

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AOPs	Procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes)
ATR	Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflection)
BET	Méthode Brunauer, Emett et Teller
CID	Collision induced dissociation
DRX	Diffraction des rayons X
ESI	ElectroSpray Ionization
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FQ	(fluoro)quinolone
HO•	Radical hydroxyle
HPLC	Chromatographie liquide à haute pression
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
K _{ow}	Coefficient de partage octanol/eau
m/z	Masse/charge
MET	Microscopie électronique à transmission
Mh	Maghémite
MRM	Multiple reaction monitoring
MS	Spectrométrie de masse (Mass spectrometry)
MS/MS	Spectrométrie de masse en tandem
Mt	Magnétite
NAL	Acide nalidixique
pKa	pKa = - log ₁₀ Ka, Ka : constante d'acidité
SPE	Solid phase extraction
Tr ou Rt	Temps de rétention
UHPLC	Ultra High Pressure Liquid Chromatography
UV	Ultraviolet
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray absorption spectroscopy
λ	Longueur d'onde

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. Les Quinolones	7
I.1.1. Présentation des quinolones	7
I.1.2. Technologies de traitement des milieux contaminés par les quinolones	11
I.2. Les oxydes de Fer	19
I.2.1. Généralités	19
I.2.2. La magnétite	21
CHAPITRE II- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	28
II.1. Introduction	34
II.2. Fundamentals on the heterogeneous Fenton process	36
II.3. Fundamentals on the O₂ mediated classic/Heterogeneous Fenton-like reactions	38
II.3.1. Homogeneous Fenton reactions	39
II.3.2. Heterogeneous Fenton reactions	40
II.4. Conclusion	43
CHAPITRE III- PROTOCOLES DE SYNTHESE ET METHODES ANALYTIQUES	48
III.1. Produits chimiques et préparation des solutions	48
III.2. Synthèse de la magnétite et la maghémite	49
III.3. Techniques analytiques	50
III.3.1. Phase solide	50
III.3.2. Analyse de l'acide nalidixique et de ses sous-produits d'oxydation	57
III.4. Dosage du fer	64
III.4.1. Dosage colorimétrique du fer ferreux	64
III.4.2. Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit	64
III.5. Analyses par Infra-Rouge	65
CHAPITRE IV- ETUDE DE LA DEGRADATION DE L'ACIDE NALIDIXIQUE PAR LA NANO-MAGNETITE	69
IV.1. Développements pour la mise en place du protocole expérimental	70
IV.1.1. Etape d'adsorption	71

TABLE DES MATIÈRES

IV.1.2. Etape de dégradation	78
IV.1.3. Etape de désorption	80
IV.2. Dégradation oxydative de l'acide nalidixique par la nano-magnétite	82
IV.2.1. Introduction	86
IV.2.2. Materials and methods	88
IV.2.3. Results and Discussion	90
IV.3. Résultats complémentaires	117
IV.3.1. Suivi de la dégradation	117
IV.3.2. Effet de la quantité de magnétite	118
IV.3.3. Suivi des sous-produits issus de l'acide nalidixique en conditions Mt/O ₂	122
IV.3.4. Dégradation de l'acide nalidixique par réaction de Fenton classique	123
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	130

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structures de 20 quinolones et fluoroquinolones, d'après Xiao et al. (2008).....	7
Figure I.2 : Structure de base des (fluoro)quinolones.	8
Figure I.3 : Formule développée de l'acide nalidixique.	9
Figure I.4 : Sites de Chélation de l'acide nalidixique d'après Mendoza-Diaz. (1988).	14
Figure I.5 : Différents types d'interaction entre un groupe carboxylique et un ion métallique.	14
Figure I.6 : Différents isomères de position issus de l'hydroxylation de NAL.	18
Figure I.7 : Schéma de dégradation de l'acide nalidixique par le procédé du photo-Fenton dans de l'eau déminéralisée à pH acide proposé par Sirtori et al. (2011).	18
Figure I.8: Initiation de l'ouverture du cycle proposé par Fan et al. (2013)....	19
Figure I.9 : Structure spinelle inverse de la magnétite.....	22
Figure III.1 : Photo de la boîte à gants COY utilisée pour maintenir des conditions anoxiques.....	49
Figure III.2 : Dispositif de la diffraction en géométrie Bragg-Brentano.	50
Figure III.3 : Cellule anoxique utilisée lors des analyses DRX.....	51
Figure III.4 : Diffractogrammes de la magnétite et de la maghémite synthétisées.	52
Figure III.5 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du fer d'un échantillon de magnétite synthétisé et utilisé comme référence lors du traitement des données.	53
Figure III.6 : Images obtenue par microscopie électronique à transmission.	55
Figure III.7 : Schéma de la source ESI (Z-spray, Waters).	60
Figure III.8 : Schéma de l'analyseur quadripolaire en Tandem.	60
Figure III.9 : Schéma de l'extraction sur phase solide.	63
Figure III.10: Principe de la spectroscopie en transmission.	66
Figure III.11: Principe de l'ATR.	67
Figure IV.1 : Démarche expérimentale et points d'optimisation.....	70
Figure IV.2 : Suivi de l'adsorption de l'acide nalidixique ($2,9 \text{ mg.L}^{-1}$) en fonction de la quantité de nano-magnétite à pH 6,5.	74
Figure IV.3 : Isotherme d'adsorption de l'acide nalidixique à la surface de la nano-magnétite.	74
Figure IV.4 : Effet du pH sur l'adsorption et la désorption de l'acide nalidixique ($5,8 \text{ mg.L}^{-1}$) sur la surface de la nano-magnétite ($0,6 \text{ g.L}^{-1}$).	75
Figure IV.5: Spectre de l'acide nalidixique seul et en présence de magnétite en mode ATR.	77
Figure IV.6: Expériences pH stat.	82
Figure IV.7: Expériences pH variable avec le système de bullage mis en place sur paillasse.....	80
Figure IV.8 : Taux de récupération de NAL en fonction du pH de l'eau de désorption.	81
Figure IV.9. Residual NAL (aqueous and desorbed) in the presence or not of nanoMt under oxic and anoxic conditions, and in the a) absence or b) presence of 3 mL ethanol.	91
Figure IV.10. Evolution of iron speciation in the variable pH experiments.....	93
Figure IV.11. Effect of pH on a) residual NAL determined from the evolution of aqueous and desorbed quantities of NAL b) total Fe(II) evolution in the presence of nanomagnetite under oxic and anoxic conditions at day 4.	95
Figure IV.12. Positive daughter ion spectra from MH^+ ions and collision energy obtained for NAL and its I-V by-products.	97

LISTE DES FIGURES

Figure IV.13. Proposed NAL degradation pathways under magnetite-O ₂ oxidation process.	98
Figure SI-1: XRD pattern and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) images of synthetic nanomagnetite used for NAL degradation in the present study.....	105
Figure SI-2 : Detailed high angle region of the powder XRD patterns obtained from the solid samples after reaction of nanoMt with NAL under oxic and anoxic conditions in the variable pH experiment.	106
Figure SI-3 : Results of preliminary NAL desorption tests.....	107
Figure SI-4 : Linear Combination fit of unfiltered k^3 -weighted EXAFS data for the solid samples collected over the course of the variable pH experiment.....	110
Figure SI-5 : Alternative results of XANES and EXAFS linear combination fit for the 6 × 15 min air bubbled sample, using 2Line ferrihydrite (Fh2L) as ferric iron fitting component, in addition to the nanoMt component.	111
Figure SI-6 : Fe K-edge XANES linear combination fit for nanomagnetite samples after reaction with NAL after 6 days under oxic conditions, a) without ethanol b) with ethanol.....	113
Figure SI-7 : Evolution of pH values initially 6.5 ± 0.2 as a function of air bubbling within the experiences conducted at variable pH before desorption.	114
Figure SI-8. Evolution of dissolved Fe(II) concentration obtained by colorimetric measures as a function of pH values under anoxic and oxic conditions (2 × 15 min air bubbling).....	116
Figure SI-9. UHPLC/MS chromatogram under positive electrospray ionization mode obtained after magnetite – catalyzed reaction in the presence of dissolved oxygen.	116
Figure IV.14 : Suivi de dégradation de l'acide nalidixique en présence de magnétite après 1 x 15 min de bullage d'air.	117
Figure IV.15 : Dégradation de l'acide nalidixique en fonction de la quantité de magnétite après 2 x 15 min de bullage d'air.....	119
Figure IV.16 : Evolution du pH mesuré avant l'étape de désorption en fonction de la quantité de nano-magnétite sous conditions anoxiques et oxiq... suite à 2x15 min de bullage d'air.....	119
Figure IV.17 : Evolution de la concentration en Fe(II) dissous à T ₀ et avant l'étape de désorption sous conditions anoxiques et oxiq... (2x15 min de bullage d'air) en fonction de la quantité de nano-magnétite.....	120
Figure IV.18 : Evolution de la concentration du fer total et du Fe(II) total à T ₀ et avant l'étape de désorption sous conditions anoxiques et oxiq... en fonction de la quantité de nano-magnétite suite à 2x15 min de bullage d'air.....	121
Figure IV.19 : Evolution des sous-produits de NAL lors de la réaction a) sans éthanol b) en présence d'éthanol.	123
Figure IV.20 : Cinétique de dégradation de l'acide nalidixique par le réactif de Fenton avec différentes concentrations de Fe(II).....	124
Figure IV.21 : Chromatogrammes UHPLC-MS en mode positif obtenus par dégradation de l'acide nalidixique par réaction de Fenton en rapport molaire 1/1/40 NAL/Fe(II)/H ₂ O ₂ et concentration SPE (en gras : m/z des ions [MH] ⁺).	125
Figure IV.22 : Spectres MS/MS des sous-produits a) [MH] ⁺ 181 à 1 min (énergie de collision Ec=20 eV), b) [MH] ⁺ 181 à 0,6 min (Ec=20 eV) et c) [MH] ⁺ 205 à 2,95 min (Ec=25 eV).	126
Figure IV.23 : Structures proposées pour le produit de MM 180 a) 0,6 min et b) 1 min.	127
Figure IV.24: Structure proposée pour le produit de MM 205 à 2,9 min.	127
Figure IV.25 : Proposition d'un schéma de dégradation de l'acide nalidixique incluant les sous-produits observés par réaction de Fenton classique et par le système Mt/O ₂	128
Figure IV.26 : Schématisation de la dégradation de l'acide nalidixique par la magnétite en présence d'oxygène dissous.	135

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Réactions de Fenton principales. Ce tableau a été reproduit de Yap et al. (2011).	29
Tableau II.2 : Différentes variantes de la réaction de Fenton.	30
Table II.3: List of pollutants degraded by Fenton reaction mediated by oxygen in recent years.	43
Tableau IV.1 : Conditions expérimentales et résultats de l'étude de l'adsorption de l'acide nalidixique à pH neutre à la surface de la magnétite synthétisée de surface spécifique $93 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	72
Tableau IV.2: Attribution possible des bandes infrarouge de l'acide nalidixique.	77
Table SI-1 : Percentage of residual NAL, pH values and Fe(II) ratio over the course of the variable pH experiments.	108
Table SI-2 : Percentage of residual NAL and pH values over the course of the variable pH experiments performed in the presence of ethanol.	109
Table SI-3. Results of the linear combination fit of XANES and EXAFS data at the Fe K-edge in the solid samples collected over the course of the variable pH experiment.	112
Table SI-4 : Percentages of residual NAL and Fe(II) evolution as a function of pH values over the course of the pH stable experiments.....	115

Rapport GRATUIT

INTRODUCTION GENERALE

La généralisation de l'usage des produits pharmaceutiques en particulier les antibiotiques, après la seconde guerre mondiale, a été l'un des progrès thérapeutiques les plus importants du XXe siècle. Leur usage est massif : par exemple en 2010, la France se classe deuxième en Europe pour sa consommation d'antibiotiques (PIREN-Seine, PhaseV-rapport de synthèse 2007-2010), avec 1014 tonnes d'antibiotiques à usage vétérinaire et environ 500 tonnes à usage humain. Faiblement métabolisés dans les organismes, ces composés ne sont ensuite que partiellement éliminés dans les stations d'épuration. En conséquence, certains sont rejetés dans l'environnement où ils sont susceptibles de s'accumuler. De plus, les produits résiduaires organiques (boues de stations d'épuration, lisiers, fumiers, etc), qui contiennent souvent des antibiotiques, sont couramment recyclés en agriculture pour leurs valeurs amendante et fertilisante. Des résidus d'antibiotiques ont donc été détectés dans les différents compartiments de l'environnement (Tamtam et al., 2011a; Tamtam et al., 2009). Même à de faibles teneurs, l'exposition à long terme des microorganismes à ces composés aboutit à une augmentation de la résistance microbienne constituant un risque potentiel majeur pour la santé humaine (Hirsch et al., 1999; Lorphensri et al., 2006; Mascolo et al., 2010; Tamtam et al., 2009; Tamtam et al., 2011a). Considérés comme des polluants « émergents », leur devenir dans l'environnement fait depuis quelques années l'objet d'une attention particulière. Cependant, leur transport comme leur dégradation reste moins bien connu que celui d'autres contaminants organiques plus classiquement étudiés (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc). Afin de contrôler la dispersion de ces polluants et de limiter les risques de contamination des milieux naturels, il est indispensable de développer des techniques de remédiation innovantes et efficaces en terme de coût et de respect de l'environnement.

Dans les sols, des minéraux de type oxydes de fer sont susceptibles de jouer un rôle déterminant sur le devenir des contaminants organiques au travers de réactions d'oxydoréduction et d'adsorption. Ces interactions oxydes-métalliques - contaminants organiques sont encore peu documentées au regard des nombreuses études concernant le devenir des contaminants métalliques (Pb, Zn, As, Cr, Hg, Cd...) et font l'objet d'une recherche active au plan international (Morin et al., 2009; Shen et al., 2009; Borch et al., 2010).

Récemment, plusieurs études ont démontré que les (oxyhydr)oxydes de fer couramment rencontrés dans les milieux naturels, tels que la magnétite (Fe_3O_4), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), les rouilles verte et la ferrihydrite ($5\text{FeOOH}\cdot2\text{H}_2\text{O}$), peuvent catalyser une oxydation comparable à celle de Fenton et induire une dégradation efficace de contaminants organiques à pH quasi-neutre. Ces réactions de type Fenton sont généralement dénommées « Fenton-like Hétérogène » (Pereira et al., 2012; Sabri et al., 2012). Leur efficacité dans la dégradation des contaminants organiques est corrélée avec la concentration de Fe(II) en solution ou dans la structure du minéral. La réaction est principalement due à la génération de diverses espèces réactives de l'oxygène et permet d'éviter quelques inconvénients de la réaction de Fenton classique tels que la formation de boues d'hydroxydes ferriques et l'acidification des milieux réactionnels. Cependant, la plupart des études se sont focalisées sur l'utilisation d'oxydants forts (Matta et al., 2008; Xue et al., 2009b; Usman et al., 2012b) et peu ont pris en compte le rôle de l'oxygène dans le processus de dégradation (Fang et al., 2013; Ona-Nguema et al., 2010).

Au moment où cette étude a été initiée, le Fenton hétérogène catalysé par la magnétite en présence d'oxygène pour la dégradation des contaminants organiques n'était pas connu. Le mécanisme réactionnel, le rôle de pH et l'oxygène ainsi que les produits de transformation de la magnétite étaient ignorés. Un des premiers objectifs de ce travail a été de mettre en évidence l'efficacité de la magnétite, un oxyde de fer mixte Fe(II,III), à transformer un contaminant organique en présence d'oxygène de l'air sans ajout d'oxydants forts. Une grande partie de cette étude a ainsi été consacrée à cet aspect, mais aussi à la compréhension du mécanisme réactionnel et à la caractérisation des phases solides obtenus ainsi que des sous-produits de dégradation du contaminant organique. Le polluant modèle choisi était l'acide nalidixique, un antibiotique de la famille des quinolones connu pour être non biodégradable et susceptible de s'accumuler dans les milieux naturel. Son adsorption, sa dégradation et les sous produits formés ont été étudiés. Cette étude ouvre donc des perspectives nouvelles et innovantes de remédiation *in situ*.

L'étude présentée ici s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre I rappelle dans une analyse bibliographique l'état de connaissances concernant d'une part, les antibiotiques appartenant à la famille des quinolones en particulier l'acide

nalidixique et, d'autre part les oxydes de fer dans l'environnement, plus spécifiquement la magnétite.

Le deuxième chapitre est ensuite consacré à une revue décrivant les différents procédés de Fenton hétérogène, les mécanismes réactionnels et plus spécifiquement le rôle de l'oxygène dans ces processus.

Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales de synthèse et les résultats de caractérisation obtenus ainsi que les techniques d'analyses des phases solides et des composés organiques.

Le quatrième chapitre est consacré à l'objectif principal de cette étude sur la dégradation de l'acide nalidixique par la nano-magnétite. Il présente en premier lieu les résultats obtenus sur l'adsorption et la désorption du composé organique sur la surface de la magnétite en conditions anoxiques en fonction du pH. Ensuite, une large partie du chapitre est focalisée sur le processus de dégradation en conditions oxiques. Le mécanisme de cette réaction est analysé au travers de l'identification des sous-produits issus de la dégradation de l'acide nalidixique et la caractérisation de la phase solide résultant oxydation de la magnétite.

Enfin, une conclusion rappelle les principaux résultats de ce travail et présente une réflexion sur ses perspectives scientifiques.

Chapitre I

Analyse bibliographique

CHAPITRE I- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les Quinolones

I.1.1. Présentation des quinolones

I.1.1.1. Généralités : historique, synthèse et utilisation

Les antibiotiques appartenant à la famille des quinolones, ont fait l'objet d'un usage intensif dans la médecine humaine et vétérinaire, dès les années 1960. L'acide nalidixique (NAL) est la première quinolone à avoir été synthétisée, en 1962 par Georges Lesher. Elle dérive de la 7-chloroquinoline, un produit secondaire de la synthèse de la chloroquine (Appelbaum and Hunter, 2000). De nos jours, il existe plus de 30 dérivés de l'acide nalidixique appartenant à 4 générations différentes suivant leur activité antimicrobienne (Oliphant and Green, 2002; Xiao et al., 2008) (Figure I.1). On peut classer aussi les quinolones en fluorées et non fluorées, la première quinolone fluorée étant la norfloxacine synthétisée en 1979 (Appelbaum and Hunter, 2000).

