tableau 1 donne quelques exemples de propriétés et certaines applications de NP spécifiques.

Tableau 1 : Représentation de quelques propriétés et applications des nanoparticules.

Nanoparticules	Nouvelles propriétés	Applications
C60 fullerènes	Haute affinité électronique	catalyseurs, pyrolyse, lubrifiants, cellules solaires, membranes électrolytiques, membranes échangeuses d'ions, entreposage oxygène et méthane, vecteurs de médicaments
TiO2	Propriétés optiques anti-UV et transparent au visible, effet photocatalytique	Cellules solaires, crèmes solaires anti-UV, peinture anti-UV, traitement environnemental (POA), traitement transparent de surface de bois, matériel autonettoyant, agent antimicrobien
Oxydes métalliques (Zn, Fe, Ce, Zr)	Surface importante, propriétés optiques	Céramiques, recouvrement anti-égratignures pour les lentilles, certains cosmétiques et écrans solaires, réactifs dans les procédés d'oxydation avancée
Points quantiques	Propriétés colorimétriques et électroniques peuvent être ajustées avec précision	Colorants, nanoélectronique et ordinateur quantique, imagerie médicale, thérapie médicale, cellules solaires, catalyseurs
NTC et nanotubes inorganiques (Ex. disulfure de molybdène)	Bon conducteur électrique Grande force mécanique	Ordinateur quantique, matériaux ultra forts, dissipateur d'électricité statique, emmagasinage de l'hydrogène, senseurs chimiques, blindage électromagnétique, composites polymères renforcés, câbles super forts, textiles, pièces extrêmement légères pour véhicules terrestres, aériens et spatiaux.



Partie 2 : Procédés d'Oxydation Avancés



II.1. Généralités sur les Procédés d'Oxydation Avancés

Les procédés d'oxydation avancée (POA) impliquent la formation «in situ» de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$ en particulier), en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau (**Glaze et al., 1987**). L'oxydation des polluants les transforme de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et composés minéraux, ou au moins conduit à des produits intermédiaires le plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques). Ces nouvelles technologies, qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiées de «traitements du 21e siècle» (**Goi, 2005**).

Le radical $\text{OH}\cdot$ a un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V) et attaque la majorité des molécules organiques. Il est plus puissant que les agents chimiques traditionnels (exception faite de l'ion fluorure) et se caractérise par une faible sélectivité. Cependant, certaines molécules organiques simples comme les acides acétique, maléique et oxalique, l'acétone, le chloroforme et le tétrachloroéthane sont difficilement attaquées par ce radical (**Goi, 2005**).

La variété des POA vient du fait qu'il existe différentes façons de produire des radicaux hydroxyles. Ils peuvent être choisis et utilisés en fonction des besoins spécifiques de chaque eau résiduelle. Les POA se distinguent selon le type d'oxydant éventuellement utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène par exemple), la présence ou non de catalyseur (homogène comme l'ion fer (II) ou hétérogène comme le dioxyde de titane) et l'utilisation ou non d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique ...). Parmi les POA simples, on peut citer notamment l'ozonation (éventuellement en milieu alcalin), l'oxydation par H_2O_2 , les ultrasons haute fréquence, la photolyse et l'oxydation électrochimique. Vient ensuite toute une variété de combinaisons, parmi les plus connues : couplage UV/ H_2O_2 , oxydations (de type) Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) ou photo-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ou UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$), ozonation catalytique ($\text{O}_3/\text{catalyseur solide}$), photocatalyse (UV/ TiO_2 le plus souvent).

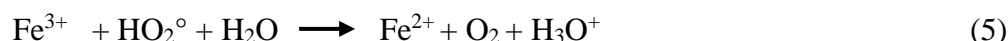
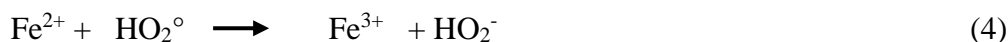
II.2. Classification des Procédés d'Oxydation Avancés

II.2.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

II.2.1.1. Réactif de Fenton : couplage ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

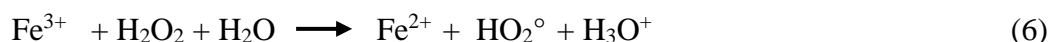
Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Selon **Lin et Lo (1997)**, le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (OH° , HO_2° , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent être présents dans le système, sous forme libre ou le plus souvent complexée (**Zaviska, 2009**).

La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par **Haber et Weiss (1934)**. La réaction est du type radicalaire :

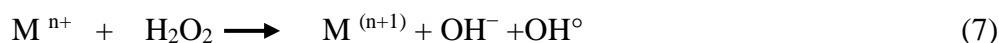


Deng et Englehardt (2006) rapportent que pour de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et en milieu suffisamment acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation (1) et de terminaison (3) sont prédominantes. L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise, par contre, la réaction de propagation (2) et la formation de radical hydroperoxyde HO_2° capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition (**Zaviska, 2009**).

La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



Selon **Colobert et al. (1962)**, plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène :



Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al (**Zaviska, 2009**).

Oturan et Pinson (1992) rapportent une nouvelle application du réactif de Fenton qui consiste à générer *in situ* le H_2O_2 par voie électrochimique. Le fer ferreux est alors initialement injecté dans le système avec la possibilité de le régénérer électro-chimiquement par réduction du fer ferrique à la cathode. Dans ce procédé, les quantités de sels de fer sont considérablement réduites.

Cependant, **Moreno et al., (2004)** présentent une autre méthode qui consiste à produire *in situ* et par voie électrolytique les réactifs (Fe^{2+} et H_2O_2), de sorte que le procédé ne requiert aucun ajout de produits supplémentaires. Le peroxyde d'hydrogène est produit par réduction cathodique de l'oxygène, alors que les ions ferreux sont produits en solution par dissolution anodique d'une électrode de fer.