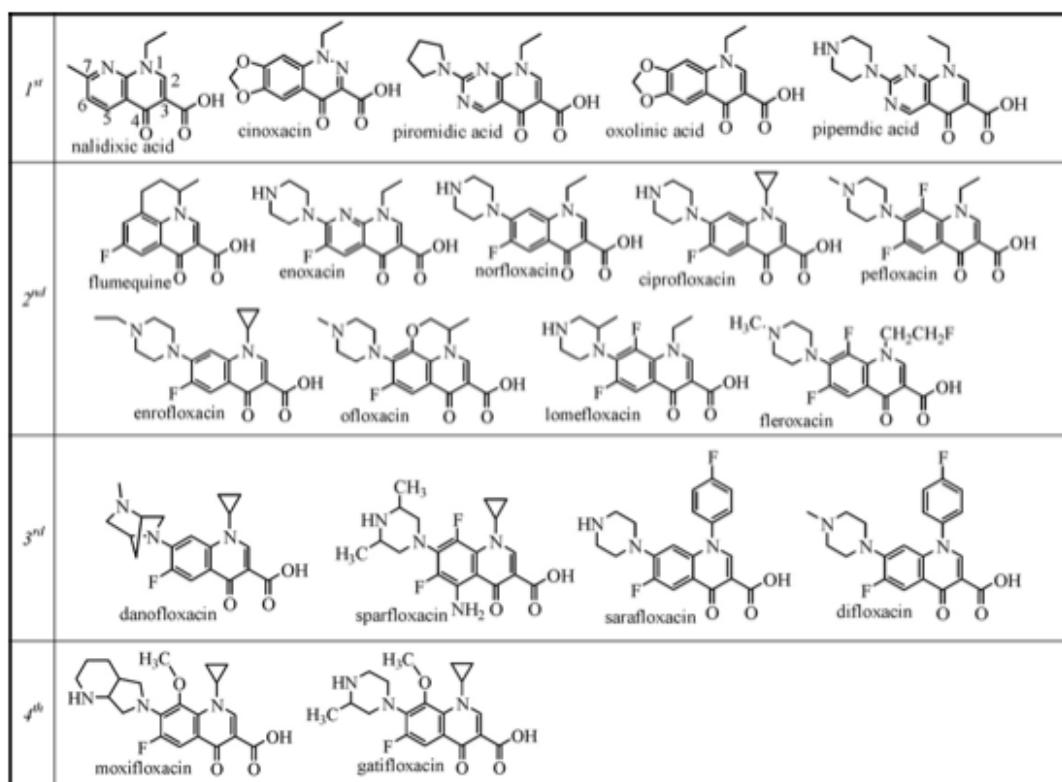


Figure I.1 : Structures de 20 quinolones et fluoroquinolones, d'après Xiao et al. (2008).

Leur activité antibactérienne se base sur l'inhibition de deux enzymes responsables de la réPLICATION de l'ADN bactérien, l'ADN gyrase et la topoisomérase IV (Hooper, 1998). Elles sont généralement utilisées pour lutter contre les maladies respiratoires, les infections urinaires et génitales (Oliphant and Green, 2002) et sont habituellement éliminées par voie rénale et/ou hépatique.

I.1.1.2. Propriétés des quinolones

Toutes les (fluoro)quinolones (FQs) possèdent : i) deux cycles aromatiques, un premier cycle pyridine et un deuxième hétérocyclique (pyridine ou pyrimidine) ou un benzénique ; ii) une fonction cétone en position 4 et iii) une fonction carboxylique en position 3 (Figure I.2).

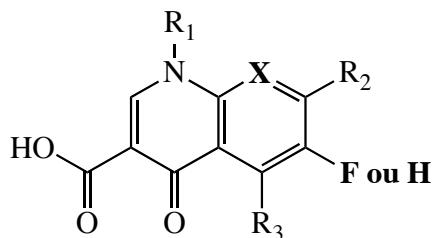


Figure I.2 : Structure de base des (fluoro)quinolones. X= CH ou N.

Les FQs possèdent généralement au minimum 2 pKa (pKa₁ = 5,46 - 6,31 ; pKa₂ = 7,39 - 9,30) correspondant soit à l'ionisation du groupe carboxylique ou du cycle pipérazine (Ross and Riley, 1990). En fonction du pH, elles peuvent être sous formes neutre, zwitterionique, chargé positivement ou négativement.

L'acide nalidixique (acide 1-éthyl-1,4-dihydro-7-méthyl-4-oxo-1,8-naphtyridine-3-carboxylique) est un acide organique faible de formule brute C₁₂H₁₂N₂O₃. Sa structure est constituée d'un noyau 1,8-naphtyridine avec un azote en position 8, substitué par un groupe éthyle en R₁ et un méthyle en R₂ (Figure I.3).

Il a été commercialisé en France sous la marque Negram et Negram forte pour traiter les infections urinaires, les deux étant retirées de la vente en 2003 et 2005 respectivement quand d'autres traitements efficaces et moins toxiques ont été disponibles. NAL est classé dans la liste OEHHA Prop 65 comme un polluant organique cancérigène.

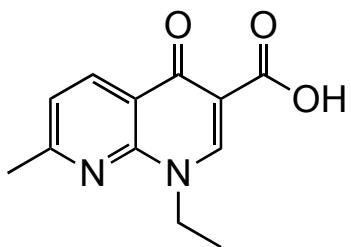


Figure I.3 : Formule développée de l'acide nalidixique.

La littérature ne mentionne en général qu'un pKa pour NAL correspondant à l'ionisation du groupe carboxylique en position 3. La valeur du pKa diffère légèrement selon la méthode de mesure ; pKa = 5,95 (Ross and Riley, 1990) ou 6,02 (Starosci.R and Sulkowsk.J, 1971) pour des mesures effectuées par spectrophotométrie et 6,12 déterminé par la méthode de solubilité (Starosci.R and Sulkowsk.J, 1971). Au-dessus de son pKa, NAL est chargé négativement, alors qu'en dessous il est sous forme neutre. Cependant, l'étude de son spectre d'absorption en milieu acide a permis de mettre en évidence un autre pKa, de l'ordre de -1, par protonation de la cétone (Pavez et al., 2006).

Sa solubilité dans l'eau dépend largement du pH de la solution, elle augmente de 33 mg.L⁻¹ à 27 600 mg.L⁻¹ pour des valeurs de pH allant de 5 à 9 (Hari et al., 2005). Cette évolution se reflète aussi dans l'évolution de l'hydrophobie, qui augmente quand le pH diminue ($\log K_{ow}$ respectivement de 1.54, 0.47 et -1.16 à pH 5, 7 et 9) (Hari et al., 2005).

I.1.1.3. Présence des quinolones dans l'environnement

L'utilisation fréquente de ces antibiotiques dans la médecine humaine et vétérinaire a abouti à des valeurs significatives de leur teneur dans l'environnement. Les (fluoro)quinolones sont parmi les 5 familles d'antibiotiques (β -lactam, macrolides, fluoroquinolones , sulfonamides, et tétracyclines) les plus détectées dans l'environnement avec des concentrations relativement élevées (Jia et al., 2012 et références incluses). Dans le cas de la consommation humaine, ces molécules ainsi que leurs métabolites, se retrouvent dans les eaux usées *via* les excréments. Les eaux usées sont soit déversées directement dans le milieu naturel, soit dirigées vers les stations d'épuration où elles sont traitées avant d'être rejetées. Mais les (fluoro)quinolones ne sont souvent pas complètement éliminées au cours des traitements. Elles aboutissent donc dans les milieux aquatiques, ou sont épandues sur les sols cultivés lors de la valorisation des boues des stations d'épurations. Dans le cas de la consommation vétérinaire, les résidus de médicament se retrouvent généralement dans les déchets d'élevage (lisier, fumier, etc.) qui

comme les boues des stations d'épuration sont appliqués sur les sols agricoles. La production des médicaments implique également une pollution, à proximité des usines. Les médicaments qui ne sont pas consommés et jetés dans les évier ou les déchets ménagers constituent aussi une voie de pollution significative. Dans ces deux derniers cas, les composés se retrouvent souvent sous leurs formes natives, n'ayant pas subi des transformations métaboliques.

Des études récentes ont rapporté la présence des résidus de (fluoro)quinolones dans les sols traités par les boues des stations d'épuration (22 µg/kg) (Tamtam et al., 2011b), les denrées alimentaires (0.18-0.80 ng/g) (Chang et al., 2010; Toussaint et al., 2005; van Vyncht et al., 2002), les eaux issues des stations d'épuration (12-1208 ng/L) (Dorival-Garcia et al., 2013; Mascolo et al., 2010; Xiao et al., 2008), les eaux de surfaces (1.3-535 ng/L) (Tamtam et al., 2008; Xiao et al., 2008) et les effluents hospitaliers (Hartmann et al., 1999).

En raison des problèmes de résistance microbienne, la consommation des antibiotiques est surveillée en Europe et en France. Un récent rapport conjoint de l'EFSA (Autorité européenne de sécurité des aliments) et l'ECDC (Centre européen de prévention et de contrôle des maladies) sur la résistance aux antimicrobiens chez les bactéries zoonotiques affectant les humains, les animaux et les aliments (EFSA & ECDC 2011) montre des niveaux élevés de résistance microbienne aux quinolones chez plusieurs bactéries pathogènes. Ce qui a pour conséquence la difficulté à traiter et guérir différentes maladies. En outre, d'après le projet ESAC (European Surveillance of Antimicrobial Consumption) qui collecte les données de consommation des antibiotiques en Europe, la famille des quinolones arrive en troisième position des familles des antibiotiques les plus consommées en médecine hospitalière derrière les pénicilines et les céphalosporines.

En plus de l'augmentation de la résistance microbienne, certaines quinolones peuvent altérer l'activité de différents groupes de bactéries responsables de la biodégradation dans les sédiments et les eaux (Kümmerer et al., 2000). La ciprofloxacine, un antibiotique de la famille des fluoroquinolones, s'est avérée responsable de la génotoxicité des eaux usées d'hôpitaux (Hartmann et al., 1998).

Des effets de photo-toxicité des quinolones ont été décrits, en relation avec la formation d'espèces réactives de l'oxygène sous irradiation (Umezawa et al., 1997; Wada et al., 1994; Wagai and Tawara, 1992a, 1992b).

Il n'existe pas de réglementations spécifiques concernant les produits pharmaceutiques quant à leurs présences dans le milieu naturel. Cependant, il existe des valeurs seuils des résidus

détectés dans les denrées alimentaires (UE n° 37/2010). Parmi eux, deux fluoroquinolones sont particulièrement mentionnées : l'enrofloxacin et la ciprofloxacin.

I.1.2. Technologies de traitement des milieux contaminés par les quinolones

Comme tout polluant organique, le devenir des quinolones est lié en particulier à leurs propriétés physico-chimiques telles que leur pKa, leur solubilité dans l'eau, leur photosensibilité et leur biodégradabilité. Dans le milieu naturel, deux phénomènes principaux régissent le devenir de ces polluants : l'adsorption sur les particules, sols ou sédiments, et la dégradation chimique ou biologique, résultant de processus naturels ou de techniques de remédiation. Ils sont résistants à l'hydrolyse et aux températures élevées.

I.1.2.1. Biodégradation

La biodégradation repose sur l'intervention de micro-organismes pour atténuer la contamination. Ainsi, de nombreux micro-organismes sont capables de dégrader ou minéraliser les polluants organiques.

Les quinolones sont des polluants très récalcitrants à la biodégradation (Mascolo et al., 2010). De plus, leur minéralisation reste toujours incomplète. Par exemple, Mascolo et al. (2010) montrent que seulement 20% de la quantité initiale d'acide nalidixique est éliminée après 28 jours par un traitement biologique aérobie dans les stations d'épuration d'où la nécessité de couplage avec des traitements chimiques. Différentes études ont été menées sur la biodégradation des dérivés de quinolones. Les taux de dégradation les plus élevés obtenus étaient de l'ordre de 50% (Dorival-Garcia et al., 2013; Marengo et al., 1997; Wetzstein et al., 1999).

I.1.2.2. Procédés physico-chimiques

▪ Photodégradation

Les réactions photochimiques constituent une voie importante d'atténuation des produits organiques dans l'environnement. Elles sont induites par l'absorption de la lumière ultraviolette ou visible. Il existe deux types de photodégradation soit directe, dans ce cas le

produit absorbe lui-même la lumière, soit induite par la photoexcitation d'autres chromophores. En milieu naturel, de nombreux composés influent sur la photodégradation. Parmi ces composés, on trouve les ions nitrates, les acides humiques ou fulviques qui, selon leur nature, leur concentration et la longueur d'onde utilisée, peuvent se révéler soit inhibiteurs soit activateurs de la photolyse (Li et al., 2014). Le fer peut également être photoinducteur, par la réduction du Fe(III) en Fe(II) en formant des HO[•] ou par le biais du procédé Photo-Fenton en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (Sirtori et al., 2009c).

Les (fluoro)quinolones sont très réactives photochimiquement avec un maximum de photosensibilité au rayonnement ultra-violet qui dépend de leur état d'ionisation et donc du pH (Pavez et al., 2006). Sous forme neutre, elles présentent un maximum d'absorption entre 255 et 275 nm ($\lambda_{\text{max}} \sim 258$ nm pour NAL) dû à la transition n π* du carbonyl, ainsi qu'une seconde bande d'absorption moins intense entre 320 et 420 nm ($\lambda_{\text{max}} 325$ nm pour NAL) et une bande de fluorescence entre 350 et 440 nm (Albini and Monti, 2003). Cependant, l'intensité de la lumière solaire diminue dans la troposphère à cause de l'absorption par la couche d'ozone, ce qui implique qu'aucune lumière n'est transmise à $\lambda < 290$ nm et que seule 5 à 6% de l'intensité lumineuse de la lumière solaire arrivant au sol soit photoactive. Peu de molécules organiques se dégradent par photolyse directe ; c'est la photo-dégradation indirecte qui a principalement lieu. Les FQs ayant un maximum d'absorption aux alentours de 325 nm peuvent se photodétruster de façon directe dans l'environnement.

La photolyse directe de l'acide nalidixique est fortement dépendante du pH et les propriétés du solvant, celle-ci étant plus importante sous conditions acides et dans les solvants protiques qui défavorisent la formation de liaisons d'hydrogène intramoléculaires (Pavez et al., 2006). Cette photolyse conduit principalement à une décarboxylation, puis, en présence d'oxygène et *via* un intermédiaire hydroperoxylique, à une hydroxylation (Vargas et al., 1991). De façon annexe, il est intéressant de noter que cette réaction conduit également à la formation d'oxygène singulet, responsable de la phototoxicité du NAL et d'autres quinolones (Vargas and Rivas, 1997).

La photolyse directe d'autres quinolones a également été étudiée, y compris dans des conditions réalistes par rapport à l'environnement. Les voies de dégradation prépondérantes sont l'oxydation du cycle pipérazine, la défluorination (photosubstitution F/OH) et la N-déalkylation (Albini and Monti, 2003; Burhenne et al., 1999), ainsi que l'ouverture d'un des hétérocycles (Burhenne et al., 1999). L'importance relative des différentes voies et le

rendement quantique sont variables selon le pH, c'est-à-dire l'état d'ionisation du composé (Wei et al., 2013). La photolyse directe de l'enrofloxacin sous lumière solaire simulée a abouti à la formation de 7 composés stables à la photolyse et la minéralisation de 30% du composé parent (Burhenne et al., 1999). Cependant, la présence du carbone organique particulaire influence négativement la photodégradation des FQs en favorisant la sorption (Cardoza et al., 2005).

Certains auteurs ont montré que la photochimie des fluoroquinolones est complexe, car les espèces ioniques co-dissoutes ont une influence sur les fluoroquinolones (zwitterioniques ou ioniques) à l'état fondamental et/ou excité, au travers d'interactions bi-moléculaires ou non spécifiques. Ainsi, leur fluorescence est largement influencée par la présence de cations multi-chargés, qui conduisent à la formation de complexe cation-ligand (voir paragraphe sorption). Cette complexation change non seulement le spectre d'excitation, mais aussi les transferts d'énergie interne, et donc les rendements quantiques (Albini and Monti, 2003).

Par ailleurs, plusieurs études se sont intéressées à la dégradation de (fluoro)quinolones par différents procédés d'oxydation avancée, en particulier la dégradation photo-induite catalysée par le dioxyde de titane ou le réactif de Fenton. Ces procédés se sont avérés très efficaces (Calza et al., 2008; Sirtori et al., 2009c). Les réactions et produits formés seront détaillés dans le paragraphe **procédés d'oxydation avancée**.

▪ Sorption

La sorption aux surfaces solides constitue l'un des principaux processus affectant le transport et le devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement. Pour les produits ionisables, elle dépend principalement du pH, des constituants du milieu, du pKa, de la solubilité des produits et de la nature de la surface. Pour les composés non chargés, elle est plutôt régie par la solubilité des molécules (Lorphensri et al., 2006).

Au niveau microscopique, les FQs peuvent complexer des cations di- ou trivalents, et donc en particulier des ions métalliques tels que le cuivre, le manganèse, l'aluminium et le fer (Mendoza-Diaz and Pannell, 1988; Riley et al., 1993; Trivedi and Vasudevan, 2007). Dans le cas de l'acide nalidixique, deux sites de chélation sont actifs, le groupe carboxylique et le groupe carbonyle. En effet, d'après Mendoza-Diaz et Pannell (1988), quand NAL est déprotoné, la délocalisation de la charge permet la création de deux sites potentiels pour la complexation des ions métalliques, L et S (Figure I.4). Trois types d'interactions peuvent avoir lieu entre le groupe carboxylique et l'ion métallique présentés dans la figure I.5.