II.2.1.2. Procédé de peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles selon la réaction suivante :

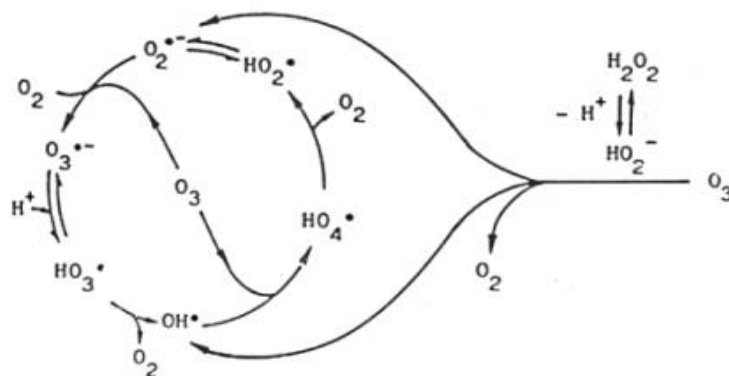


Figure 5 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (Doré, 1989).

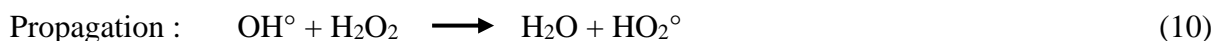
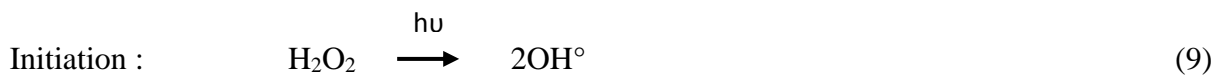
Hernandez *et al.*, (2002) rapportent que ce système peut être affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation seule, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la sensibilité à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluant et les réactions parasites consommant les OH° (défaut commun à tous les POA) (Zaviska, 2009).

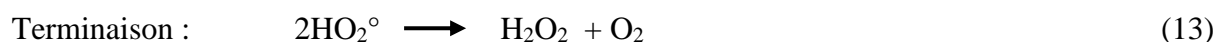
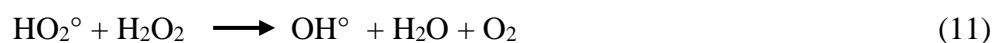
Galey et Paslawski (1993) décrivent les conditions de mise en œuvre de ce système pour l'élimination des pesticides (atrazine, simazine, et terbutryne), des phényl-urées et des organochlorés (lindane et endosulfan). Les essais ont été effectués dans des usines pilotes fonctionnant avec des débits allant jusqu'à $10\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. Des taux d'ozonation variant entre $3,5$ et $4,5\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ont été appliqués, alors qu'un ratio de $0,4$ de H_2O_2/O_3 ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) était imposé au cours du traitement. Les triazines (atrazine, simazine et terbutryne) étaient éliminées à plus de 80% . De même, les phényl-urées étaient très réactives à l'ozone seul ou couplée à H_2O_2 (plus de 90% d'élimination). En revanche, les organochlorés (lindane et endosulfan) étaient mal éliminés en présence de H_2O_2 (environ 30% d'élimination) (Zaviska, 2009).

II.2.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène

II.2.2.1. Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2/UV)

Selon Crissot, (1996), la photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300nm , provoque une coupure homolytique de la liaison $O - O$ de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Zaviska, 2009) :



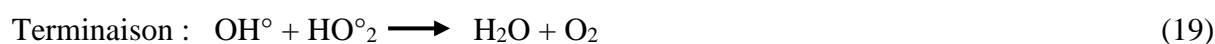
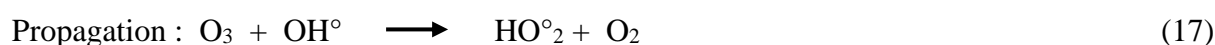
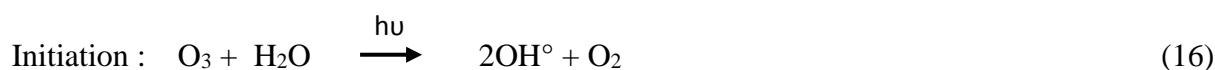


La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs (**Crissot, 1996**) dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde.

Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines (**Eckenfelder et al., 1992**), pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. (**Doré, 1989**). Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne (**Zaviska, 2009**).

II.2.2.2. Couplage ozone/ultraviolet (O₃/UV)

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm (**Craeynest et al., 2004**). Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens (**Zaviska, 2009**).



Ce type de couplage a été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV). **Bhowmick et Semmens (1994)** ont étudié la performance du couplage O₃/UV pour l'oxydation de plusieurs (COCV) (CHCl₃, TCE, 1, 1,2-TCA). Ils constatèrent que l'ozonation directe contribuait à l'oxydation des CHCl₃, alors que la réaction par les radicaux hydroxyles (OH[°]) contribuait à l'oxydation de CHCl₃, 1, 1,2-TCA et, dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE (**Zaviska, 2009**). Par ailleurs, **Striebig et al. (1996)** ont étudié également le couplage UV/O₃ à l'aide d'un réacteur pilote hybride comportant un système de contrôle de la pollution de l'air. Ils observèrent une dégradation significative de

TCE, alors que très peu ou aucun effet n'avait été observé sur les composés non chlorés organiques volatils (Zaviska, 2009).

II.2.2.3. Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire des radicaux hydroxyles. Le procédé photo Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺. Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (*cf.*, système H₂O₂/UV) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



D'après Sun et Pignatello, (1993), le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques (Zaviska, 2009).