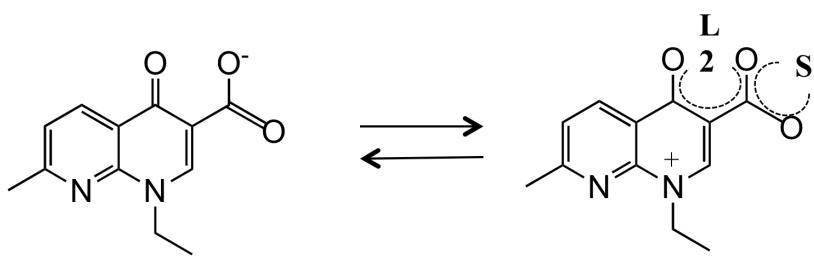


Figure I.4 : Sites de Chélation de l’acide nalidixique d’après Mendoza-Diaz. (1988)

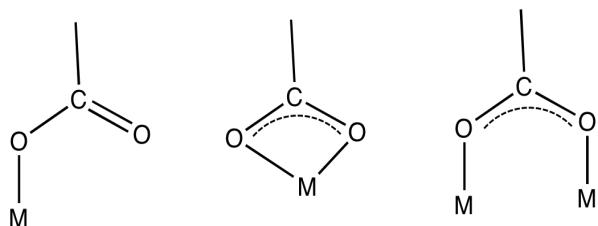


Figure I.5 : Différents types d’interaction entre un groupe carboxylique et un ion métallique d’après Trivedi et Vasudevan., (2007).

1) *complexe monodentate*, 2) *complexe bidentate*, 3) *complexe bidentate pontant*

L’étirement symétrique et asymétrique ($\Delta\nu = \nu_{\text{COOas}} - \nu_{\text{COOs}}$) du groupe carboxylique en spectroscopie infra-rouge en mode réflexion totale atténuee permet de déterminer le type d’interaction impliqué dans la sorption (Rakshit et al., 2013). Suivant cette méthode, Trivedi et Vasudevan (2007) ont suggéré que la ciprofloxacine complexe le Fe(III) en formant un complexe bidentate pontant ou un complexe bidentate. Une étude récente montre que l’adsorption de la ciprofloxacine à la surface de la magnétite implique la formation d’un complexe pontant (Rakshit et al., 2013), alors que dans le cas de la goethite un complexe bidentate est mis en évidence (Trivedi and Vasudevan, 2007)

Par ailleurs, la complexation des FQs augmente leur solubilité et diminue leur coefficient de partage octanol-eau (Ross and Riley, 1990).

Ces propriétés se traduisent au niveau macroscopique par la forte adsorption des FQs sur les surfaces minérales. A pH neutre, NAL (présent sous forme neutre et anionique) montre une adsorption significative sur les surfaces chargées positivement (alumine par ex.) ce qui peut être expliqué par des mécanismes de sorption électrostatique et hydrophobe. Cependant pour un même pH la sorption du NAL est deux fois plus importante sur une surface chargée positivement que sur une surface organique hydrophobe. L’attraction électrostatique est par la suite le mécanisme principal responsable de la sorption du NAL pour un $\text{pH} > \text{pKa}$

(Lorphensri et al., 2006). En conditions acides (NAL sous forme neutre), la sorption est plus élevée à la surface de polymères neutres que de polymères chargés positivement : dans ce cas, la sorption est probablement due à l'expulsion hydrophobe de l'eau (Robberson et al., 2006). Les mêmes modes d'interaction sont observés également dans le cas de structures organiques plus complexes comme les acides humiques. Ainsi, Lutzhof et al. (2000) n'ont pas observé une corrélation significative entre la quantité d'acides humiques, le pH et les constantes d'ionisation de deux fluoroquinolones (flumequine et sarafloxacine) et d'une quinolone (acide oxalinique). Ils concluent que, en plus du groupe carboxylique et de l'amine, la fonction carbonyle sur le cycle joue un rôle important dans l'adsorption des quinolones à la surface des substances humiques. Par contre, les mêmes auteurs ont remarqué une interaction plus prononcée à des pH alcalins lorsque les antibiotiques sont ionisés négativement et les fonctions amines des acides humiques sont protonées, ce qui favorise les interactions électrostatiques décrites par Lorphensri et al. (2006).

En outre, dans les sols, la matière organique peut limiter l'adsorption des FQs. Ce phénomène a été expliqué par deux raisons : i) la matière organique peut bloquer plusieurs sites de sorption à la surface des argiles, ii) les charges négatives des substances humiques peuvent partiellement empêcher la sorption des FQs (Zhang et al., 2009a).

Les constituants du sol tels que les oxydes de fer et les argiles constituent d'ailleurs des adsorbants très efficaces, avec des taux d'adsorption des FQs dépassant 99%. Les FQs s'incorporent dans l'interstice entre feuillets des argiles et interagissent avec les cations présents dans les espaces inter-lamellaires par l'intermédiaire de l'ionisation du groupement carboxylique (Nowara et al., 1997). Les antibiotiques sont ainsi efficacement piégés dans les phyllosilicates. L'intercalation de l'acide nalidixique dans l'espace interfolioaire des hydroxydes double lamellaire est caractérisée par la formation d'une double couche de NAL impliquant la double liaison C = C du cycle aromatique, le groupe carbonyl et le groupe carboxylique. Cette intercalation est facilitée par la structure tridimensionnelle plane de l'acide nalidixique.

Dans tous les cas, les mécanismes que ça soit une complexation à la surface, un échange ionique ou liaison électrostatique impliqués dans la sorption des FQs restent fortement dépendants du pH du milieu.

Les boues des stations d'épuration sont riches en matière organique, cations et argiles. L'adsorption joue par conséquent un rôle important dans l'élimination des FQs lors du traitement (Golet et al., 2002b; Jia et al., 2012). D'après Heidler et Halden, (2008) la

répartition des (fluoro)quinolones en station d'épuration est de 70% dans les boues contre 30% dans les effluents. Un résultat équivalent a été décrit par Jia et al. (2012) : 50 à 87% de la quantité initiale des (fluoro)quinolones a été trouvée dans les boues des stations d'épurations.

Par contre même si la sorption limite la (bio)disponibilité des polluants dans l'environnement, ce mécanisme n'aboutit pas à leur disparition puisque les contaminants sont transférés vers un autre compartiment de l'environnement au lieu d'être complètement éliminés. La forte adsorption des (fluoro)quinolones aux sols et sédiments peut influencer négativement leur photodégradation et leur biodégradation en rendant les polluants moins disponibles.

■ Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (AOPs *Advanced Oxidation Processes*) ont fait leurs preuves dans le traitement des eaux à potabiliser, des eaux usées d'origine urbaine et des effluents industriels contaminés par les composés organiques récalcitrants à la dégradation. Ce sont des techniques rapides, simples et adaptées à toutes formes de polluants. Elles se basent sur la génération de réactifs radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles non sélectifs (HO^\bullet) en présence d'un oxydant (ozone E° 2,07 V ; peroxyde d'hydrogène E° 1,78 V ; oxygène E° 1,23 V). On cite à titre d'exemple, les procédés catalysés par le fer sous forme dissoute, Fe^{2+} ou Fe^{3+} (Fenton classique), ou sous forme solide tels que les oxydes de fer ou le fer zéro (Fenton hétérogène). Le procédé Fenton est accéléré en combinant à ces réactions l'irradiation lumineuse (photo-Fenton) ou la génération électrochimique du peroxyde d'hydrogène (électro-Fenton).

Divers procédés de traitement ont été appliqués à des solutions aqueuses pures et/ou à des effluents contenant des (fluoro)quinolones (Calza et al., 2008; Xiao et al., 2013; Zhang et al., 2008; Zhang and Huang, 2005). Par contre, peu d'études ont été réalisées concernant la dégradation de l'acide nalidixique par les procédés d'oxydation avancée.

Fan et al. (2013) ont montré une élimination complète de l'acide nalidixique par le procédé Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) à pH 3 et en solution pure, avec un taux de minéralisation de l'ordre de 28%. Les auteurs expliquent la réaction de dégradation suivant deux étapes : la première lente correspond à la complexation du Fe(III) par l'acide nalidixique et la deuxième étape plus rapide correspond à la dégradation de NAL par les ions ferriques dissous. La cinétique de la réaction est corrélée avec la quantité initiale de Fe(III). Après 60 minutes de réaction, 16 produits d'oxydation ont été identifiés dans cette étude. Ces produits, générés selon les

auteurs pas des attaques électrophiles des radicaux hydroxyles, résultent généralement de l’ouverture du cycle au niveau du carbone 3, combiné ou non à des hydroxylations et N-déalkylation. Cependant, les auteurs n’indiquent aucun autre élément de preuve que la masse moléculaire à l’appui de leurs identifications structurales (analyses LC-MS sur appareil à simple quadripôle, donc à résolution unitaire).

Des équipes espagnole et italienne ont abondamment publié ensemble depuis 2009 sur la dégradation de l’acide nalidixique par photo-Fenton, photocatalyse hétérogène en présence de TiO₂ et ozonation à pH acide (Laera et al., 2012; Petronella et al., 2013; Pollice et al., 2012; Sirtori et al., 2011; Sirtori et al., 2009a; Sirtori et al., 2009b, 2009c). Dans tous les cas, la réaction a pu être poussée jusqu’à une élimination complète de NAL y compris dans de l’eau déminéralisée, de l’eau saline et un effluent industriel riche en matière organique (Sirtori et al., 2011). Dans l’eau saline (5 g.L⁻¹ de NaCl), le processus était ralenti par la présence des ions chlorures, à cause de la formation des complexes Cl-Fe(III) ou la formation des radicaux Cl[·] moins réactifs que les radicaux hydroxyles. Certains produits de dégradation étaient communs aux différentes études de ce groupe, en particulier les produits issus d’une hydroxylation, d’une N-dééthylation et de l’ouverture de cycle au niveau du carbone 3. Les structures proposées présentent systématiquement un cycle pyridine intact (son substituant méthyle étant éventuellement oxydé). Les identifications sont réalisées par spectrométrie de masse haute résolution, et les formules brutes indiquées permettent de constater des fragmentations (en source) essentiellement par pertes de -18 Da, -28 Da et -44 Da, correspondant à H₂O, CO ou C₂H₂ et CO₂ respectivement.

Dans l’eau saline, un sous-produit chloré a été identifié. Différentes structures ont été proposées pour le produit d’ion pseudo-moléculaire m/z 249 correspondant à une hydroxylation de NAL (MH^+ 233 +16) : soit une hydroxylation sur les groupes méthyle ou N-éthyle soit sur le cycle (Figure I.6) (Fan et al., 2013; Sirtori et al., 2011; Sirtori et al., 2009a). Cependant, les critères d’identification des différents isomères de position entre eux ne sont pas explicités. On notera que Fan et al. (2012) mentionne les deux isomères hydroxylés sur les alkyles.

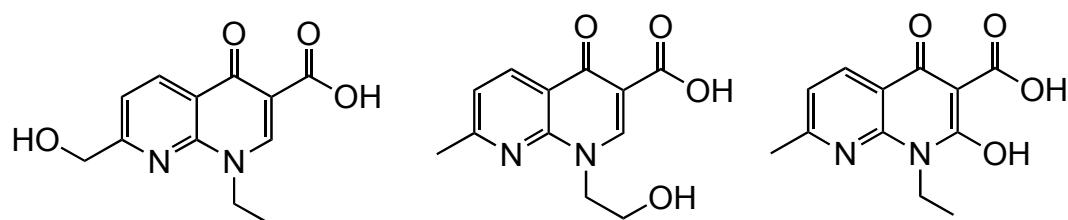


Figure I.6 : Différents isomères de position issus de l'hydroxylation de NAL.

Les différentes études considèrent l'ouverture du cycle pyridone, mais ils ne proposent pas les mêmes réactions. Sirtori et al. (P2 → P3 Figure I.7) indique une hydroxylation du cycle, suivie de l'ouverture du cycle par rupture de la double liaison C2=C3, en indiquant « le carbone 2 est le plus susceptible de subir une attaque électrophile parce qu'il est directement lié à l'atome d'azote qui présente une paire d'électrons libre » (Sirtori et al., 2011). Par contre Fan et al. (2012) ont calculé les densités électroniques du NAL et proposent qu'après attaque électrophile de HO[·] en C3 (celui de plus haute densité), la rupture se produise au niveau de la simple liaison C3-C4 (Figure I.8).

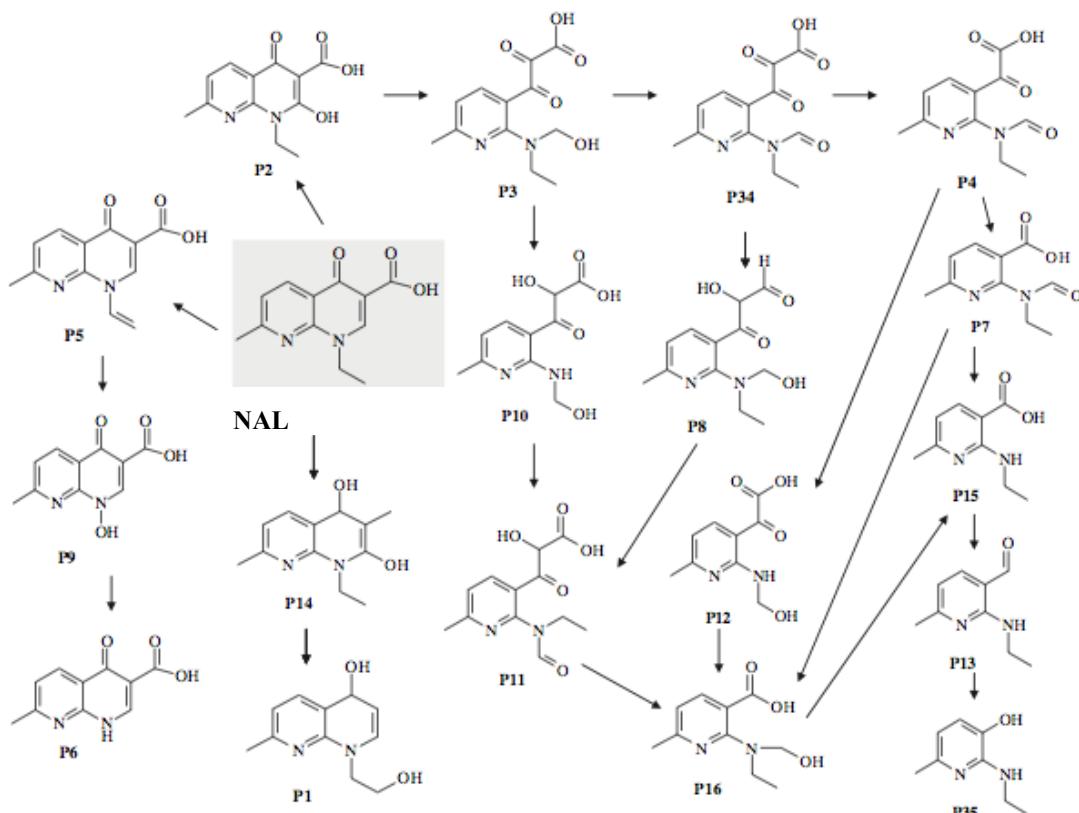


Figure I.7 : Schéma de dégradation de l'acide nalidixique par le procédé du photo-Fenton dans de l'eau déminéralisée à pH acide proposé par Sirtori et al. (2011).

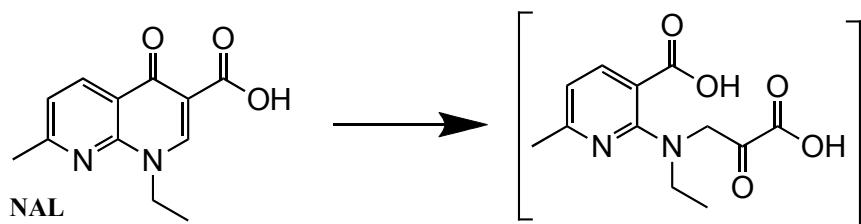


Figure I.8: Initiation de l'ouverture du cycle proposé par Fan et al. (2013).

Des tentatives de couplage avec un traitement biologique ont été mises en place. Mais la contribution de ce dernier était négligeable et dans certains cas les sous-produits se sont avérés toxiques (Pollice et al., 2012; Sirtori et al., 2009c).

I.2. Les oxydes de Fer

I.2.1. Généralités

Le fer est un élément constitutif et fonctionnel essentiel des milieux naturels ; son caractère ubiquiste dans les environnements continentaux en fait un élément chimique de choix car son degré d’oxydation et sa spéciation (phases minérales solides de Fe(III) et/ou Fe(II), complexes organiques) constituent des marqueurs des conditions physicochimiques et du fonctionnement biologique des milieux. C'est le quatrième élément chimique (5,1 % en poids) le plus abondant dans la croûte terrestre, après l'oxygène (47 %), le silicium (28 %) et l'aluminium (8 %) (Butcher et al., 1994). Le fer est très réactif dans les milieux naturels, où il forme des minéraux stables et insolubles de fer ferreux (Fe(II)) et/ou ferrique (Fe(III)) ; il existe au moins 17 minéraux de type oxydes de fer au sens large, répartis entre oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes (Cornell and Schwertmann, 2003). En général, On peut les répartir en trois classes selon l'état d'oxydation du fer :

- Les oxydes ferriques tels que la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et les oxyhydroxydes ferriques tels que la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la ferrihydrite ($5\text{FeOOH}\cdot2\text{H}_2\text{O}$), ou la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$).
- Les oxydes de Fe(II) tels que la wüstite (FeO).

- Les oxydes mixtes constitués d'un mélange de Fe(II) et Fe(III) tels que la magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), et les hydroxydes à valence mixte de Fe(II) et Fe(III) comme les rouilles vertes, dont la teneur en Fe(II) est variable et dépend de l'anion interfoliaire $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2(\text{Cl}, 1/2\text{CO}_3, 1/2\text{SO}_4)_x$.

Les oxydes de fer sont largement utilisés pour leurs propriétés colorantes et pour la catalyse industrielle (Cornell and Schwertmann, 2003 et références incluses). On peut notamment citer la synthèse d'ammonium (processus Haber), la production de l'hydrogène et la désulfurisation du gaz naturel, l'oxydation des alcools. La magnétite et l'hématite sont les principaux oxydes de fer utilisés comme catalyseurs dans les réactions industrielles.

A la surface de la terre, dans les sols et les sédiments, ces minéraux se forment à basse température et ont alors souvent des tailles nanocristallines. Ils sont caractérisés par une grande surface spécifique qui leur confère de fortes capacités de sorption des polluants et des nutriments. Ils influencent donc les cycles biogéochimiques de certains nutriments (e.g., C, N et P) et la mobilité d'un grand nombre de polluants organiques et inorganiques (Borch et al., 2010; Cooper and Vasudevan, 2009; Cornell and Schwertmann, 2003; Figueroa and Mackay, 2005; Filius et al., 1997; Tofan-Lazar and Al-Abadleh, 2012).

Les (hydr)oxydes mixtes de Fe(II) et Fe(III), existent surtout dans les zones anoxique et suboxique des écosystèmes naturels (sols, sédiments et aquifères). En absence d'oxygène, sous l'action des microorganismes hétérotrophes aéro-anaérobies facultatifs ou anaérobies stricts, les (oxyhydr)oxydes ferriques, comme la ferrihydrite, la goethite, l'hématite, la lépidocrocite, etc., peuvent être réduits via un processus de respiration couplé avec l'oxydation de matières organiques (Lovley, 1991). Suivant les conditions du milieu, le Fe(II) néoformé peut précipiter dans les sols et les sédiments sous forme de sulfures de fer tels que la mackinawite (FeS_{1-x}), la pyrite (FeS_2) et la greigite (Fe_3S_4) dans les milieux riches en soufre, de phosphates ferreux comme la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dans les milieux riches en phosphate (Nembrini et al., 1983), de carbonates ferreux tels que la sidérite (FeCO_3) (Brown et al., 1994; Ellwood et al., 1988), mais aussi sous forme d'oxydes et hydroxydes ferreux-ferriques tels que la magnétite (Fe_3O_4) (Lovley et al., 1987) et les rouilles vertes (Kappler and Straub, 2005; Ona-Nguema et al., 2002a; Trolard et al., 1997). Des processus abiotiques de dissolution réductive puis de reprécipitation peuvent aussi avoir lieu, notamment dans les

milieux où les composés porteurs de groupements sulfhydryles sont fortement concentrés, mais leur contribution dans le cycle biogéochimique du fer serait *a priori* limitée par la nécessité de renouvellement des sources d'électrons.

La présence de Fe(II) structural confère aux minéraux une réactivité de surface particulière qui favorise l'oxydation ou la réduction des composés adsorbés (Amonette et al., 2000; Ayala-Luis et al., 2012; Elsner et al., 2004; Erbs et al., 1999; Hansen et al., 2001; Lee and Batchelor, 2002; Liang and Butler, 2010; Neumann et al., 2009; O'Loughlin and Burris, 2004).

La réactivité des oxydes de fer dépend donc de plusieurs paramètres tels que l'état d'oxydation du fer, la surface spécifique et la taille des particules, la présence d'impuretés et de défauts structuraux. L'efficacité de la dégradation est corrélée à la quantité de Fe(II) dans la structure du minéral et inversement proportionnel à la taille des particules. Le rôle du Fe(II) est encore mal compris : il peut jouer le rôle de réducteur dans certain cas ou bien de catalyseur pour des réactions radicalaires de type Fenton essentiellement basées sur la génération des radicaux hydroxyles (HO^\bullet). En effet, certaines études ont montré que l'addition de fer ferreux sous différentes formes peut contribuer à augmenter la réactivité de la suspension des phases minérales et accélérer la dégradation de certains polluants organiques (Ayala-Luis et al., 2012; Hanna et al., 2010; Lee and Batchelor, 2002).

En effet, le Fe(II) adsorbé à la surface d'un (oxyhydr)oxyde est plus réactif que le Fe(II) dissous suivant les conditions du milieu réactionnel, il peut jouer le rôle d'un réducteur ou d'un oxydant. Par exemple, dans l'étude d'Amonette et al. (2000), le Fe(II) adsorbé à la surface de la goethite est capable de réduire le tétrachlorure de carbone sous des conditions anoxiques tandis que le Fe(II) dissous n'est pas réactif, en raison du fait que la densité électronique autour des ions Fe^{2+} adsorbés est plus importante. De plus, la sorption de plusieurs atomes de Fe(II) en proximité, les uns des autres, favorise le transfert d'électrons multiples facilitant les réactions de réduction (Amonette et al., 2000).

I.2.2. La magnétite

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont essentiellement focalisés sur l'utilisation des nanoparticules de magnétite, en raison de leurs nombreuses applications : médecine, fluide magnétique, catalyseur et nano-adsorbant.

I.2.2.1. Présentation de la magnétite

La magnétite (Mt) est un minéral courant dans la lithosphère, la pédosphère et la biosphère (Cornell and Schwertmann, 2003). C'est un cristal dense de couleur noire, non poreux, basé sur un empilement cubique compact des anions O²⁻ formant une maille cubique à face centrée de paramètre $a = 0,836$ nm. Sa structure spinelle inverse (Figure I.9) lui confère un moment magnétique permanent en dessous de la température de Curie qui correspond à la mise en ordre des sous-réseaux magnétiques octaédriques et tétraédriques de sa structure. Son point de charge, nulle correspondant au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle, est de l'ordre de 7.

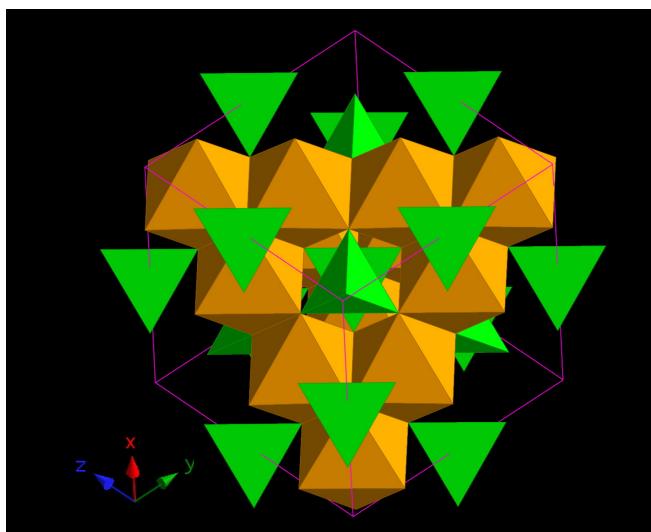


Figure I.9 : Structure spinelle inverse de la magnétite.

Les ions Fe(II) occupent une partie des sites octaédriques symbolisés en jaune et les ions Fe(III) sont dans les sites octaédriques en jaune et tétraédriques en vert.

Lors de son oxydation, la magnétite se transforme généralement en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). On peut écrire le bilan de cette réaction d'oxydation de la façon suivante :



La maghémite (Mh) est isostructural avec la magnétite mais avec $\frac{1}{6}$ de lacunes dans les sites octaédriques dus à l'absence de Fe(II). Les ions Fe(III) occupent tous les sites tétraédriques et $\frac{5}{6}$ des sites octaédriques.

Le mécanisme de transformation de Mt en Mh est relativement complexe et il a été proposé que cette oxydation peut avoir lieu à l'état solide, en particulier lors de l'oxydation à l'air. L'échange électronique avec le milieu extérieur de la particule se passe à la surface de la

particule et les atomes de Fe(II) diffusent du cœur de la particule vers sa surface qui est le lieu d'une surcroissance cristalline, par prélèvement d'atomes d'oxygène du milieu. Plus le diamètre des particules est grand, plus le temps nécessaire pour la diffusion vers la surface est long et plus grande est la quantité de Fe(II) conservée au cœur de la particule (Vikesland et al., 2007 et références incluses). Ce mécanisme est également invoqué en suspension aqueuse en présence d'oxygène dissous. Cependant, à pH acide, la dissolution de la magnétite est également à prendre en compte (réaction 2) (White et al., 1994)



Le solide formé lors de d'oxydation de $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ peut alors potentiellement avoir une structure qui va dépendre des conditions expérimentales.

La magnétite possède des propriétés de surface intéressantes vis-à-vis des polluants. Sa surface spécifique peut varier de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ à plus de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ en fonction des conditions de formation (Cornell and Schwertmann, 2003). Un autre avantage que présentent les particules de ce minéral est qu'elles sont magnétiques et peuvent donc facilement être séparées en suspension aqueuse en utilisant de faibles champs magnétiques (Yavuz et al., 2006). La magnétite est formée lors des processus de corrosion abiotique du fer métallique (Kohn et al., 2005). A ce titre, elle est un intermédiaire minéral important dans les procédés de dépollution des eaux basés sur l'utilisation du Fe(0) (Manning et al., 2002).

I.2.2.2. Synthèse de la magnétite

La façon dont les nanoparticules de magnétite sont synthétisées détermine leur taille et leur morphologie, qui sont les principaux facteurs influençant leur réactivité. Il existe trois principales voies de formation de la magnétite, soit chimiquement par (i) co-précipitation directe des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par ajout d'une base forte (Massart and Cabuil, 1987; Ona-Nguema et al., 2010), (ii) adsorption d'ions Fe^{2+} sur une oxyhydroxyde ferrique tel que la ferrihydrite (Tronc et al., 1992) ou la lépidocrocite (Tamaura et al., 1983) et neutralisation de cette suspension, soit (iii) par réduction bactérienne d'un oxyhydroxyde ferrique, ferrihydrite (Glasauer et al., 2003; Lovley et al., 1987) ou la lépidocrocite (Cooper et al., 2000; Ona-Nguema et al., 2002b; 2002c) en milieu neutre. Et plus classiquement, la magnétite peut être obtenue par précipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu basique suivant la « Méthode de Massart » (Massart and Cabuil, 1987). La taille des particules varie alors en fonction du pH,

la concentration initiale des cations et le type de base utilisé (Jolivet et al., 2004). C'est une méthode très simple et rapide, la précipitation a lieu juste après avoir mélangé les réactifs. Cette dernière méthode a été retenue dans notre travail et sera développée en détail dans le chapitre III.

I.2.2.3. Application environnementale et médicale des nano-magnétites

En raison de leur taille, de leurs propriétés magnétiques et de leur réactivité, les nanoparticules de magnétite ont des applications anciennes et plus émergentes dans différents domaines. Par exemple, elles ont été proposées comme un agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) permettant de distinguer les tissus malades (Cheng et al., 2005; Weissleder et al., 1992) et sont à l'étude comme vecteur de substances pharmaceutiques actives pour les applications thérapeutiques, notamment pour des tumeurs cancéreuses (Escobar Zapata et al., 2012). La magnétite est également proposée pour des applications environnementales en tant que :

- (i) **Adsorbant** : En raison de sa grande surface spécifique, la magnétite (Mt) présente un fort potentiel vis-à-vis de l'adsorption de certains composés inorganiques tels que les carbonates (Roonasi and Holmgren, 2010), silicates (Yang et al., 2009), sulfates (Roonasi and Holmgren, 2009), phosphates (Giannoulis et al., 2012), du fluor (O'Loughlin and Burris, 2004), de l'arsenic (Morin et al., 2009; Wang et al., 2011), de l'antimoine (Mittal et al., 2013), et du sélénum (Martinez et al., 2006). Par exemple, Shen et al. (2009) ont démontré que l'adsorption à la surface de la magnétite constitue une voie importante pour le traitement des eaux usées contaminées par les métaux tels que le chrome, le cuivre, le cadmium et le nickel. La capacité d'adsorption des particules de Mt est inversement proportionnelle à la taille des particules et dépend largement du pH. L'intérêt de ses capacités d'adsorption a également été démontré pour des composés organiques, en particulier deux antibiotiques : la chlorotétracycline (Zhang et al., 2011) et la ciprofloxacine, qui appartient à la famille des quinolones (Rakshit et al., 2013).

(ii) **Catalyseur :** La présence de Fe(II) confère à la magnétite des propriétés catalytiques intéressantes. Sa réactivité de surface lui permet de réduire en conditions anoxiques, certains composés adsorbés à sa surface tels que les chromates (Peterson et al., 1997), les composés chlorés tels que les éthylènes chlorés (Lee and Batchelor, 2002), le tétrachlorure de carbone (Danielsen and Hayes, 2004; Vikesland et al., 2007), l'hexachlorobenzène et le 4-chloronitrobenzène (Elsner et al., 2004). Le mécanisme réactionnel de la magnétite, sous des conditions anoxiques, implique le transfert d'un électron du Fe(II) structural au substrat qui est la suite réduit. Cette réaction est plus importante à pH alcalin, c'est-à-dire au dessus du point de charge nulle de la magnétite, où les surfaces déprotonées présentent une densité électronique plus importante.

De plus, la magnétite peut catalyser des réactions de types Fenton en présence d'oxydants forts et/ou d'oxygène (Matta et al., 2007 ; Matta et al., 2008; Sabri et al., 2012; Usman et al., 2012a; 2012b; Zeng et al., 2011). Il a été récemment démontré qu'en présence d'oxygène, la magnétite catalyse l'oxydation de l'As(III) en As(V), moins毒ique pour l'homme (Ona-Nguema et al., 2010).

Chapitre II

Revue bibliographique

CHAPITRE II- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Parmi les procédés d’oxydation avancée, le réactif de Fenton a fait ses preuves pour la dégradation des contaminants organiques.

Initialement décrit par Henry J.H. Fenton en 1894, pour l’oxydation du fer ferreux par le peroxyde d’hydrogène, c’est quarante ans plus tard, que Haber et Weiss. (1934) ont déterminé que l’espèce majoritaire responsable de l’oxydation à pH <3 était le radical hydroxyl HO[•]. Le Tableau I.1 présente les principales réactions susceptibles de se produire en présence du seul réactif du Fenton. La réaction principale souvent appelée la réaction d’initiation (Tableau II.1, Eq. 1) se produit dès que les réactifs, fer ferreux et peroxyde d’hydrogène, sont mis en solution. Elle met en évidence la formation de radicaux hydroxyles HO[•] dans le milieu. Cette réaction radicalaire se propage par la suite dans une chaîne de réactions complexes avec la génération de plusieurs radicaux libres impliqués dans l’oxydation des polluants, tels que les radicaux hydroperoxydes (HO₂[•]) et les radicaux superoxydes (O₂^{•-}) (Venny et al., 2012; Yap et al., 2011).

Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l’ion ferreux est remplacé par d’autres cations tels que Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺. Ces systèmes sont souvent dénommés «réactions de types «Fenton-like»» (Ikehata and El-Din, 2006; Pereira et al., 2012). Par contre, ces systèmes restent moins réactifs que la réaction de Fenton classique (Ensing et al., 2003).

Ces techniques sont simples, rapides et très efficaces : si les concentrations des réactifs ne sont pas limitées, les composés organiques peuvent être complètement minéralisés (Neyens and Baeyens, 2003). Ces réactions s’appliquent de façon optimale à pH compris entre 2 et 3 (Venkatadri and Peters, 1993). En effet, en dessous de pH 2, l’efficacité de la réaction est limitée par la formation des complexes ferriques *e.g.*, (FeOOH)²⁺, Fe(OH)(OOH)⁺, par la présence du système (Fe(III),H₂O₂) et par l’augmentation du rôle piégeur des radicaux hydroperoxydes suivant l’équation 3 ($\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$) (Tang and Huang, 1996). Par ailleurs, la formation des complexes ferriques au-delà de pH 5 inhibe également la réaction. Par conséquent, ces applications sont limitées par un domaine limité de pH.

Différentes techniques se basant sur le principe du Fenton classique ont été développées (Tableau II.2) afin d’augmenter l’intervalle de pH, réduire les coûts et augmenter l’efficacité

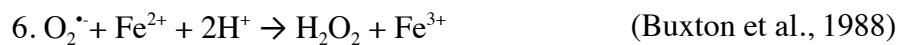
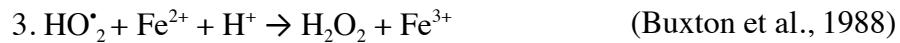
du système. Ces différents développements combinent différents procédés par exemple la photolyse UV de H_2O_2 pour produire des HO^\cdot (photo-Fenton) (Zapata et al., 2009), la production électrochimique de H_2O_2 (électro-Fenton) (Brillas et al., 1998, Chiron et al., 2006), et plus récemment l'utilisation des phases solides riches en fer comme catalyseurs (Fenton hétérogène) (Matta et al., 2007). L'oxydant le plus utilisé est le H_2O_2 , mais récemment l'utilisation de l'oxygène comme oxydant dans le système Fenton fait l'objet d'une attention particulière. Ses avantages sont d'une part son efficacité à oxyder le Fe(II) en générant des radicaux réactifs et d'autre part son omniprésence dans la nature, donc son caractère écologique et économique.

Tableau II.1 : Réactions de Fenton principales. Ce tableau a été reproduit de Yap et al. (2011).

Réaction d'initiation



Réactions secondaires



Terminaison



Tableau II.2 : Différentes variantes de la réaction de Fenton. Tableau modifié de Wang et al. (2012).

	Réactifs	pH	Fer dissous	Lumière
Fenton classique	H ₂ O ₂ , Fe ²⁺	2–4	Oui	Non
Fenton-like	H ₂ O ₂ , Fe ³⁺ /Cu ²⁺ / Mn ²⁺ /Co ²⁺	2–4	Oui	Non
Photo-Fenton	H ₂ O ₂ , complexe de fer, fer dissous	acide → neutre	Oui	Oui
Fenton hétérogène (Heterogeneous Fenton)	H ₂ O ₂ , phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Non
Electro-Fenton	H ₂ O ₂ électrogénéré, Fe ²⁺	2–4	Oui	Non
Photo-Fenton hétérogène	H ₂ O ₂ , phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Oui
Photoélectro-Fenton hétérogène	H ₂ O ₂ électrogénéré, phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Oui
Fenton classique/hétérogène en présence d'oxygène dissous	O ₂ , Fe ²⁺ / phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Non

La partie qui suit de ce chapitre sera consacrée essentiellement au procédé de Fenton hétérogène et homogène catalysé par l'oxygène. L'article de synthèse n'a pas pour but de détailler les principes de fonctionnement mais simplement de mettre en relief l'efficacité du système, les réactions qui peuvent se produire et les radicaux libres formés répertoriés dans la littérature.

Toutes les références de cette partie sont indiquées à la fin de la thèse.

Fenton reactions: insights into the role of oxygen – *a review*

SANDY G. ARDO^{†,‡}, GUILLAUME MORIN[†], GEORGES ONA-NGUEMA[†], SYLVIE NELIEU[‡]

[†] Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590, CNRS – UPMC – IRD – MNHN, 4 Place Jussieu 75252 Paris Cedex 05, France

[‡] INRA, UR251 PESSAC, F-78026 Versailles Cedex, France

To be submitted to

Journal of Hazardous Materials

Corresponding author: Guillaume Morin; e-mail: sandy.ardo@impmc.upmc.fr

II.1. Introduction

In the last decades, increasing attention has been paid to the advanced oxidation processes (AOPs) in the treatment of waters, wastewaters and soils because of their high oxidative power towards refractory organic pollutants that are difficult to eliminate by conventional methods (Pereira et al., 2012). The use of catalysts in AOPs improves the performance of pollutants removal, increases the reaction rates and allows a better finishing (better decolorization, elimination of harmful products in traces, etc.) while maintaining a lower cost of these technologies (Perathoner and Centi, 2005).