II.2.3. Procédés photocatalytiques en phase hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO₂), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la **figure 4**.

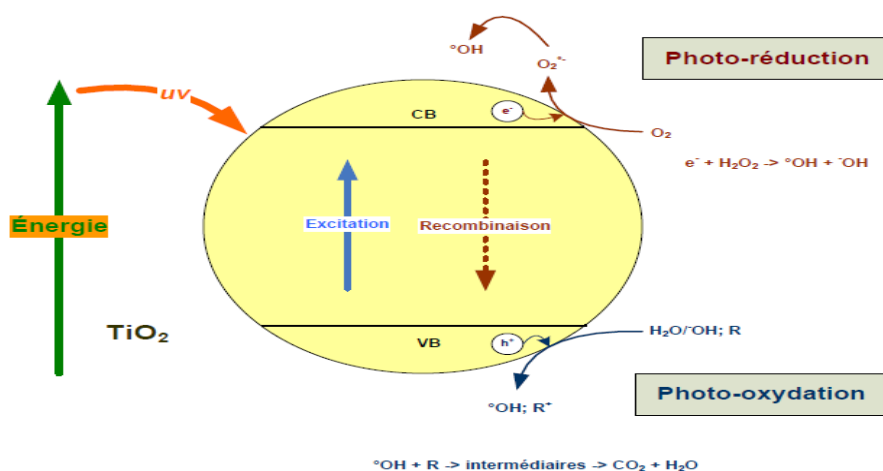


Figure 6 : Photo-excitation d'un semi-conducteur (Zaviska, 2009).

Ces paires électron-trou peuvent se recombinaison pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique. Suite à l'irradiation du semi-conducteur, les photo-trous formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface de TiO_2 (Ti^{4+}OH) pour former des radicaux hydroxyles ($\text{Ti}^{4+}\text{OH}^{\cdot}$) (Zaviska, 2009).

L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles (Mills et Le Hunte, 1997). Dans le cas d'un effluent fortement chargé en matière organique (ex : $\text{DCO} > 800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), l'absorption trop importante de l'intensité de la radiation rend la technique inadaptée, sauf pour un traitement final (Zaviska, 2009).

II.2.4. Procédés d'oxydation sonochimique

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (HO^\cdot , HO_2^\cdot et O^\cdot) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène (Lorimer et Mason 1987 ; Riez *et al.*, 1985; Trabelsi *et al.*, 1996). Aussi, ils peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau et s'appliquer à l'éradication des pathogènes et à l'élimination des composés responsables des odeurs malodorantes présents dans les boues d'épuration (Naffrechoux *et al.*, 2003) (Zaviska, 2009).

Berlan *et al.* (1994) ont efficacement éliminé le phénol à la fréquence de 541 kHz en formant des composés intermédiaires (hydroquinone et catéchol) puis en attaquant ceux-ci jusqu'à minéralisation complète. De même, Petrier *et al.* (1999) ont eu la même approche avec le 4-chlorophénol à 500 kHz conduisant à la formation de sous-produits caractéristiques de l'oxydation par les radicaux libre OH^\cdot (ex : le 4-chlorocatéchol), suivie d'une dégradation finale (CO , CO_2 et HCOOH) (Zaviska, 2009).

II.2.5. Procédés d'oxydation électrochimique :

L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques.

L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte (**Zaviska, 2009**).

II.2.5.1. Oxydation anodique directe :

Comninellis, (1992) rapportent que l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables, par exemple, à l'anode les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures en cyanates, les sulfures en sulfates, etc. De plus, **Pillaud, (1987)** montre que les molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou le chrome (III), peuvent être oxydées par voie électrochimique directe (**Zaviska, 2009**).

Plusieurs auteurs (**Bockris et al., 1990; Comninellis, 1992**) ont étudié les mécanismes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Par exemple, l'oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes :

1^{ère} étape : Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M :



2^{ème} étape : Oxydation de produits organiques R par les radicaux OH° :



Où (M) représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) le produit organique oxydé. Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries (**Zaviska,, 2009**).

II.2.5.2. Oxydation anodique indirecte :

L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) ou par réduction de l'oxygène dissout, ce qui permet de générer des oxydants bactéricides tels que HClO, HBrO, IOH, I₃⁻ ou H₂O₂ (**Zaviska,, 2009, Canizares et al., 2002, 2005**).



Feng et al. (2003) ont développé un système de traitement électrochimique à l'échelle pilote pour le traitement d'eaux usées résiduaires en combinant à la fois l'électrooxydation et l'électrocoagulation. La chaîne de traitement était constituée d'une cellule d'électrooxydation comprenant une anode catalytique en Ti/RuO₂-TiO₂ et une cathode en acier inoxydable. Ce procédé permettait d'enregistrer un abattement de la DCO de 86,3 % dans le cas d'effluents domestiques et de 92,4 % pour les eaux contenant des algues (**Zaviska,, 2009**).



Partie 3 : Utilisation des Nanoparticules dans les POA



III.1. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les chercheurs ont essayé une nouvelle approche pour le traitement des eaux usées à l'aide de procédés d'oxydation avancés utilisant des nanoparticules comme adsorbants et catalyseurs efficaces au lieu de particules de taille de micromètres. En plus de la contamination de l'eau, le sol et le sous-sol peut également être contaminé, nécessitant ainsi un processus de remédiation efficace. La remédiation des sols est l'un des plus grands défis pour les techniciens et les chercheurs. Des études appliquant des processus d'oxydation avancés se sont révélées efficaces dans le traitement et la récupération du sol, principalement parce qu'ils sont plus rapides que les processus biologiques et sont capables de dégrader les matières récalcitrantes toxiques. Cependant, peu d'articles se trouvent liés à l'application de nanoparticules dans les procédés d'oxydation avancée (POA) pour le traitement des sols et des sous-sols.