First named by Glaze et al., (1987), AOPs are based on the generation of reactive radicals, mainly hydroxyl radicals (HO^\bullet). HO^\bullet are short lived, highly reactive, non-selective oxidizing agents therefore they are capable of decomposing a wide variety of organic and inorganic pollutants (Herney-Ramirez et al., 2010; Venny et al., 2012). The most common oxidants used are ozone, permanganate or persulfate and hydrogen peroxide (Fang et al., 2013; Rivas, 2006).

Among the AOPs, the Fenton reaction is the most investigated. It was initially reported by Henry J.H. Fenton for the oxidation of tartaric acid using peroxides combined with Fe(II) salts (Fenton, 1894). It has been used for the first time for the elimination of organic compounds in industrial wastewaters in the late 1960s. Subsequently, its efficiency has been proved for the removal of many organic contaminants such as atrazine (Arnold et al., 1995), chlorinated aromatic hydrocarbons (Barbeni et al., 1987; Kwon et al., 1999; Sedlak and Andren, 1991), nitroaromatics (Kiwi et al., 1994; Liou and Lu, 2007). The hydroxyl radical is able to react with an organic substrate by hydrogen abstraction, hydroxyl addition or electron transfer and the generated organic radical subsequently undergoes a series of reactions to form various oxidation products.

In addition to the classical Fenton reaction, using soluble Fe(II) as iron source, several combined processes were developed in the recent years to improve the removal of the pollutants, to reduce costs, to increase the pH range and to avoid the formation of sludge. Among them, the photo-Fenton combines the classical Fenton reaction with irradiation, electro-Fenton consists of *in situ* electrochemically continuous generation of H_2O_2 and heterogeneous Fenton uses iron bearing materials as an iron source. The common and main

aspect of these different processes is producing hydroxyl radicals, one of the most powerful oxidants known ($E^\circ = 2.73 \text{ V}$).

The classical Fenton reaction is based on the activation of hydrogen peroxide (H_2O_2) by aqueous ferrous iron (Fe(II)) under acidic conditions to form hydroxyl radicals HO^\cdot (Haber and Weiss, 1934). The initiation reaction is shown in Eq. (1).



This catalytic reaction is then propagated in a complex chain reactions with the generation of other radicals that can be involved in the oxidation of pollutants, as perhydroxyl radicals (HO_2^\cdot) and superoxide radicals ($\text{O}_2^\cdot-$).

Several studies have reported that other cations such as Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} can also mediate the Fenton reaction, these reactions are referred to as the “Fenton-like processes” (Ikehata and El-Din, 2006; Pereira et al., 2012). However, despite the efficiency of Fenton-like reagent, they are less reactive than the Fenton’s reagent (Ensing et al., 2003).

Fenton-reaction has attracted attention because of its simplicity, rapidity and highly efficiency in organic contaminant removal. If the concentrations of reactants are not limiting, the organic compounds can be completely mineralized (Neyens and Baeyens, 2003). The efficiency of the Fenton process highly depends on reagent’s concentrations, ratios and pH. The optimum pH for homogenous Fenton oxidation is around 3. Below this pH the hydroxyl radicals are scavenged by protons while a pH above 5 induces the precipitation of Fe (III) as an oxyhydroxide (Herney-Ramirez et al., 2010; Venny et al., 2012). The reaction being highly dependant on the pH, large amounts of acids are required to maintain the pH and avoid the production of large amounts of ferric hydroxide sludge creating a secondary contamination plus other environmental problems (Herney-Ramirez et al., 2010; Venny et al., 2012). Therefore, the classic Fenton reaction is limited by a narrow pH range making the process not adapted to be applied in natural conditions (Wang et al., 2012). Another disadvantage of the homogenous Fenton reaction is the formation of sludge who needs extensive amount of chemicals to be removed plus high concentrations of metal is leached in the final effluent which needs a secondary treatment (Duarte et al., 2009). All these requirements would increase the price of the process.

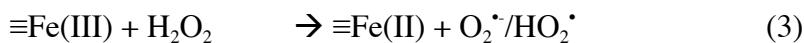
Reaction mechanisms of the homogenous reactions are extensively documented (Neyens and Baeyens, 2003; Venny et al., 2012; Yap et al., 2011). In this review, we focus on the heterogeneous Fenton process and the use of oxygen as oxidant.

II.2. Fundamentals on the heterogeneous Fenton process

To overcome the disadvantages of the classic Fenton reaction, several studies have been made to prove that solid Fe-based phases such as Fe (hydr)oxides (Matta et al., 2007; Pereira et al., 2012; Sabri et al., 2012; Usman et al., 2012a; Watts et al., 1999; Xue et al., 2009b); zeolite (Fajerwerg and Debellefontaine, 1996; Gonzalez-Olmos et al., 2011); clays (Ramirez et al., 2007; Song et al., 2006) and zero valent iron (ZVI) (Costa et al., 2008; Lucking et al., 1998) can act like a source of iron and are able to catalyze Fenton-like reactions over a wide range of pH. As those phases are solid, their use can be classified as “heterogeneous Fenton” reaction.

Tyre et al. (1991) documented that four biorefractory compounds were oxidized by H_2O_2 without dissolved iron addition; they proposed that iron oxyhydroxides might catalyze heterogeneous Fenton-like reactions. Both Ferric (goethite, hematite, ferrihydrite, lepidocrocite) and Fe(II) bearing minerals oxides (pyrite, magnetite, green rust) can be used to remove organic contaminants (Hanna et al., 2010; Huang et al., 2001; Matta et al., 2007; Matta et al., 2008; Tyre et al., 1991; Usman et al., 2012a; Usman et al., 2013; Usman et al., 2012b; Xue et al., 2009b; Zhang et al., 2009b). They were demonstrated effective for the removal of a wide range of organic pollutants as PCPs (Xue et al., 2009a), quinoline (Guimaraes et al., 2008), textile wastewater (Dantas et al., 2006), HAP (Usman et al., 2013; Usman et al., 2012b).

In these processes, contaminants may be oxidized in the solution via the iron ions released from the mineral structure or at the surface of the solid after sorption (Borch et al., 2010). However, the mechanism of this process is not well understood yet. Several studies suggested that the decomposition of H_2O_2 generally occurs on the surface active sites of the iron oxides, thus generating hydroxyl radicals responsible for pollutants degradation (Kwan and Voelker, 2003; Lin and Gurol, 1998; Watts et al., 1999). A number of mechanisms have been proposed for the catalytic decomposition of H_2O_2 by the heterogeneous catalyst all based on the classical Haber-Weiss mechanism (Kitajima et al., 1978; Lin and Gurol, 1998; Song et al., 2006). For example, Song et al. (2006) proposed the following mechanism:





The symbol \equiv in the reactions (2-5) represents the surface of the catalyst. In this mechanism, the role of H_2O_2 is the oxidation of the oxide surface. A series of chain reactions is then triggered in a similar way to the Haber-Weiss mechanism, generating different active intermediates such as HO^\cdot , O_2^\cdot and HO_2^\cdot . The radicals produced can react rapidly with organic compounds. Fe(III) produced in the first reaction could react with H_2O_2 to produce hydroperoxyl and superoxide radicals and regenerating the oxide surface.

Given that the reaction of Fe(III) with H_2O_2 is much slower than that of Fe(II) , the reduction of Fe(III) to Fe(II) (Eq.3) is considering the rate-limiting step in the overall reaction and could conduct to the passivity of the catalyst. Song et al. (2006) studied the possibility of generating Fe(II) from the photolysis of photoreactive Fe(III) species. Structural Fe(III) showed poor activity under UV irradiation, but introducing photoreactive organic species promoted greatly the decomposition of H_2O_2 . In fact, these organics assisted the decomposition of H_2O_2 by reducing structural Fe(III) to Fe(II) . A mechanism involving a Fe(III) -initiated decomposition of H_2O_2 was also proposed (Dantas et al., 2006; Lin and Gurol, 1998). The initiation reaction consists in the adsorption of H_2O_2 on Fe(III) sites forming a precursor surface complex ($\equiv\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}_2$) yielding afterwards $\equiv\text{Fe(II)}$ and HO_2^\cdot . Then, $\equiv\text{Fe(II)}$ generated reacts with free H_2O_2 to form reactive oxygen species according to Eq.2.

Oxidation state of the iron bearing minerals and the iron dissolution rate are a key factor for effective elimination of pollutants in the heterogeneous Fenton-like reactions. Fe(II) bearing minerals (pyrite, magnetite and green rust) were shown more effective in the elimination of 2,4,6-trinitrotoluene in soils than ferric oxides (hematite, goethite, lepidocrocite and ferrihydrite) (Matta et al., 2007; Matta et al., 2008). Lin and Gurol (1998) reported that the decomposition rate of H_2O_2 is directly proportional to the iron oxide concentration. In addition to the oxidation state, the reaction activity of the iron oxide depends also on its crystallinity and surface area (Huang et al., 2001; Valentine and Wang, 1998).

The advantages of heterogeneous Fenton-like reactions are that 1) iron bearing minerals are ubiquitous present in soils and natural environment under oxic and anoxic conditions and they are efficient at circum-neutral pH; therefore 2) they can be used for in situ remediation for groundwater and soils where pH cannot be adjusted (Matta et al., 2007), 3) the catalyst can be

easily recovered after water treatment by sedimentation or filtration in case of non-magnetic minerals or by applying a very low magnetic field in case of maghemite and magnetite (Yavuz et al., 2006). Afterwards, 4) the catalyst can be recycled and regenerated, 5) using iron oxides as Fenton-like catalysis prevents from the iron oxide precipitation that occurs when soluble iron is used. In fact, the iron species are immobilized within the iron mineral structure and thus, as result, hydroxyl radicals are generated continuously from the decomposition of H_2O_2 and iron hydroxide precipitation is prevented.

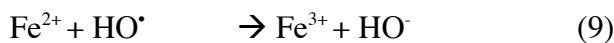
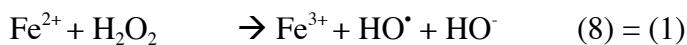
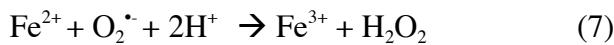
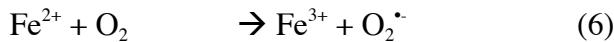
However, the decomposition rate of organic contaminants remains slower than through the classic Fenton reaction using dissolved Fe(II) at acidic pH (Xue et al., 2009b). Another disadvantage of the heterogeneous Fenton-like process is the passivation of the surface of the solids. To minimize this problem, some studies proposed the use of composite based on Fe(0)/ Fe_3O_4 (Costa et al., 2008; Moura et al., 2005). These composites were highly active due to the presence of Fe(II) on the magnetite surface while the system Fe(0) played the role of electron transfer agent reducing Fe(III) and regenerating Fe(II).

II.3. Fundamentals on the O_2 mediated classic/Heterogeneous Fenton-like reactions

Most studies were mainly focused on the use of strong oxidants and didn't pay attention to the role of oxygen in the Fenton reaction. O_2 ($Eh^0 = 1.23$ V) is less powerful oxidant compared to HO^\cdot ($Eh^0 = 2.8$ V) (Hickling and Hill, 1950), O_3 ($Eh^0 = 2.07$ V) and H_2O_2 ($Eh^0 = 1.78$ V) but it is well known that it could react with Fe(II) to produce reactive oxygen species (ROS) including superoxide (O_2^\cdot/HO_2^\cdot), hydrogen peroxide (H_2O_2) and hydroxyl radical (HO^\cdot) (Pham and Waite, 2008). The presence of oxygen favours the degradation of the organic compounds and reduces the quantity of oxidants required for the reaction (Sedlak and Andren, 1991). Gallard et al. (2001) demonstrated that the relative rates of degradation of diuron and isoproturon doubled in the presence of dissolved oxygen than in its absence. Therefore the use of oxygen like an oxidant could be an ecological alternative for strong chemicals (Table II.3).

II.3.1. Homogeneous Fenton reactions

The kinetics of Fe(II) oxidation was widely reported in fresh water (Davison and Seed, 1983; Ghosh, 1973; Stumm and Lee, 1961) and in seawater (Kester et al., 1975; Millero et al., 1987). The model of Fe (II) oxidation proposed by King et al. (1995) and based on the Haber-Weiss mechanism is the most used approach as a basis for iron speciation (Rose and Waite, 2002). The mechanism is described by reactions 6-9:



O_2 reduction by Fe (II) leads to the formation of $\text{O}_2^{\cdot-}$ who quickly reacts with Fe (II) to yield H_2O_2 , a precursor of reactive radicals. Reactions 6 and 8 (Eq 8 = Eq 1) are considered rate limiting and highly pH dependant. The half-life of reaction 6 is approximately 45 h, 4.5 h and 27 min at pH 6, 6.5 and 7 respectively (Keenan and Sedlak, 2008), with an exponential increase of $\text{O}_2^{\cdot-}$ concentration as a function of pH.

King et al. (1995) showed that HO^{\cdot} is not effective as Fe (II) oxidant and he is more likely to react with other reductants such as Cl^- and HCO_3^- . On the other hand, the authors didn't include the reduction of Fe (III) by superoxide and precipitation of Fe (III) phases. Reactions found to be significant in the oxidation process (Pham et al., 2006; Rose and Waite, 2002). Stumm & Lee. (1961) consider that the reaction of Fe(II) with oxygen generally leads directly to ferric oxides or hydroxides. At micromolar concentrations, the kinetics of oxidation of inorganic Fe(II) can be described as a function of pH and oxygen concentration (Stumm and Lee, 1961).

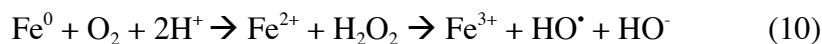
In natural systems, Fe (II)-organic complexes play an important role in the Fe (II) oxidation rates. They can retard or accelerate the process, per example Santana-Casiano et al., (2000) reported that the presence of alanine and glutamic acid didn't affect the oxidation kinetics of Fe(II), however EGTA inhibited the oxidation of Fe(II) by forming a strong ferrous complex and EDTA increased the oxidation of ferrous iron forming a Fe(II)-EDTA complex that showed photoreduction in the presence of light, regenerating Fe(II) (Santana-Casiano et al.,

2000). The presence of ascorbic acid can promote the Fenton reaction by reducing Fe(III) and dissolved oxygen (Faure et al., 2013). Furthermore, Fe(II) bound to solid phases *e.g.*, magnetite, green rust, ferrihydrite, hematite, was found more reactive than dissolved iron (Gorski and Scherer, 2009; Gregory et al., 2004; Vikesland and Valentine, 2002). The enhanced reactivity is thought to result from the formation of inner-sphere bond between Fe(II) and hydroxyl groups on the surface of the oxide which increased the electron density of the adsorbed Fe(II) (Charlet et al., 1998; Gregory et al., 2004).

In a recent study, Hug et al. (2001) found that arsenic (As) was oxidized in parallel to the reduction of dissolved oxygen by ferrous iron at neutral pH. However, the use of HO[•] scavengers such as 2-propanol and 3-butanol decreased slightly the oxidation of As. A later study was conducted to explain the role of O₂^{•-}; HO₂[•]; H₂O₂ and HO[•] in the process of Fe(II/III) oxidation/reduction at neutral pH (Hug and Leupin, 2003). At acidic pH (3.5) the reaction was completely quenched by 2-propanol; HO[•] is therefore the principal oxidant at acidic pH. O₂^{•-} and HO₂[•] were also discounted as significant oxidants. Subsequently, they proposed Fe(IV) as the main oxidant at neutral pH. Evidence for a ferryl species was also reported at acidic pH by previous studies (Kremer, 1999; Reinke et al., 1994). However, the role of Fe(IV) in the Fenton reaction is a controversial issue and largely depends on the probe compound used (Noubactep, 2009; Pang et al., 2011a, b).

II.3.2. Heterogeneous Fenton reactions

The applications of zero valent iron (ZVI) for the removal of contaminants in water have received considerable attention in recent years (Table II.3). The corrosion of ZVI by oxygen can lead to the generation of ROS capable of degrading organic compounds (Lee and Sedlak, 2008). The reaction is enhanced by the generation of Fe(II) and H₂O₂ in parallel with the oxidation of Fe⁰ by O₂ via the Eq.10 leading to the propagation of the classic Fenton reaction (Keenan and Sedlak, 2008).



$$(\text{Eh}^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0)) = -0.447 \text{ vs Eh}^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)) = +0.695 \text{ V (Lide, 1996)}$$

The nature of the reaction is highly pH-dependant, with higher efficiency at acidic pH (He et al., 2013; Joo et al., 2005; Xia et al., 2014). The release of dissolved Fe(II) decreased at higher pH due to Fe(II) and Fe(III) adsorption or precipitation on the ZVI particles. However, oxidation of ferrous iron by O₂ without the addition of ZVI was more efficient at pH values above 6 with half-lives greater than 450 h, making the oxidation of Fe(II) by oxygen the main reaction under neutral pH conditions and ZVI only served as an iron source (Keenan and Sedlak, 2008).

Therefore, at acidic pH, the oxidation of Fe(II) by dissolved oxygen is negligible and H₂O₂, formed by corrosion of Fe(0) is the only significant oxidant for Fe(II) (Eq.10). The corrosion of Zero valent iron in presence of oxygen and operating at neutral pH was found efficient for the treatment of secondary effluent and natural waters contaminated by a wide range of organic and inorganic contaminants (Deng et al., 2013). The same group reported the use of ZVI for the treatment of water containing EDTA, pharmaceuticals and heavy-metals and the inactivation of *E. coli* under air-aerated conditions (Englehardt et al., 2007; Englehardt et al., 2013). However the authors like most other studies didn't investigate the corrosion products of ZVI neither their role in the oxidation/adsorption of the pollutant (Keenan and Sedlak, 2008; Noradoun and Cheng, 2005). Sarin et al. (2004) indicate high concentration of Fe(II) in the porous core present as dissolved or as solids, such as Fe(OH)₂, magnetite (Fe₃O₄) along to green rust, ferrihydrite and ferric hydroxides. The shell-like layer is predominantly composed of Fe₃O₄ and goethite whereas the top surface layer it is covered with lepidocrocite and amorphous Fe(OH)₃. These positions suggest that the oxidation of dissolved Fe(II) or Fe(II) structured in magnetite is the main phase responsible of the ROS generation. The diminution of the reactivity and rate of Fe(0) oxidation is thus due to the formation of coatings of Fe(III)-oxides (Joo et al., 2004; Noradoun et al., 2003). This passive layer protects the remaining Fe(0) from oxidation.