Des recherches importantes ont été effectuées dans le domaine de la purification des eaux et la remédiation des sols à l'aide de nanomatériaux et il a été conclu que les nanomatériaux sont en mesure d'éliminer efficacement les polluants et les germes. En effet, les nanomatériaux tels que les nanoparticules, nanomembrane et nanopoudre ont été utilisés avec succès pour la détection et l'élimination de divers produits chimiques et substances biologiques, y compris les métaux lourds, les matières organiques, les microorganismes etc...

Dans cette partie, on va aborder quelques travaux réalisés pour le traitement des eaux et des sols en utilisant les nanoparticules dans les procédés d'oxydation avancée.

III.2. Application des nanoparticules dans les POA

III.1.1. Application dans le traitement des eaux

III.1.1.1. Procédés Fenton

- **Fenton modifié**

Yehia et al., (2015) ont réalisé une dégradation réussie du phénol moyennant un couplage du fer zéro valent (nZVI), de H_2O_2 et d'une irradiation par ultrasons de 20 kHz. Le Fe^0 (Nano sized Zero Valent Iron) est synthétisé par la réduction du $FeCl_3$ avec le $NaBH_4$, il a été utilisé avec une concentration de 1g/L ; la concentration du peroxyde d'hydrogène est de 30mM et le temps de traitement est de 60 min. Les résultats ont montré que le taux de dégradation augmentait en augmentant la concentration d' H_2O_2 et le temps d'irradiation mais diminuait avec l'augmentation de la valeur de pH initiale (3 à 11).

Ces résultats indiquent clairement que la dégradation du phénol est intensifiée en présence de nZVI (33.6nm) et de H_2O_2 , ce qui peut être attribué à une production améliorée de radicaux OH° dans le système. Le taux de dégradation en présence de nZVI était plus rapide que dans son absence, il est de 75%. Ainsi, une sélection appropriée de conditions de fonctionnement conduira à une technologie économique et hautement efficace avec des applications

commerciales à grande échelle pour la dégradation des polluants organiques dans les effluents aqueux.

Petala et al. (2013) rapportent que le fer nanométrique zéro valent (nZVI) a été utilisé pour l'élimination du chrome pentavalent Cr (VI) des solutions aqueuses. Il a été synthétisé en imprégnant la matrice de silice méso-poreuse (MCM-41) avec du chlorure ferrique, suivi d'une réduction chimique avec NaHB_4 . Les études cinétiques ont démontré une élimination rapide des ions Cr (VI) des solutions aqueuses en présence de ces particules nZVI stabilisées sur MCM-41 et une capacité de réduction considérablement augmentée par unité de masse par rapport à celle du nZVI non supporté. Les résultats indiquent également une efficacité de réduction hautement dépendante du pH du matériau, alors que leur cinétique a été décrite par un modèle cinétique pseudo-premier ordre.

Arslan-Alaton et al. (2017) ont étudié l'efficacité de l'activation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (HP) et du peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (PS) avec les nanoparticules d'aluminium zéro valent (ZVAI, 1 g / L) pour le traitement de l'Iopamidol micropolluant (IOPA : $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_8 \approx 777$ g/mol) à pH 3. La dégradation de l'IOPA (2,6 μM) a été suivie dans différentes matrices d'eau (eau distillée, eau du robinet, eau de surface brute et effluents d'eaux usées tertiaires). Les deux oxydants pourraient être activés avec ZVAI, ce qui entraîne une augmentation spectaculaire de la dégradation de l'IOPA due à la formation de radicaux hydroxylés et sulfate accélérés. Le traitement ZVA/PS (0,5 mM) était plus efficace que l'oxydation ZVAI/HP (0,25 mM), ce qui a entraîné un retrait d'IOPA à 95% après 120 min. Les IOPA et les abaissements de carbone organique dissous (DOC) ont été inhibés lorsque l'IOPA a été traité dans de l'eau réelle et des eaux usées. Après 120 minutes de traitement, les prélèvements d'IOPA ont diminué de 95% (PS/ZVAI) et 41% (HP/ZVA) dans l'eau distillé et de 29% (PS / ZVAI) et 13% (HP/ZVAI) dans les eaux de surface. L'IOPA n'a pas pu être supprimé avec le procédé PS / ZVAI dans les eaux usées traitées, bien que l'élimination du DOC soit encore substantielle (28%). Pour la combinaison HP / ZVAI, une élimination de 24% de DOC et de 20% de l'IOPA a été atteint après 120 minutes dans le même échantillon d'eaux usées. Des modifications de la toxicité aiguë ont été suivies lors du traitement PS/ZVAI de l'IOPA dans les eaux distillées et superficielles.

De plus, **Olmez-Hanci et al. (2016)** ont étudié l'activation de nanoparticules de persulfate (PS) avec des nanoparticules d'Aluminium zéro valent (ZVAI) pour le traitement de 2 mg / L d'éthoxylate d'octylphénol aqueux (OPEO), d'iopamidol (IOPA), de ciprofloxacine (CIP) et de bisphénol A (BPA) à une concentration de ZVAI de 1 g / L et un pH de 3 pendant 120 min. Afin d'étudier l'effet des constituants d'eau, les micropolluants sélectionnés (MP) ont été traités dans de l'eau de surface réelle (RSW) et de l'eau distillée (DW). Deux tests de toxicité aiguë standard ont été effectués sur *Vibrio fischeri* et *Pseudokirchneriella subcapitata* ainsi que le test de génotoxité UMU-Chromo ont été effectués pour évaluer les effets écotoxicologiques des MP sélectionnés et leurs produits de dégradation dans DW et RSW. Le PS pourrait être activé avec ZVAI, entraînant une amélioration spectaculaire de la dégradation des MP en raison de l'amélioration de la génération des radicaux sulfate ($\text{SO}_4 \bullet^-$). OPEO et CIP ont été complètement dégradés après

90 et 120 min de traitement avec ZVAI / PS dans DW alors que 94% d'IOPA et 98% d'absorptions de BPA ont été réalisés après 120 min. Les taux de dégradation des MP ont été considérablement retardés dans l'échantillon de RSW en raison de la présence de concurrents organiques et inorganiques pour SO_4^- . Les efficacités d'élimination OPEO, IOPA, CIP et BPA correspondantes ont été respectivement de 59%, 29%, 73% et 46%. Les tests de toxicité aiguë de *Vibrio fischeri* et *Pseudokirchneriella subcapitata* ont montré une tendance fluctuante tout au long du traitement ZVAI / PS en fonction de la sensibilité de l'organisme d'essai et de la matrice d'eau naturelle. Le traitement par ZVAI / PS de l'OPEO, de l'IOPA et du BPA dans DW n'a pas entraîné de produits de dégradation cytotoxique et génotoxique, alors que l'oxydation du CIP s'est terminée par des produits de dégradation ayant des effets génotoxiques après 120 minutes de traitement par ZVAI / PS.

III.1.1.2. Procédés photo-catalytiques

L'utilisation possible de la lumière visible / lumière du soleil pour incider la réaction photocatalytique a récemment attiré l'attention en raison de l'utilisation de l'énergie UV est plus coûteux et dangereux. Cependant, nous avons discuté brièvement des articles sur lesquels sont rapportés les nanomatériaux induits par UV / Visible en tant que photocatalyseurs.

Ao et al. (2007) ont étudié la décoloration du colorant bleu anthraquinonique bleu 80 en utilisant du film mince TiO_2 sol-gel en présence d'un procédé d'oxydation photocatalytique. Les résultats obtenus ont expliqué que la formation de films minces TiO_2 à une calcination à basse température montre une décoloration efficace dans la région UV. Lorsque, comme le film mince TiO_2 modifié par l'implantation d'ions Cr, montre que l'absorption de la lumière a été supprimée des UV à la plage visible. Le film mince TiO_2 modifié par Cr ion a été utilisé comme photocatalyseur solaire pour la décoloration du colorant pour le traitement des effluents textiles.

Zhu et al. (2009) ont signalé que le catalyseur composite réticulé de chitosane / nano-CdS a été utilisé pour décolorer le colorant rouge Congo (CR) comme polluant modèle sous irradiation de lumière visible. L'effet du chargement du catalyseur, de la concentration initiale de colorant et du pH de la solution et de la cinétique de la réaction a été étudié.

Shukla et al. (2010) a étudié la dégradation du composé phénolique en présence d'une solution aqueuse en utilisant les nanoparticules de TiO_2 , ZnO en tant que photocatalyseur et persulfate en tant qu'agent producteur de radicaux supplémentaires en présence de lumière UV-Vis. On a observé que le ZnO a montré une dégradation photocatalytique plus élevée du phénol que le TiO_2 en présence de lumière solaire simulée.

Lu et al. (2010) a étudié la dégradation du colorant azoïque dans des solutions aqueuses en utilisant des nanoparticules TiO_2 commerciales comme photocatalyseur immobilisé sur la paroi interne des réacteurs en verre montés avec une lumière UV 8 W. Dans cette étude, la lumière UV a été éclairée pendant 4 h pour la dégradation du colorant azoïque.

Gao et al. (2011) ont préparé un nouveau photocatalyseur composite, c'est-à-dire Er^{3+} : YAlO_3 / Fe-dopé TiO_2 - ZnO composé à l'aide de ultrasons assistés et l'ébullition liquide méthode. Il a été rapporté qu'avec une addition d'agent de luminescence tel qu' Er^{3+} : YAlO_3 peut transformer la lumière visible présente dans les rayonnements solaires en lumière UV qui constituent l'exigence d'énergie pour le processus de déformation photocatalytique à l'aide du photocatalyseur composite TiO_2 - ZnO . Par conséquent, il a été rapporté en outre que le photocatalyseur composite TiO_2 - ZnO Er^{3+} : YAlO_3 / Fe-dopé est trouvé supérieur à la dégradation du colorant candidat par rapport au photocatalyseur TiO_2 - ZnO dopé à Fe.

Booshehri et al. (2014) ont étudié la désinfection d'*Escherichia coli* sous la lumière visible ($\lambda > 420$ nm) et les composites Ag / BiVO_4 . Une nanoparticule d'argent imprégnée avec le BiVO_4 a montrée l'activité photocatalytique améliorée et la désinfection totale des cellules d'*Escherichia coli* sur 3 h d'étude.

Muruganandham et al. (2006) ont évalué la performance du photocatalyseur TiO_2 -P25 (**Degussa**) de particules de 30 nm sous irradiation lumineuse UV-A (365 nm) pour la dégradation du Réactif Orange 4 (RO4). Le colorant RO4 a été entièrement décoloré et dégradé dans la période de 80 min et 180 min respectivement sous les conditions optimales.

Dai et al. (2008) ont étudié la photodégradation du méthyle orange en solution aqueuse par des nanoparticules de titane mésostructurées en présence d'une irradiation UV. On rapporte que 98% de MO est dégradé avec l'utilisation d'une suspension de catalyseur de Titane mésostructurée de 1,0 g / L (pH 2,0) après une irradiation de 45 minutes.