The efficiency of ZVI/O₂ was not significantly affected by the presence of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ (50 mM). However, it decreased in the presence of NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ as coexisting ions with concentrations of 10 mM (He et al., 2013). Further studies investigated the role of Fe²⁺: in pH range 2-4 the degradation efficiency decreased, whereas increased in pH range 5-7. It can easily be explained: at acidic pH, the excess of Fe²⁺ ions may consume the HO[•] in the system, which limits the degradation of pollutants; whereas at higher pH the Fe²⁺ released from ZVI is

rapidly oxidized or precipitate, therefore the addition of dissolved Fe^{2+} increases the degradation (He et al., 2013).

The effect of natural organic matter is still unclear, and results are often conflicted for the classic Fenton reaction (Lindsey and Tarr, 2000a; Vione et al., 2004). As for the ZVI/ O_2 system, Joo et al. (2005) reported the decreased of the system efficiency in the presence of humic acid at pH 3, but on the other hand, Kang et al. (2009) found that higher concentration of H_2O_2 and Fe^{2+} were generated in the ZVI suspensions in the presence of natural organic matters (NOM) thus enhancing the oxidative degradation of 4-chlorophenol. NOM can plays the role of an electron shuttle accelerating the electron transfer from the iron surface to oxygen which leads to the enhanced production of the Fenton reagent.

Although the ZVI/ O_2 system is efficient for contaminant oxidation, it's applicability is limited by the low yields of oxidants, less than 10% of the Fe(0) is converted into oxidants capable of degrading contaminants (Keenan and Sedlak, 2008). The loss of H_2O_2 through the four-electron transfer process (Eq. 10) and the precipitation of iron (hydr)oxides at high pH limit the process.

Furthermore, Fe(II) bearing minerals are able to activate molecular oxygen. Ona-Nguema et al. (2010) reported for the first time the oxidation of As(III) after adsorption on magnetite surface by dissolved O_2 . Magnetite is a mixed Fe(II,III) oxide, known to be a product of ZVI corrosion (Cornell and Schwertmann, 2003). However, this study didn't provide direct evidence reporting the generation of ROS. Recently, Fang et al. (2013) demonstrated that reactive oxygen species generated by magnetite nanoparticles (MNPs) as a function of pH could efficiently degrade 2-chlorobiphenyl in presence of O_2 . Under acidic conditions, EPR measurements confirmed the degradation of 2-CB was mainly due to HO^\cdot generated by magnetite nanoparticles. They noted that the mechanism of HO^\cdot generation by MNPs is due to the leaching of Fe(II) from the mineral structure. Then dissolved iron undergoes a similar mechanism to the one proposed by King et al.(1995). The formation of O_2^\cdot and H_2O_2 was proved using 1,4-benzoquinone and catalase, scavenger of O_2^\cdot and H_2O_2 respectively. The reaction is pH dependant. It was more efficient under acidic conditions. And lately, Pyrite (FeS_2) was found effective for the removal of Acid Orange 7 (Hao et al., 2014).

The removing mechanism of contaminants by heterogeneous Fenton is still unclear and several mechanisms could occur simultaneously like oxidation, reduction, adsorption and co-precipitation.

II.4. Conclusion

The activation of oxygen by iron is expected to efficiently produce ROS able to degrade and/or oxidation of contaminants. In addition, the use of solid phases as heterogeneous catalysts brings considerable improvements to Fenton reactions for pollutants removal under a broad range of pH in contrast with soluble iron(II). This process has significant potential for the degradation of a wide range of non-biodegradable and toxic compounds. Compared to conventional methods, the process is simple, cost effective, efficient in darkness and do not need the addition of strong oxidants. Different types of ROS were detected and identified in such processes as a function of pH, mainly hydroxyl and superoxide radicals, in addition to the generation of hydrogen peroxide which reacts with Fe(II) to produce more HO[•] through Fenton reaction. However, further studies are required to improve and understand the yield of oxidants and the stability of heterogeneous catalysts to avoid the leaching of ions into reaction solutions.

Table II.3: List of pollutants degraded by Fenton reaction mediated by oxygen in recent years.

Catalyst	Pollutants	ROS	Scavengers	pH	By-products	References
Fe(II)	Arsenic (III)	HO [•]	2-propanol, 3-butanol	Neutral	As (V)	(Hug et al., 2001)
Fe(II)	Arsenic (III)	HO [•] / ₂ O ₂ [•] ; H ₂ O ₂ HO [•] ; Fe(IV)	2-propanol, 3- butanol	Acidic to neutral	As (V)	(Hug and Leupin, 2003)
Fe(II)	Beta-glucan	HO [•] ; O ₂ [•] H ₂ O ₂	EPR ; SOD Catalase	4.5	Fragments of polysaccharide	(Faure et al., 2013)
Fe(0)	EDTA			3.5	Carboxylic acid	(Noradoun and Cheng, 2005)
Fe(0)	4-Chlorophenol	HO [•]	Methanol			(Kang and Choi, 2009)
Fe(0)	4-nonylphenol	HO [•]	deoxyribose/TBA	4	-	(Rima and Assaker, 2012)

Fe(0)	Methanol, Ethanol Benzoic acid, 2-propanol	HO• Fe(IV)	Methanol, Ethanol Benzoic acid, 2-propanol	Acidic to neutral	Formaldehyde, acetaldehyde p-hydroxybenzoic acid, aceton	(Keenan and Sedlak, 2008)
Fe(0)	Molinate	H ₂ O ₂	Reagent DPD	8.1 and 4	keto-molinate	(Joo et al., 2004)
Fe(0)	Arsenic (III)	H ₂ O ₂ ; HO• Fe(IV)	2-propanol,	3 to 11	As (V)	(Katsoyiannis et al., 2008)
Fe(0)	glyoxylic acid, di-n-butyl-phthalate, estradiol Cr, Ni	-	-	Neutral	Formaldehyde (product of glyoxylic acid)	(Deng et al., 2013)
Fe(0)	4-Chlorophenol	-	deoxyribose/ TBRAS	5.5	4 organic acids	(Noradoun et al., 2003)
Fe(0)	Benzoic acid	HO•	Benzoic acid aniline, phenol, humic acid	3-5-8	p-hydroxybenzoic acid	(Joo et al., 2005)
Fe(0)-Pd	Lindane Atrazine	HO•/ O ₂ •	CMC	8		(Joo and Zhao, 2008)
Fe(0)	Molinate Benzoic acid	-	-	6-7	p-hydroxybenzoic acid	(Feitz et al., 2005)
Fe(0)	EDTA, glyoxylic acid, heavy metals	-	-	7-8	glyoxylic acid Formaldehyde	(Englehardt et al., 2007)
Fe(0)	Chloramphenicol	-	-	3-11	Four transformation products	(Xia et al., 2014)
Fe(0)	Orange II	HO•	Iso-propanol	3-11	10 intermediates compounds	(He et al., 2013)
Fe ₃ O ₄	Arsenic (III)			Neutral	As (V)	(Ona-Nguema et al., 2010)
Fe ₃ O ₄	2-chlorobiphenyl	HO•, O ₂ • H ₂ O ₂	EPR 1,4-benzoquinone catalase			(Fang et al., 2013)

Chapitre III

Protocoles de synthèse et méthodes analytiques

CHAPITRE III- PROTOCOLES DE SYNTHESE ET METHODES ANALYTIQUES

Ce chapitre présente l’ensemble des matériels et méthodes utilisés pour les synthèses de nano-magnétite et de nanomaghémite, les techniques de caractérisation et d’analyses ainsi que les résultats de caractérisation des nano-matériaux. Les protocoles de réaction sont présentés dans le chapitre IV. En effet, notre démarche expérimentale a impliqué de développer un protocole adéquat pour adsorber l’acide nalidixique sur la magnétite puis le dégrader à l’interface solide liquide en présence d’oxygène dissous et enfin désorber l’acide nalidixique et les produits formés.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé la nano-magnétite. Après réaction éventuelle, les échantillons ont été analysés selon les méthodes les plus appropriées. La dégradation de l’acide nalidixique a été suivie par HPLC-UV. Pour l’identification des sous produits, les échantillons ont été concentrés par SPE et analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS/MS). Concernant la phase solide, le suivi de l’état d’oxydation du fer a été effectué par absorption des rayons X au seuil K du fer. Le fer ferreux total a été estimé par colorimétrie tandis que les concentrations Fe(II) dissous et en fer total ont été mesurées par ICP-OES.

III.1. Produits chimiques et préparation des solutions

- Acide Nalidixique : $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (> 99%, Sigma Aldrich). La solution mère d’acide nalidixique ($\sim 20 \text{ mg.L}^{-1}$) a été préparée par dissolution dans de l’eau ultra-pure milli-Q ($18 \text{ M}\Omega.\text{cm}$) sous agitation magnétique pendant une nuit. Par la suite, la solution a été filtrée en utilisant des filtres de type HVLP (Millipore, $0,45 \mu\text{m}$) et stockée à 4°C à l’abri de la lumière.
- Les solvants utilisés : acétonitrile, méthanol, éthanol, étaient de qualité analytique commandés chez Carlo-Erba.

III.2. Synthèse de la magnétite et la maghémite

La magnétite a été synthétisée en coprécipitant, à pH 12, 1 volume d'une solution de FeCl₂.4.H₂O (1 M) et 2 volumes d'une solution de FeCl₃.6H₂O (1 M) en présence d'un excès d'une solution de NaOH (1 M). Les suspensions ont été préservées dans des bouteilles hermétiques avec des bouchons butyles à l'abri de la lumière et sous agitation pendant une nuit. Après avoir subi 3 lavages à l'eau ultra-pure milli-Q, la Mt était séchée, broyée et caractérisée par DRX, BET et MET. La Mt a ensuite été mise en suspension dans de l'eau ultra-pure milli-Q (100 g.L⁻¹) dont le pH était ajusté selon les expériences.

La maghémite a été synthétisée en oxydant la magnétite à 200 °C pendant une nuit (Cornell and Schwertmann, 2003).

Toutes les solutions aqueuses ont été préparées en boîte à gants type COY (Figure III.1) sous atmosphère azote + 4% H₂ ([O₂] < 10 ppm) avec de l'eau ultra-pure milli-Q dégazée sous argon (Alphagaz, Air Liquide) à 80°C.



Figure III.1 : Photo de la boîte à gants COY utilisée pour maintenir des conditions anoxiques.

La boîte-à-gants, dont les dimensions sont de 2,05 m x 1,1 m x 0,9 m, est composée d'un sas (35 x 40 x 58 cm) ; elle est alimentée par deux bouteilles de gaz : une d'azote U et une d'azote RH5 (95:5, N₂ :H₂). L'oxygène résiduel est éliminé par réaction avec l'hydrogène à la surface de catalyseurs contenant du Pd.

III.3. Techniques analytiques

III.3.1. Phase solide

III.3.1.1. Diffraction des rayons X

Nous nous sommes basés sur la loi de Bragg pour analyser les diffractogrammes de rayons X : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans de famille (hkl), θ l'angle d'incidence, n , l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde du rayonnement incident. L'échantillon disposé entre la source de rayons X et le détecteur est éclairé par un faisceau monochromatique collimaté par des fentes placées à la sortie du tube de rayons X. Pour un angle incident θ , le détecteur mesure 2θ . Il en résulte un diffractogramme sur lequel on observe une succession de pics correspondant à l'intensité du rayonnement en fonction de 2θ et donc de d , ce qui permet d'identifier les phases des cristaux étudiés et de mesurer les paramètres de leur maille cristalline (Figure III.2).

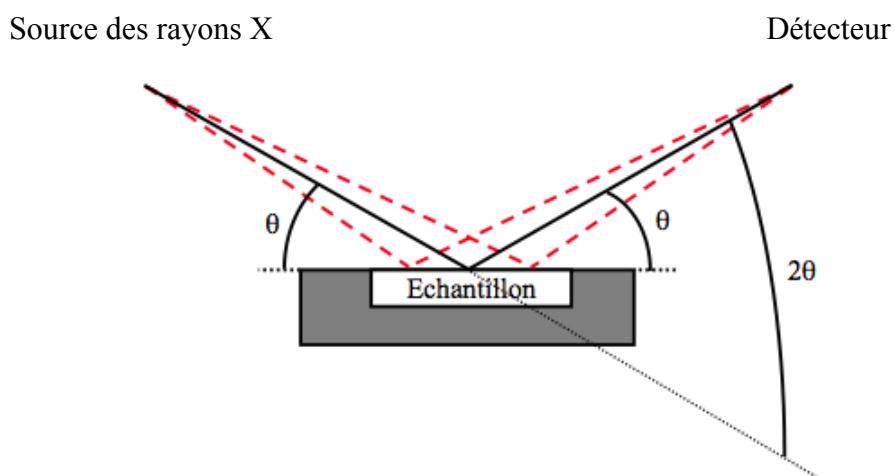


Figure III.2 : Dispositif de la diffraction en géométrie Bragg-Brentano.

▪ Appareils et conditions utilisés

Les échantillons de magnétite et maghémite synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre avec une radiation CoK α ($\lambda = 0,178897$ nm). Le diffractomètre utilisé est de type Panalytical® X’Pert Pro équipé d’un détecteur X’celerator® avec un mode d’acquisition en continu entre 10 et 100° 2 thêta et un pas de 0,034°. La magnétite étant

sensible à l’oxygène, sa manipulation exige des conditions anoxiques au cours de la synthèse, de la conservation et de l’analyse des échantillons. Des protocoles expérimentaux répondant à cette exigence ont été adoptés.

Les échantillons ont été préparés en boîte à gants, déposés sur des pastilles de silicium monocristallin (porte-échantillon sans ligne de base) et transférés dans une cellule anoxique conçue par la cellule projet de l’IMPMC pour les acquisitions en anoxie (Figure III.3).

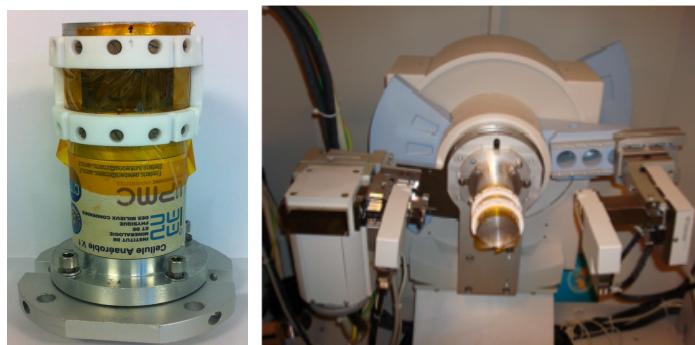


Figure III.3 : Cellule anoxique utilisée pour préserver les échantillons de l’oxygène lors des analyses DRX.

La taille des particules a été déterminée par l’élargissement des raies du diffractogramme en appliquant la formule de Scherrer : $D = K \lambda / H \cos \theta_{hkl}$

Où : H (radian) est la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction

λ (nm) est la longueur d’onde du rayon incident

θ est l’angle de Bragg

K est une constante dépendante de la morphologie des cristallites. Pour un parallélépipède rectangle, $K = 0,9$.

La taille des cristallites calculée était entre 10 et 12 nm.

Il faut noter que la maghémite (Mh) se différencie de la magnétite par un faible décalage des pics vers les grands angles. En effet, le paramètre de maille de la Mh est légèrement plus petit que celui de la Mt dû au fait que le rayon ionique de Fe(III) est un peu plus petit que celui de Fe(II). La Mh peut présenter également des pics de sur-structure aux petits angles de diffraction, lorsque les lacunes octaédriques sont ordonnées (Figure III.4). Cette méthode ne permet pas d’exclure la présence de la phase oxydée, ce qui implique l’utilisation d’autres méthodes pour mesurer la quantité de Fe(III).

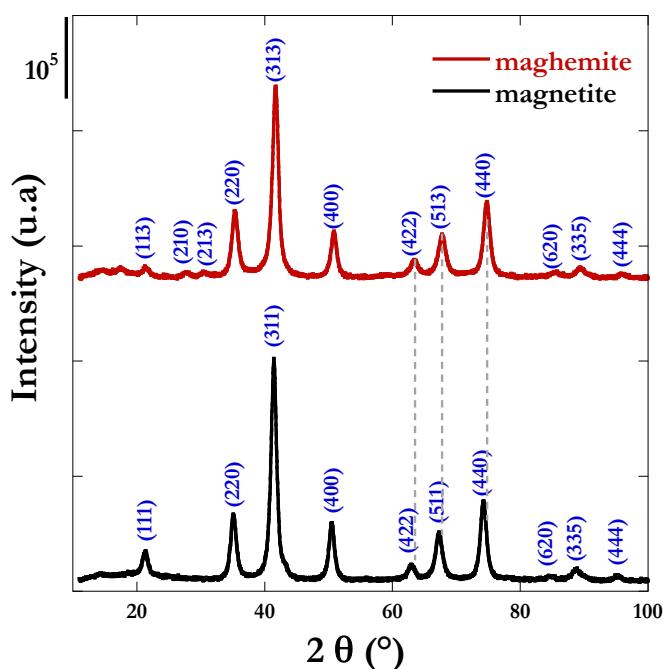


Figure III.4 : Diffractogrammes de la magnétite et de la maghémite synthétisées.

III.3.1.2. Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) repose sur l'utilisation du rayonnement synchrotron. Elle donne des informations sur l'état d'oxydation ainsi que la structure locale (nature et nombre de voisins, distances interatomiques) autour d'un élément spécifique. L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X dont l'énergie varie au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome que l'on souhaite étudier. Le signal XAS correspond par la suite à l'évolution du coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de l'énergie du faisceau de rayons X incident. Ce coefficient d'absorption est déduit de la mesure de l'intensité du signal en sortie de l'échantillon, i.e. soit l'intensité des rayons X transmis soit celle de la fluorescence émise en conséquence de l'absorption.