Marathe et Shrivastava (2013) ont étudié l'élimination des colorants dans les effluents de l'industrie du textile en utilisant du photocatalyseur à semi-conducteur nanométrique TiO_2 . Une étude de la photo-dégradation est réalisée sur du bleu de méthylène. Les nanoparticules de TiO_2 ont été synthétisées via voie sol-gel à partir des précurseurs TiCl_4 et éthanol. L'effet de la dose de catalyseur sur la cinétique de dégradation du colorant bleu de méthylène a été étudié en utilisant différentes doses de TiO_2 de taille nanométrique variant de 0,5 g à 3 g. Le pourcentage de dégradation augmente avec l'augmentation de la quantité de photocatalyseur. Les résultats de la mesure du pH montrent que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de ce dernier (3 à 9). L'effet du pH peut être dû à l'augmentation de la concentration d'ions hydroxyde. L'effet du temps de contact sur le pourcentage d'élimination a été étudié en utilisant 60 ml de solution de colorant et 0,5 g de catalyseur au TiO_2 dans un intervalle de temps de 20 minutes. Au début, l'élimination a été plus rapide, puis elle se voit diminuer avec le temps. Les résultats ont montré que le pourcentage d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. L'élimination du colorant était plus rapide dans les milieux basiques.

III.1.2. Application dans le traitement des boues et du sol

III.1.2.1. Procédés Fenton

- Fenton modifié

Mikhailov et al. (2016), ont étudié la lixiviation à l'acide sulfurique assistée par ultrasons et combinée à un procédé de type Fenton-like, en utilisant le fer nanométrique zéro valent (nZVI) pour améliorer la lixiviation du zinc à partir des boues du haut fourneau (BFS). La lixiviation du fer (Fe) et du zinc (Zn) provenant des boues a été étudiée en utilisant un rapport eau / BFS de Milli-Q de 10 et en variant la concentration du peroxyde d'hydrogène, d'acide sulfurique, de température, d'énergie d'entrée de l'irradiation ultrasonore et de la présence ou l'absence de nZVI en tant que réactif de Fenton. Les résultats ont montré qu'avec 1 g / l d'addition de nZVI et 0,05 M de peroxyde d'hydrogène, le taux cinétique de lixiviation au Zn augmentait avec un taux de dissolution maximum de 80,2% après 5 minutes de traitement. En absence de nZVI, le degré maximal de dissolution de Zn était de 99,2%, après 15 minutes de traitement avec 0,1 M de peroxyde d'hydrogène. Le taux de lixiviation du zinc à différentes concentrations du peroxyde d'hydrogène est accéléré en présence de nZVI bien qu'une réduction de l'efficacité ait été observée. La perte de Fe ne dépassait pas 3%. Sur la base de ces résultats, la voie possible pour le recyclage BFS a été proposée (la bouillie BFS mélangée avec de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène est recyclée sous irradiation par ultrasons puis séparée).

El-Temsah et Joner (2013), ont étudié l'utilisation du fer nanométrique zéro valent (nZVI) pour la remédiation in situ des sols contaminés et des eaux souterraines. Cependant, on sait peu de choses sur ses effets sur les organismes dans les sols et les écosystèmes aquatiques. Dans cette étude, l'effet de nZVI sur la dégradation du DDT et ses effets écotoxicologiques sur la *collembola* (*Folsomia candida*) et les *ostracodes* (*Heterocypris incongruens*) ont été étudiés. Deux sols ont été utilisés dans des expériences d'incubation en suspension pendant 7 et 30 jours. Un sol sablonneux (20 mg de DDT kg⁻¹) et un sol pollué au DDT (> 50 ans) (24 mg de DDT kg⁻¹). Ceux-ci ont été incubés avec 1 ou 10 g de nZVI kg⁻¹, et la toxicité résiduelle dans le sol et la phase aqueuse testée en utilisant des tests écotoxicologiques avec des *collemboles* ou des *ostracodes*. En général, l'addition de la concentration de nZVI au sol a entraîné une dégradation d'environ 50% du DDT dans le sol sablonneux à la fin des 7 et 30 jours d'incubation, alors que la dégradation du DDT était moins élevée dans le sol pollué DDT (24%). Des effets négatifs graves de nZVI ont été observés sur les deux organismes d'essai après 7 jours d'incubation, mais une incubation prolongée a conduit à une oxydation de nZVI qui a réduit ses effets toxiques sur les organismes testés. D'autre part, le DDT a eu des effets négatifs importants sur la reproduction *collembolienne* et le développement des *ostracodes*. Ils ont conclu que 1 g de nZVI kg⁻¹ était efficace pour une dégradation significative du DDT dans les sols sablonneux, alors qu'une concentration plus élevée était nécessaire pour traiter les polluants âgés dans le sol. Les effets néfastes du nZVI sur les organismes testés semblent temporaires et réduits après l'oxydation.

Machado et al. (2013) rapportent l'utilisation des nanoparticules de fer à zéro-valence (nZVI) dans l'assainissement environnemental. Leur surface élevée associée à leur haute réactivité en fait un excellent agent capable de transformer / dégrader les contaminants dans les sols et les eaux. Ces chercheurs décrivent l'étude de l'application des nZVI dans la remédiation des sols contaminés par un anti-inflammatoire commun, l'ibuprofène. Le nZVI a été produit en utilisant des extraits de marc de raisin, de thé noir et de feuilles de vigne. Ils ont étudié l'efficacité de l'utilisation des nZVI pour la dégradation de l'ibuprofène dans les solutions aqueuses et dans un sol sablonneux. Les nZVI produits avaient des tailles nanométriques et ont pu dégrader l'ibuprofène (54 à 66% de la quantité initiale) dans des solutions aqueuses. Une efficacité d'assainissement similaire a été obtenue dans les sols sablonneux. Dans ce cas, l'assainissement pourrait être amélioré (atteignant des efficacités de dégradation supérieures à 95%) grâce à la complémentarité du procédé avec une réaction catalysée par nZVI Fenton. Ces résultats indiquent que cette technologie d'assainissement représente une bonne alternative aux technologies traditionnelles et plus agressives.