Le spectre peut être divisé en deux parties : i) la région XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), sensible à l'état d'oxydation de l'atome excité ainsi qu'à la nature et à la géométrie du site autour de cet atome (site tétraédrique ou octaédrique par exemple). Cette région s'étend de quelques eV en-dessous du seuil jusqu'à environ 50 eV au-dessus, ii) la région EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), qui permet de déterminer les distances interatomiques entre l'atome absorbeur et ses atomes voisins ainsi que la nature et le

nombre des atomes voisins autour de l'atome absorbeur. Elle peut s'étendre de 50 eV jusqu'à plus de 1000 eV au-delà du seuil.

La zone XANES est composée du pré-seuil, du seuil et du post-seuil. Le seuil est caractérisé par la brusque augmentation du coefficient d'absorption lorsque l'énergie des photons atteint l'énergie d'ionisation, avec éjection d'un électron de cœur en dehors de l'atome. Dans la région du pré-seuil, l'énergie des photons est inférieure à celle du seuil étudié (E_0), des électrons de cœur peuvent être excités vers les premiers états électroniques vides ou partiellement remplis (Figure III.5).

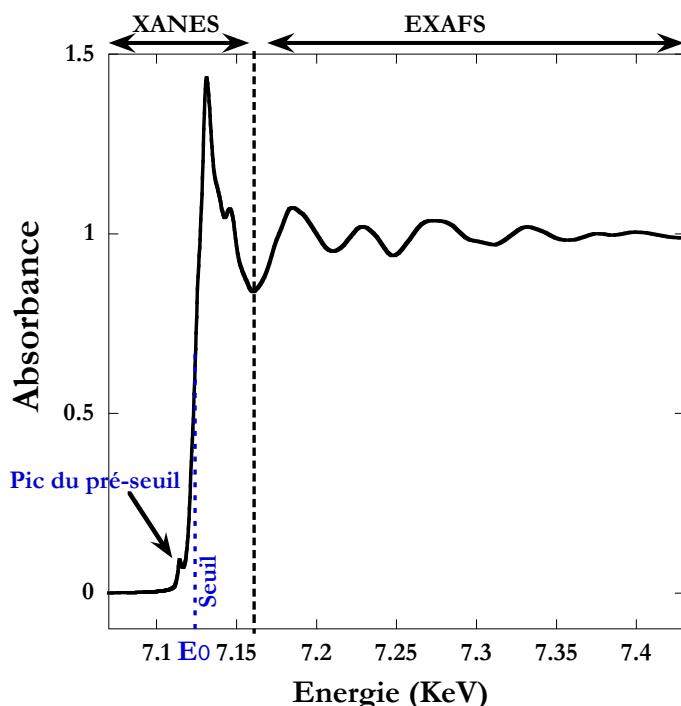


Figure III.5 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du fer d'un échantillon de magnétite synthétisé et utilisé comme référence lors du traitement des données.

Le seuil K correspond à l'énergie qui induit une transition d'un niveau de cœur $1s$ vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. L'énergie de ce seuil est spécifique de chaque élément, par exemple celui du fer est à 7112 eV.

Dans notre étude, les mesures XANES ont été utilisées pour suivre l'oxydation de la magnétite durant les réactions en présence d'oxygène.

■ **Appareils et conditions utilisés**

Les données XAS au seuil K du fer (7112 eV) ont été enregistrées à 40 K sur la ligne BM23 à l’ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), Grenoble, France. Les spectres ont été moyennés et normalisés à l’aide du programme Athena (Ravel and Newville, 2005). L’état d’oxydation du fer a été déterminé par décomposition linéaire des spectres XANES en utilisant les spectres des références de magnétite et maghémite synthétisées dans cette étude.

III.3.1.3. Microscopie électronique à transmission

Dans le but de caractériser la morphologie ainsi que la taille des particules, les observations ont été réalisées à l’aide d’un microscope électronique à transmission (MET) à haute résolution de type JEOL2100F à l’IMPMC. Pour éviter l’oxydation des particules au contact avec l’air, une suspension de magnétite ou de maghémite peu concentrée (préalablement passée aux ultrasons) a été rapidement dispersée à l’air sur une grille de cuivre recouverte de carbone amorphe et immédiatement placée dans le sas d’entrée du microscope. **Les images MET (Figure III.6) montrent que les échantillons se présentent sous forme d’agglomérats avec une taille moyenne de particules de l’ordre de 12 ± 2 nm.** Cette valeur est proche de la taille des domaines cohérents déduite de l’élargissement des raies de diffraction des rayons X, ce qui indique que les particules sont majoritairement **monocristallines**. On peut noter que les images MET ne permettent pas de différencier la magnétite de la maghémite puisque la structure de cette dernière est très similaire à celle de la magnétite. Les particules sont de forme de (cub)octaédrique avec des faces {111} bien exprimées.

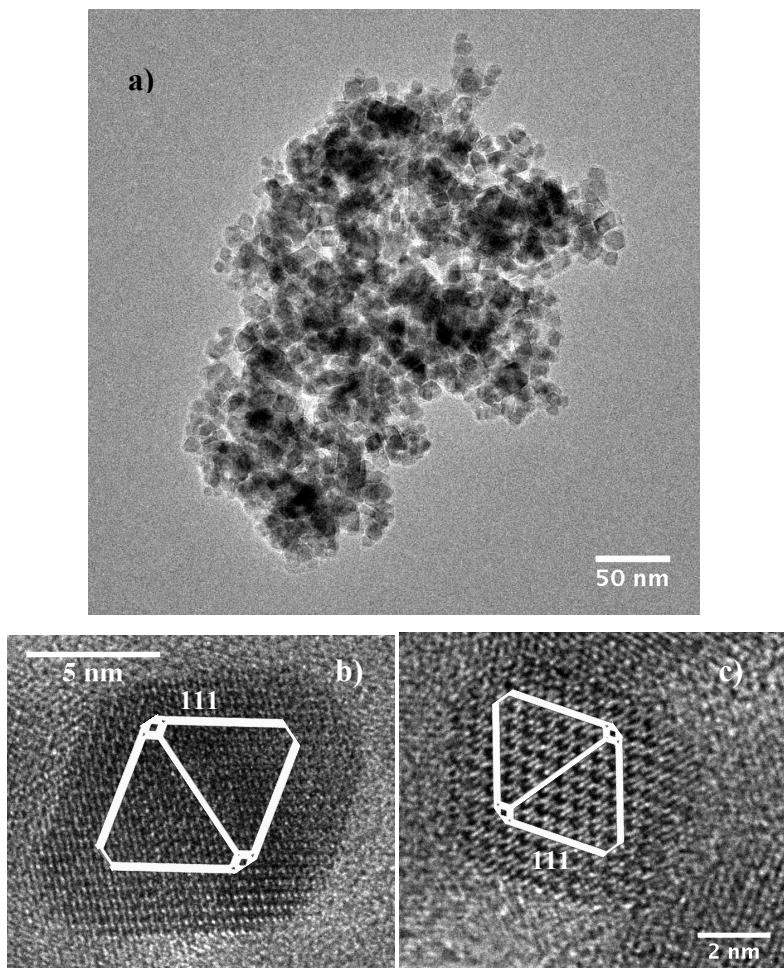


Figure III.6 : Images obtenue par microscopie électronique à transmission.
a) agglomérat de nano-magnétites préparées et utilisées dans notre étude ; b) Image haute résolution d'une nanoparticule de magnétite et c) d'une nanoparticule de maghémite. Les images sont vues selon une direction [110]. Les différences de contraste sont dues principalement à des conditions d'imagerie différentes (focus).

III.3.1.4. Méthode Brunauer, Emett et Teller

La surface spécifique des nanomatériaux a été déterminée par la méthode Brunauer, Emett et Teller. Cette méthode consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption-désorption d'un gaz (souvent l'azote), ou plus précisément, la quantité de molécules de gaz adsorbées à la surface d'un solide, V , en fonction de la pression relative du gaz en équilibre avec les molécules adsorbées, P/P_0 , avec P_0 pression de vapeur saturante du gaz adsorbé (Brunauer et al., 1938). L'isotherme de sorption est approchée par l'équation BET qui peut s'écrire :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0}$$

où P et P_0 sont les pressions, respectivement à l'équilibre et de vapeur saturante, du gaz adsorbé, V est la quantité de gaz adsorbé, c une constante caractéristique du système étudié et V_m la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche.

L'équation BET permet de déterminer V_m . La surface spécifique du solide, a_s , est alors calculée à partir de ce volume :

$$a_s = \frac{V_m}{m V_M} N \sigma$$

où V_m est le volume de la monocouche, V_M est le volume molaire d'un gaz parfaits dans les conditions normales de température et de pression ($22\ 414\ \text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$), m est la masse de solide, N est le nombre d'Avogadro ($6,02\ 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$) et σ est la section efficace de la molécule adsorbée (surface moyenne qu'une molécule adsorbée occupe à la surface du solide). Dans le cas de l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 K) : $\sigma = 0,162\ \text{nm}^2$.

▪ Appareils et conditions utilisés

La surface spécifique de la magnétite est déterminée avec un appareil Belsorp-miniII. Le gaz utilisé est l'azote. Afin de déshydrater les échantillons (~1 g introduit dans un tube en pyrex), un dégazage sous vide est effectué au préalable durant environ 15 h à température ambiante. Le tube est ensuite plongé dans un thermostat rempli d'azote liquide (77 K) le temps de la mesure.

La valeur de la surface spécifique déterminée pour nos magnétites est en moyenne de 93 ± 2 m²/g. Ce résultat est cohérent avec le diamètre moyen des particules mesuré par MET et avec la taille des domaines cohérents mesurés par DRX (10-12 nm). Ce qui indique que les particules sont principalement monocrystallines.

III.3.2. Analyse de l'acide nalidixique et de ses sous-produits d'oxydation

III.3.2.1. Analyse chromatographique par HPLC-UV

La chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) permet la séparation des composés suivant leurs affinités entre une phase mobile et une phase stationnaire. Elle permet par la suite l'identification, la séparation et le dosage de composés chimiques dans un mélange. L'échantillon à analyser est injecté dans une phase mobile liquide qui l'entraîne dans une colonne, remplie d'une phase stationnaire de fine granulométrie. La phase mobile est constituée d'un éluant, généralement un mélange de solvants. Dans la colonne, les différents composés contenus dans l'échantillon présentent une affinité variable pour la phase stationnaire et mettent donc des temps différents pour traverser la colonne, ce qui permet de les séparer. Dans des conditions analytiques données, le temps de rétention (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) caractérise qualitativement une substance. En « phase inverse », c'est-à-dire avec une phase stationnaire apolaire (hydrophobe, par exemple silice greffée C₁₈) et une phase mobile polaire (mélange hydro-organique), les composés les plus polaires sont élués en premier.

Une chaîne d'HPLC est composée des éléments suivants :

- une ou plusieurs **pompes** qui servent à mettre en mouvement la phase mobile de l'injecteur au détecteur, à un débit connu et sous pression,
- **un injecteur** pour introduire l'échantillon dans le système,
- **une colonne** dont la nature dépend des types d'interaction souhaités avec les analytes
- **un détecteur**.

▪ Appareils et conditions utilisés

La dégradation de l'acide nalidixique a été suivie à l'aide d'une chaîne HPLC Dionex comprenant une pompe P580 munie d'un dégazeur à membrane, un injecteur automatique ASI-100T (permettant de thermostatier les échantillons, ici à 15°C), un four à colonne STH585 (à effet Peltier, réglé à 20°C) et un détecteur UV-barrette de diodes UVD 340S. L'ensemble était piloté par le logiciel Chroméléon 6.20. La colonne utilisée contenait une phase stationnaire de type « inversée », constituée de silice greffée par des groupes apolaires

octadécyles : c’était une colonne Nucleodur Htec C₁₈ (125 x 2 mm, longueur x diamètre intérieur, de granulométrie 3 µm) de chez Macherey-Nagel. La phase mobile, de débit 0,33 mL/min, était un mélange de solvants avec une composition constante (isocratique) 25% d’acetonitrile et 75% d’eau Milli-Q acidifiée par 1% d’acide acétique (en volume). Le volume d’échantillon injecté était de 5 µL. Le signal était détecté sur la gamme de longueurs d’onde de 200 à 600 nm, et quantifié à 254 nm. La calibration était obtenue par étalonnage externe, sur une gamme de concentrations variant entre 0,1 et 53 mg.L⁻¹.

Un suivi préliminaire des produits de dégradation de NAL a été effectué en utilisant un gradient de phase mobile allant de 5 à 50% d’acetonitrile (95 à 50% d’eau + 1% acide acétique) en 30 minutes.

III.3.2.2. UHPLC-ESI-MS(/MS)

Pour bénéficier à la fois d’une bonne sensibilité, sélectivité et de possibilités d’identifications, nous avons fait appel à la spectrométrie de masse en tandem couplée à l’UHPLC par une interface de type electrospray (ESI).

▪ Principe de l’UHPLC

Cette technique se base sur les mêmes principes que l’HPLC, mais améliore les performances de cette dernière aux niveaux de la résolution chromatographique, la vitesse d’analyse et la sensibilité. En effet, l’UHPLC (*Ultra High Performance Liquid Chromatography*) utilise une phase stationnaire composée de particules de diamètre inférieur à 2 µm (alors que les colonnes HPLC sont habituellement remplies de particules de 3 à 5 µm). L’équation de Van Deemter montre que l’efficacité (et donc le nombre de plateaux théoriques) peut être augmentée en abaissant la taille des particules. De plus d’après la courbe de Van Deemter, à faible granulométrie il est possible d’augmenter le débit, et donc la vitesse d’analyse, sans altérer les performances chromatographiques. Mais d’après la loi de Darcy, l’utilisation de telles particules à débit élevé aboutit à une augmentation rapide de la perte de charge, ce qui implique un système chromatographique adapté (pression maximale 14000 psi en UHPLC contre 4000 psi en HPLC).

▪ Ionisation par electrospray

Le couplage de l’UHPLC avec la spectrométrie de masse, ou LC/MS, suppose de vaporiser complètement la phase liquide en provenance de l’HPLC tout en maintenant le vide dans le spectromètre (*ca* 10^{-5} torr) et d’ioniser les analytes. Nous allons détailler ici la source « electrospray » ou « ESI » utilisée lors de nos analyses (Figure III.7).

L’effluent d’HPLC est généralement introduit avec un faible débit (10-400 $\mu\text{L}/\text{min}$) *via* un fin capillaire soumis à un potentiel élevé (3 à 6 kV). Cette tension crée des charges dans la solution et un courant d’azote chauffé (gaz de nébulisation) permet la sortie de la solution sous forme de fines gouttelettes. Les gouttelettes rencontrent alors un flux d’azote à contre-courant, toujours à pression atmosphérique, ce qui permet une désolvatation progressive. L’évaporation permet de réduire la taille des gouttelettes ce qui augmente la densité de charge au sein de la solution. Lorsque la répulsion coulombienne excède la tension superficielle d’une gouttelette, celle-ci explose en formant des gouttelettes de seconde génération beaucoup plus petites. Après plusieurs cycles identiques, des ions solvatés puis non solvatés seront obtenus.

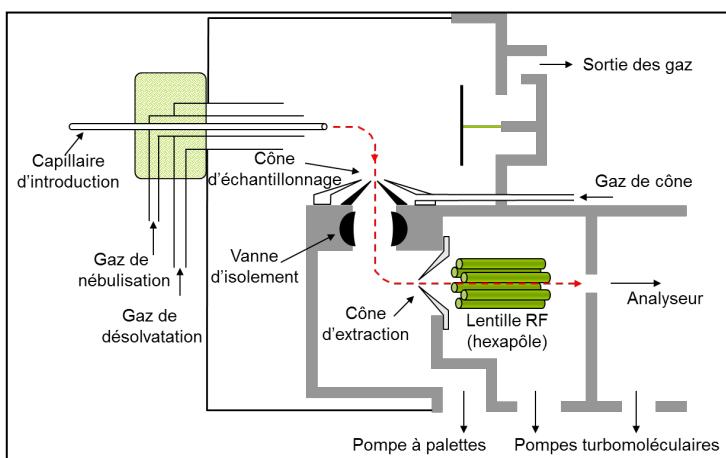


Figure III.7 : Schéma de la source ESI (Z-spray, Waters).
En points tillés : trajectoire des ions.

Les ions subissent successivement deux déflections à 90° sous l’effet de potentiels appliqués sur les cônes d’échantillonnage et d’extraction. Les ions totalement désolvatés à ce stade sont ensuite focalisés à l’aide d’un hexapôle et conduits vers l’entrée de l’analyseur. Trois étapes successives de pompage permettent de passer de la pression atmosphérique à une pression de 10^{-5} torr (pression régnant dans un triple quadripôle).

L’ESI est une méthode d’ionisation très douce qui permet essentiellement d’observer des ions pseudo-moléculaires (par exemple MH^+ en mode positif ou $[\text{M} - \text{H}]^-$ en mode négatif) mais

induit peu de fragmentation. Afin de disposer d'informations sur la structure des analytes à identifier, nous avons donc eu recours à la spectrométrie de masse en tandem, qui permet de fragmenter des ions préalablement sélectionnés.

▪ Spectrométrie de masse en tandem (MS/MS)

Certains spectromètres possèdent plusieurs analyseurs couplés en série. On parle alors de spectrométrie à plusieurs dimensions. La MS/MS consiste à sélectionner un ion par une première spectrométrie de masse, à le fragmenter, puis les fragments générés subissent une deuxième spectrométrie de masse. L'appareil utilisé est un triple quadripôle (Figure III.8), constitué par l'assemblage de deux analyseurs en série séparés par une cellule de collision où les ions se fragmentent en présence d'un gaz de collision, souvent l'argon. Puis les fragments sont analysés par le troisième quadripôle.

On distingue quatre modes d'analyses MS/MS :

- Mode descendant : une population d'ions est sélectionnée dans le premier analyseur suivant leur rapport m/z , les fragments formés dans la cellule de collision sont ensuite séparés et analysés dans le deuxième analyseur. Ce mode est principalement utilisé pour caractériser les analytes (spectres d'ions-descendants ou ions fils).
- Mode ascendant : le second analyseur est focalisé sur un ion sélectionné tandis que le premier balaie une gamme de masse. Ce mode permet de trouver les ions parents ayant en commun un ion de fragmentation.
- Mode perte de neutre : ce mode consiste à balayer en parallèle avec les deux analyseurs en imposant entre les deux une différence de masse constante. Il permet de détecter les ions de masses distinctes capables de perdre un neutre de même masse.
- Les modes SRM ou MRM (single/multiple reaction monitoring) : les deux analyseurs sont focalisés sur un seul ion parent et un seul ion fils. Ce mode est utilisé pour réaliser des quantifications de façon spécifique et sensible.