La réactivité des particules de fer à l'échelle nanométrique peut être considérablement améliorée en déposant une petite quantité (moins de 0,1 pour cent) d'un métal noble (palladium, platine, nickel, argent, etc.) à la surface du fer, ce qui crée des particules bimétalliques à l'échelle nanométrique (**USEPA, 2008 ; Sean M. Cook, 2009**).

Tee (2006), en utilisant $\text{Fe}^\circ/\text{Ni}$ et $\text{Fe}^\circ/\text{Pd}$ (BNP), a observé une constante de taux de dégradation de TCE qui était deux ordres de grandeur supérieure au fer en vrac et nZVI, ce qui indique que les nanoparticules bimétalliques sont plus efficaces pour dégrader le TCE par rapport aux nanoparticules monométalliques du fer (**Sean M. Cook, 2009**).

Les travaux réalisés par **Liu et Zhao (2007)** et **Xu et Zhao (2007)** ont révélé le potentiel d'utiliser des nanoparticules de fer zéro valent nZVI et de phosphate comme amendements du sol, d'immobiliser de manière réductrice le chrome pentavalent Cr (VI) et de réduire la bioaccumulation du cuivre Cu dans les sols (**Cundy et al., 2008**). La station navale d'ingénierie de l'air (NAES) à Lakehurst, NJ, a mené une série d'applications bimétalliques à l'échelle nanométrique (BNP) de 2001 à 2003 pour traiter les eaux souterraines contenant des solvants chlorés. Sur la base de résultats réussis, une application à grande échelle a été achevée en 2003 pour traiter deux zones sources de contaminants dans l'établissement. Les panaches se composent principalement du tétrachloréthane TCE, des produits de dégradation tels que le cis-dichloroéthylène (cis-DCE) et le chlorure de vinyle. Dans l'ensemble, les concentrations de TCE et de DCE ont diminué en moyenne de 79 et 83%, respectivement, et la concentration totale en composés organiques volatils (COV) a diminué de 74% (**Sean M. Cook, 2009**).



Conclusion



Conclusion générale

L'utilisation des nanoparticules dans les POAs, est une technique très intéressante en plusieurs points. Elle améliore considérablement les performances des POAs classiques. Cependant, cette technologie a des limites qui se relient, plus au moins, à la nature et la structure des nanoparticules, les conditions opératoires, les interactions avec le milieu, etc. et bien entendu, cela jouera sur la disponibilité et la réactivité de ces nanoparticules. Par exemple, la réaction de nZVI avec un certain nombre de constituants naturels de l'eau souterraine entraîne une diminution des équivalents réducteurs disponibles pour la réaction avec les contaminants cibles. Ces problèmes représentent le plus grand défi pour la technologie nZVI, ce qui entraîne une livraison inefficace des particules de nZVI aux contaminants et réduit l'efficacité de nZVI. D'autre part, le coût élevé associé à la synthèse des nanomètres pour les applications sur terrain. Ce coût continue de diminuer à mesure que de nouvelles sources de matières premières nanométriques sont trouvées (par exemple, de nouveaux fournisseurs, des matières premières alternatives).

Un avenir prometteur attend pour ces POA. Les nanomatériaux assistés dans ces POA peuvent devenir applicables à l'échelle industrielle lorsque chaque facteur d'efficacité est optimisé et que différents processus sont combinés afin d'éliminer certains des inconvénients associés aux techniques individuelles afin d'obtenir une efficacité maximale avec un minimum d'entrée d'énergie. Pour atteindre cet objectif en particulier, des efforts supplémentaires sont nécessaires pour traiter certains problèmes clés, tels que le développement de nouveaux matériaux catalytiques (qui peuvent fonctionner dans des spectres visibles ou à base d'énergie solaire). En outre, la quantité de $\cdot\text{OH}$ produite est un paramètre important, mais il faut effectuer davantage de recherches dans cette direction.



Références bibliographiques



Références bibliographiques

« A »

- Anandan S., Sivasankar T., Lana-Villarreal T., 2014. Synthesis of TiO₂/WO₃ nanoparticles via sonochemical approach for the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light illumination. *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (6), 1964-1968.
- Arslan-Alaton *et al.*, 2017. Removal of Iopamidol, an Iodinated X-Ray Contrast Medium, by Zero-Valent Aluminum-Activated H₂O₂ and S₂O₈²⁻. Research Gate.
- Ao C.H., Leung M.K.H., Lam R. C.W., Leung D. Y.C., Vrijmoed L.L.P., Yam W.C., Ng S.P., 2007. Photocatalytic decolorization of anthraquinonic dye by TiO₂ thin film under UVA and visible-light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 129 (1-3), 153–159.

« B »

- Biomorgi Muzattiz J.G., 2010. Dégradation de polluants organiques en phase gazeuse et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de doctorat, université de Toulouse III - Paul Sabatier.
- Beydoun, D., Amal R.; Low G.; McEvoy S., 1999. Role of Nanoparticles in Photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* 1 (4), 439-458.
- Bai S. L., Liu H. Y., Sun J. H., Tian Y., Chen S., Song J. L., Luo R. X., Li D. Q., Chen A. F., Liu C. C., 2015. Improvement of TiO₂ photocatalytic properties under visible light by WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ composites. *Applied Surface Science* 338, 61-68.
- Bhaskar B.S.H., Sonawane B.A., Bhanvase S.G., 2016. Nanomaterials based Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Elsevier 109, 178-189

« E »

- Ewa M.S. and Piotr S., 2007. Effect of Chlorides and Sulfates on the Performance of a Fenton-Like System in the Degradation of Methyl Tert-Butyl Ether and Its Byproducts. *Water Environment Research*. 79 (11) 2318-24
- El-Temsah Y.S., Joner E.J. 2013. Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. *Chemosphere* 92, 131-137

« F »

- Flotron V., 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse de doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon.

« G »

- Grandcolas M., Cottineau T., Louvet A., Keller N., Keller V., 2013. Solar light-activated photocatalytic degradation of gas phase diethylsulfide on WO₃-modified TiO₂ nanotubes. *Applied Catalysis Environmental* 138, 128-140.
- Gao J., Luan X., Wang J., Wang B., Li K., Li Y., Kang P., Han G., 2011. Desalination. 268, 68–75.
- Guitou Marie-Anne, 2014. Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels l'exemple du TiO₂. Thèse de doctorat, Université de bordeaux, U.F.R. des sciences pharmaceutiques.

Références bibliographiques

« I »

- IRSST, 2010. Les nanoparticules de synthèse : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST, rapport R-646.

« J »

- Joseph, Luke, Aravind and Charuvila T.A., 2001. Photochemical Production of Hydroxyl Radical from Aqueous Iron(III)-Hydroxyl Complex: Determination of Its Reaction Rate Constants with Some Substituted Benzenes Using Deoxyribose-Thiobarbituric Acid Assay. *Water Environment Research* 73 (2), 243-7
- Jiang Z., Lva L., Zhang W., Du Q., Pan B., Yang L., Zhang Q., 2011. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. *Water Research* 45(6), 2191-8.

« K »

- Karimi, Redman, Glaze and Stolarik, 1997. Evaluating an AOP for TCE and PCE removal. *American Water Works Association* 8, 41-53

« L »

- Lu, B., Li X., Wan T., Xie E., Xu Z., 2013. WO₃ nanoparticles decorated on both sidewalls of highly porous TiO₂ nanotubes to improve UV and visible-light photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* 1 (12), 3900-3906.
- Lu P.J., Chien C.W., Chen T.S., Chern J.M., 2010. Azo dye degradation kinetics in TiO₂ film-coated photoreactor. *Chemical Engineering Journal* 163, 28-34.

« M »

- Mikhailov I., Komarov M., Levina V., Gusev M., Issi J-P, Kuznetsov D., 2017. Nanosized zero-valent iron as Fenton-like reagent for ultrasonic-assisted leaching of zinc from blast furnace sludge, *Journal of Hazardous Materials* 321, 557-565
- Machado S., Stawiński W., Slonina P., Pinto A.R., J.P. Grosso, H.P.A. Nouws., 2013. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Science of the Total Environment* 1 (461-462), 323-9

« N »

- Nogueira R.F.P., Jardim W.F., 1993. Photodegradation of methylene blue: using solar light and semiconductor (TiO₂). *Journal of Chemical Education* 70, 861-862.

« O »

- O'Carroll D. et al., 2012. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* 51 (1), 104-122.

Références bibliographiques

- Olmez-Hanci et *al.*, 2016. Enhanced Degradation of Micropollutants by Zero-Valent Aluminum Activated Persulfate: Assessment of Toxicity and Genotoxic Activity. *Environmental Technology* 37(14), 1757-67

« P »

- Papić S., Koprivanac N., Božić A. L., Vujević D., Dragičević S. K., Kušić H. and Peternel I. Advanced Oxidation Processes in Azo Dye Wastewater Treatment. *Water Environment Research* 78 (6), 572-9
- Petala E., Dimos K., Douvalis A., Bakas, Tucek, Radek Z., Michael A.K., 2013. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 261, 295–306

« S »

- Szilagyi I. M., Santala E., Heikkila M., Pore V., Kemell M., Nikitin T., Teucher G., Firkala T., Khriachtchev L., Rasanen M., Ritala M., Leskela M., 2013. Photocatalytic Properties of WO₃/TiO₂ Core/Shell Nanofibers prepared by Electrospinning and Atomic Layer Deposition. *Chemical Vapor Deposition* 19 (4-6), 149-155.
- Shukla P. R., Wang S., Ang H. M., 2010. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. *Separation and Purification Technology* 70, 338–344.

« W »

- Wang T., Tang J., Wu S., Fan X., He J., 2014. Preparation of ordered mesoporous WO₃-TiO₂ films and their performance as functional Pt supports for synergistic photoelectrocatalytic methanol oxidation. *Journal of Power Sources* 248, 510-516.
- Wang C., Jiang F., Zhou R., Du Y., Yang P., Wang C., Xu J., 2013. Enhancement of methanol electrocatalytic oxidation on platinized WO₃-TiO₂ composite electrode under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin* 48 (3), 1099-1104.
- Wang C., Zhang X., Yuan B., Wang Y., Sun P., Wang D., Wei Y., Liu Y., 2014. Multi-heterojunction photocatalysts based on WO₃ nanorods: Structural design and optimization for enhanced photocatalytic activity under visible light. *Chemical Engineering Journal* 237, 29-37.

« Y »

- Yehia F.Z., Eshaq Gh., Rabie A.M., Mady A.H., ElMetwally A.E. 2015. Phenol degradation by advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Egyptian Journal of Petroleum* 1, 13–18

« Z »

- Zaviska F., Drogui P., Mercier G. et Blais J.F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires,

Références bibliographiques

- Zhu H., Jiang R., Xiao L., Chang Y., Guan Y., Li X., Zeng G., 2009. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 169, 933–940.