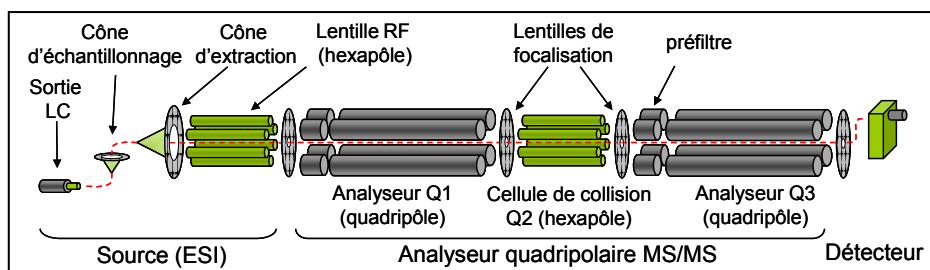


Figure III.8 : Schéma de l'analyseur quadripolaire en Tandem.

▪ Appareils et conditions utilisés

Nous avons utilisé un spectromètre de masse triple quadripôle Waters TQD Acquity couplé à un système UPLC Acquity grâce à une source d’ionisation electrospray de type Z-spray. L’acquisition des données et le pilotage de l’instrument (UHPLC-MS/MS) étaient assurés par le logiciel MassLynx (version 4.1).

Après optimisation, les réglages du spectromètre de masse et de la source étaient les suivants :

- Capillaire : 3 kV.
- Gaz de désolvatation : 800 L/h d’azote.
- Gaz de cône : 20 L/h d’azote.
- Températures : bloc source 120 °C, gaz de désolvatation 300 °C.

En MS/MS, le suivi de dégradation de l’acide nalidixique a été réalisé en mode MRM avec une tension de cône de 29 V sur deux transitions, 232,2 > 215,3 et 232,2 > 187,2 avec 15 et 17 eV comme énergie de collision respectivement (argon $2,5 \cdot 10^{-3}$ torr).

La quantification a été effectuée à l’aide d’une gamme de standards à 8 niveaux de concentration de 0,75 à 300 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ préparée dans un mélange eau 80 % / acétonitrile 20%.

L’identification des produits de dégradation et la fragmentation des ions a été réalisée en mode MS simple (cellule de collision et analyseur Q3 transparents) et en mode MS/MS descendant en sélectionnant l’ion pseudo-moléculaire ($[\text{M} + \text{H}]^+$ ou $[\text{M} - \text{H}]^-$) ou un fragment formé en source. Leur dissociation était obtenue à l’aide d’une cellule de collision alimentée en argon sous une pression moyenne de $2,5 \cdot 10^{-3}$ torr, l’énergie de collision étant variable.

L’appareil de chromatographie UPLC comprenait les éléments suivants :

- Un dégazeur à membrane
- Deux pompes UPLC (mélange binaire à haute pression)
- Un passeur automatique d’échantillons thermostaté à 10 °C
- Un four à colonne thermostaté à 35 °C
- Un détecteur UV visible Waters TUV à deux longueurs d’onde réglables (254 nm utilisé)

NAL et ses sous produits ont été analysés sur une colonne Acquity UHPLC BEH C₁₈, 2,1 x 100 mm (diamètre intérieur x longueur) de granulométrie 1,7 μm . La phase mobile était constituée d’un gradient d’eau Milli-Q et d’acétonitrile contenant tous les deux 0,1% d’acide

formique, à un débit de 0,4 mL/min (Tableau III.1). Le volume d'échantillon injecté était 10 µL.

Tableau III.1 : Gradient de la phase mobile utilisée en UHPLC.

Temps (min)	0	7	9	9,5	10
Eau + acide (%)	90	20	20	90	90
Acétonitrile + acide (%)	10	80	80	10	10

III.3.2.3. Extraction sur Phase Solide (SPE)

L'extraction sur phase solide (SPE, *Solid Phase Extraction*) permet l'extraction, la purification et la concentration des différents constituants d'un mélange en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques. Elle peut être utilisée pour isoler et concentrer des analytes d'intérêt d'une grande variété de matrice, sur une phase stationnaire selon un processus de rétention chromatographique, dans notre cas du type « phase inverse », avec des rendements d'extraction élevés. Le protocole expérimental se décompose classiquement en quatre étapes (Figure III.9) :

- 1) Etape de conditionnement : Elle vise à activer la phase solide. Cette étape est réalisée par le passage sur la phase solide d'un solvant organique (souvent le méthanol, très bon mouillant), et ensuite de l'eau qui est la matrice de notre échantillon.
- 2) Etape de percolation : L'échantillon est déposé sur l'adsorbant. Les différents composés sont retenus en fonction de leur affinité pour la phase solide.
- 3) Etape de rinçage : Elle permet l'élimination des impuretés. Des solvants organiques, des mélanges de solvants ou simplement de l'eau peuvent être utilisés.
- 4) Etape d'élution : Elle consiste à récupérer les composés d'intérêt avec un faible volume de solvant approprié pour obtenir un facteur de concentration important.

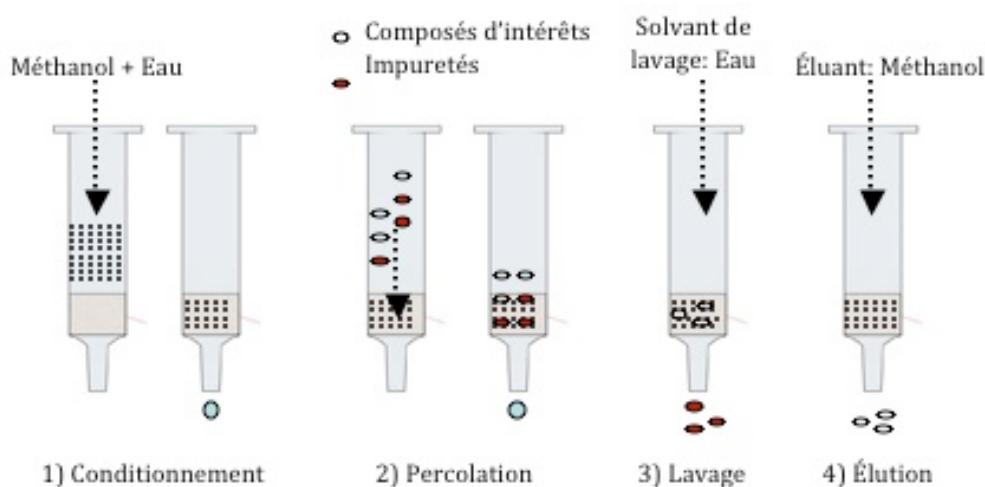


Figure III.9 : Schéma de l'extraction sur phase solide.

▪ Conditions utilisés

Le but de nos expériences était de concentrer les produits d’oxydation de l’acide nalidixique éventuellement formés dans le surnageant et l’eau de désorption, pour pouvoir réaliser les identifications structurales par UHPLC-MS/MS. A cet effet, nous avons choisi comme phase solide Oasis HLB (Waters). Cette phase « équilibrée hydrophile-lipophile » est un copolymère de polystyrène-divinylbenzène et de N-vinylpyrrolidone. Elle peut engager à la fois des interactions de types hydrophobe et dipôle-dipôle (essentiellement donneur-accepteur d'électrons, $\pi-\pi$), ce qui la rend particulièrement adaptée vu le caractère hydrophile de nos analytes. Le conditionnement a été opéré en ajoutant 5 mL de méthanol puis 5 mL d'eau Milli-Q, puis l'échantillon a été introduit (~20 mL de surnageant ou 60 mL d'eau de désorption) et le rinçage réalisé avec 1 mL d'eau. Après une étape de séchage, sous vide pendant 30 min, les produits d'intérêt ont été élusés par 2 mL de méthanol. Le rendement d'extraction de l'acide nalidixique était supérieur à 90 %, selon des expériences réalisées avec des concentrations connues.

III.4. Dosage du fer

III.4.1. Dosage colorimétrique du fer ferreux

Le Fe(II) total a été analysé par dosage colorimétrique selon la méthode de complexation par la phénanthroline reportée par Fadrus et Maly (1975) (Fadrus and Maly, 1975). Le dosage colorimétrique s'appuie sur la loi de Beer-Lambert : $A=\epsilon.l.C$

- A : absorbance de la solution sans unité
- ϵ : coefficient d'extinction molaire en $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$
- l : longueur de cuve traversée par la lumière en cm
- C : concentration molaire en $mol\cdot L^{-1}$.

La mesure de l'absorbance est donnée par un spectrophotomètre qui mesure la densité optique. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Les analyses ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre Novaspec plus à 510 nm, longueur d'onde d'absorption du complexe phénantroline-Fe(II). La limite de quantification de la méthode est de $20 \mu g\cdot L^{-1}$ de fer.

Les concentrations du fer ferreux total ont été estimées après dissolution d'un volume de la suspension d'échantillons ($200 \mu L$) dilué au $\frac{1}{5}$ dans une solution d'HCl (5,5 M) sans filtration préalable de la suspension.

III.4.2. Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit

Le principe de la spectrométrie d'émission atomique ou optique (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*) repose sur l'excitation des atomes dans un plasma d'argon suivie d'un retour à l'état fondamental provoquant une émission de photons dans l'UV-visible, qui sont captés par un détecteur. L'échantillon en solution est nébulisé au centre du plasma sous un flux d'argon. Sous l'effet des hautes températures, l'échantillon est désolvaté, atomisé et souvent ionisé. Le retour à l'état fondamental des atomes provoque une émission de lumière, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un élément. Un système optique dispersif (monochromateur) permet de séparer les raies lumineuses. Le détecteur enregistre les pics d'énergie émis aux longueurs d'ondes spécifiques des éléments à analyser.

L'aire de chaque pic est proportionnelle à la concentration de l'élément émettant à cette longueur d'onde.

▪ **Appareils et conditions utilisés**

Les analyses du fer total et du Fe(II) dissous ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Jobin-Yvon JY2000 avec une longueur d'onde de 259,94 nm, un monochromateur de 64 cm de focale et un réseau de 2400 raies/mm. La gamme utilisée variait de 0,2 à 10 mg.L⁻¹. Les concentrations du fer total ont été estimées comme décrit dans le paragraphe précédent pour le fer ferreux total. Pour le dosage du Fe(II) dissous les échantillons ont été filtrés (700 µL) à l'aide d'un filtre PES 13 mm et dissout au $\frac{2}{3}$ dans une solution d'HCl (5,5 M). Les échantillons sont ensuite dilués en fonction de la limite de détection de l'appareil.

III.5. Analyses par Infra-Rouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) est une méthode de spectroscopie vibrationnelle sensible aux modes de vibration des molécules. Le domaine infrarouge exploité s'étend de 2,5 à 25 µm soit de 4000 à 400 cm⁻¹. Lorsque l'énergie du rayonnement incident correspond à l'énergie de transition entre deux états vibrationnels d'un groupement moléculaire, le rayonnement peut être partiellement ou totalement absorbé si le mode de vibration est actif en infrarouge. Il existe six modes de vibrations différents : étirement symétrique et antisymétrique, cisaillement, bascule, agitation hors du plan et torsion. Le spectre infrarouge d'une substance présente ainsi différentes bandes d'absorption caractéristiques dont la fréquence dépend du type d'atomes impliqués dans les liaisons, de la longueur des liaisons ainsi que des angles entre les liaisons. L'intensité d'une bande d'absorption dépend quant à elle de la concentration de l'espèce absorbante, le phénomène d'absorption étant régi par la loi de Beer-Lambert. Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il existe deux procédés pour la caractérisation des échantillons par FTIR :

a) Configuration en transmission (Figure III.10) : Où le détecteur mesure l'intensité qui passe à travers l'échantillon, définit comme transmission $T = I/I_0$. I_0 est l'intensité émise par la source et I est l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon. L'absorbance est $A = \log(1/T)$. Après enregistrement de la mesure et conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse, on décrit le spectre soit en transmittance % T, soit en absorbance A.

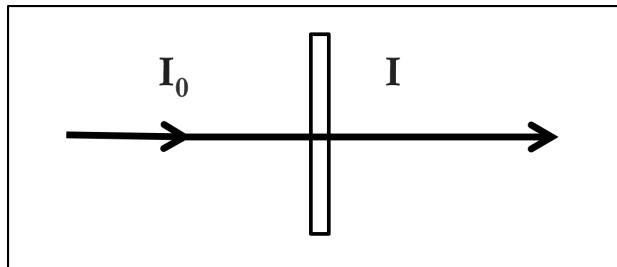


Figure III.10: Principe de la spectroscopie en transmission.

b) Procédés par réflexion : Lorsqu'un faisceau lumineux passe d'un milieu à un deuxième dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale soit une réflexion atténuée. Dans ce cas, une partie du faisceau (soit entre 0,5 et 5 micromètres) pénètre dans l'échantillon et est ainsi absorbée. Plusieurs techniques exploitent ce principe telles que la réflexion spéculaire, la réflexion diffuse et dans notre cas la réflexion totale atténuée. La réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflection) se base sur la propagation du rayonnement dans un cristal transparent en IR et d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TiBr, Ge, diamant ...) et sur l'absorption-réflexion de ce rayonnement à l'interface cristal ATR - échantillon. Une onde appelée évanescante peut pénétrer l'échantillon et y être absorbée; la réflexion totale est ainsi atténuée. Plusieurs réflexions internes au cristal ATR peuvent être utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (dispositif ATR à multi-réflexions (Figure III.11). Cette technique est souvent utilisée pour l'analyse des liquides ou les solides très absorbants. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à ce mode de mesure.

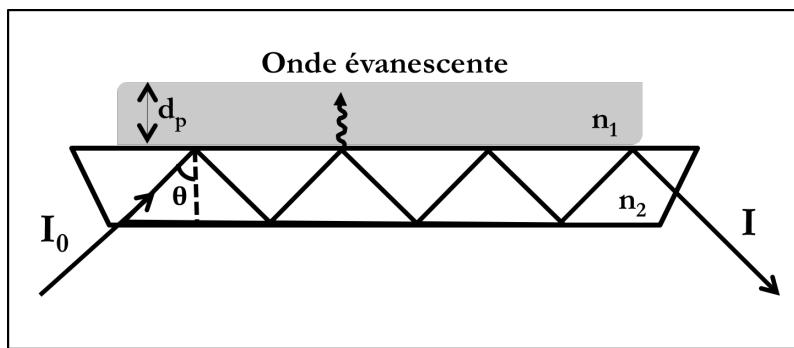


Figure III.11: Principe de l'ATR.

I_0 : intensité de la source, I : intensité transmise, d_p : profondeur de pénétration de l'onde évanescante, n_1 : indice de réfraction de l'échantillon, n_2 : indice de réfraction du cristal, θ : angle d'incidence.

▪ Appareils et conditions utilisés

Les spectres IR ont été enregistrés en réflexion totale atténuée en mode multi-réflexion à l'aide d'un cristal de sélénium de zinc (ZnSe) de 5 cm de longueur. Les spectres IR sont réalisés en conditions anoxiques sous un flux d'Argon avec un spectromètre NicoletTM 6700 FT-IR entre 650 à 4000 cm^{-1} et avec une résolution de 4 cm^{-1} durant 2 heures. Les spectres du fond ont été acquis en étalant 1 mL d'une suspension de magnétite ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$) à pH 6,5 d'une façon homogène sur le cristal et séchée pendant plusieurs heures sous conditions anoxiques, après acquisition du spectre, une solution aqueuse d'acide nalidixique (20 mg.L^{-1}) à pH 6,5 est répartie sur la phase solide et un deuxième spectre est enregistré après séchage. La soustraction de la ligne de base ainsi que l'analyse des spectres a été réalisée avec le logiciel Omnic 7.3.

Chapitre IV

Etude de la dégradation de l'acide nalidixique par la nano-magnétite

CHAPITRE IV- ETUDE DE LA DEGRADATION DE L'ACIDE NALIDIXIQUE PAR LA NANO-MAGNETITE

Dans la littérature, les procédés d’oxydation avancée comme le photo-Fenton, l’ozonation et le système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sont très efficaces pour la dégradation de l’acide nalidixique, ce dernier étant complètement éliminé après ces traitements. Le Procédé de Fenton hétérogène catalysé par les oxydes de fer a lui aussi fait ses preuves dans le domaine de la remédiolation des sols et des eaux contaminés par des polluants organiques. Ce procédé implique généralement l’emploi d’oxydants forts, en particulier le peroxyde d’hydrogène. Peu d’études se sont intéressées au rôle de l’oxygène dans le procédé de Fenton hétérogène. Ce système constitue de nos jours un procédé d’oxydation avancé séduisant pour la dépollution des eaux et sols contaminés, car il ne nécessite pas l’apport d’oxydants chimiques ni une acidification préalable des milieux réactionnels. Ces deux composantes sont inévitables pour les procédés de Fenton classique, ce qui limite leur utilisation pour la remédiolation *in-situ* et entraîne des coûts de fonctionnement élevés.

Les travaux menés et présentés ci-dessous sur l’oxydation de l’acide nalidixique montrent l’efficacité du système Magnétite- O_2 . L’étude de la dégradation de l’acide nalidixique par la nanoMt a été réalisée selon trois axes principaux, le premier était l’étude de l’adsorption et la désorption, le deuxième concernait la réaction de dégradation et le troisième visait à identifier les sous-produits d’oxydation du NAL et à caractériser les phases solides formées.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux développements et à la mise en place du protocole expérimental pour chacune des étapes : l’adsorption de l’acide nalidixique à la surface de la magnétite et les groupes fonctionnels impliqués dans l’adsorption, la dégradation en conditions ^{oxygénées} et la désorption. La deuxième partie, présentée sous la forme d’un article prêt à soumettre pour publication, met la lumière sur l’efficacité de la magnétite pour la dégradation d’un contaminant organique en présence d’oxygène dissous et sur les mécanismes réactionnels impliqués. Enfin, la dernière partie présente des résultats complémentaires sur la dégradation ainsi que sur les identifications des sous-produits issus de NAL.

IV.1. Développements pour la mise en place du protocole expérimental

La mise en place de nos démarches expérimentales a nécessité de développer des protocoles adéquats pour chacune des étapes d'adsorption, de dégradation et de désorption (Figure IV.1).

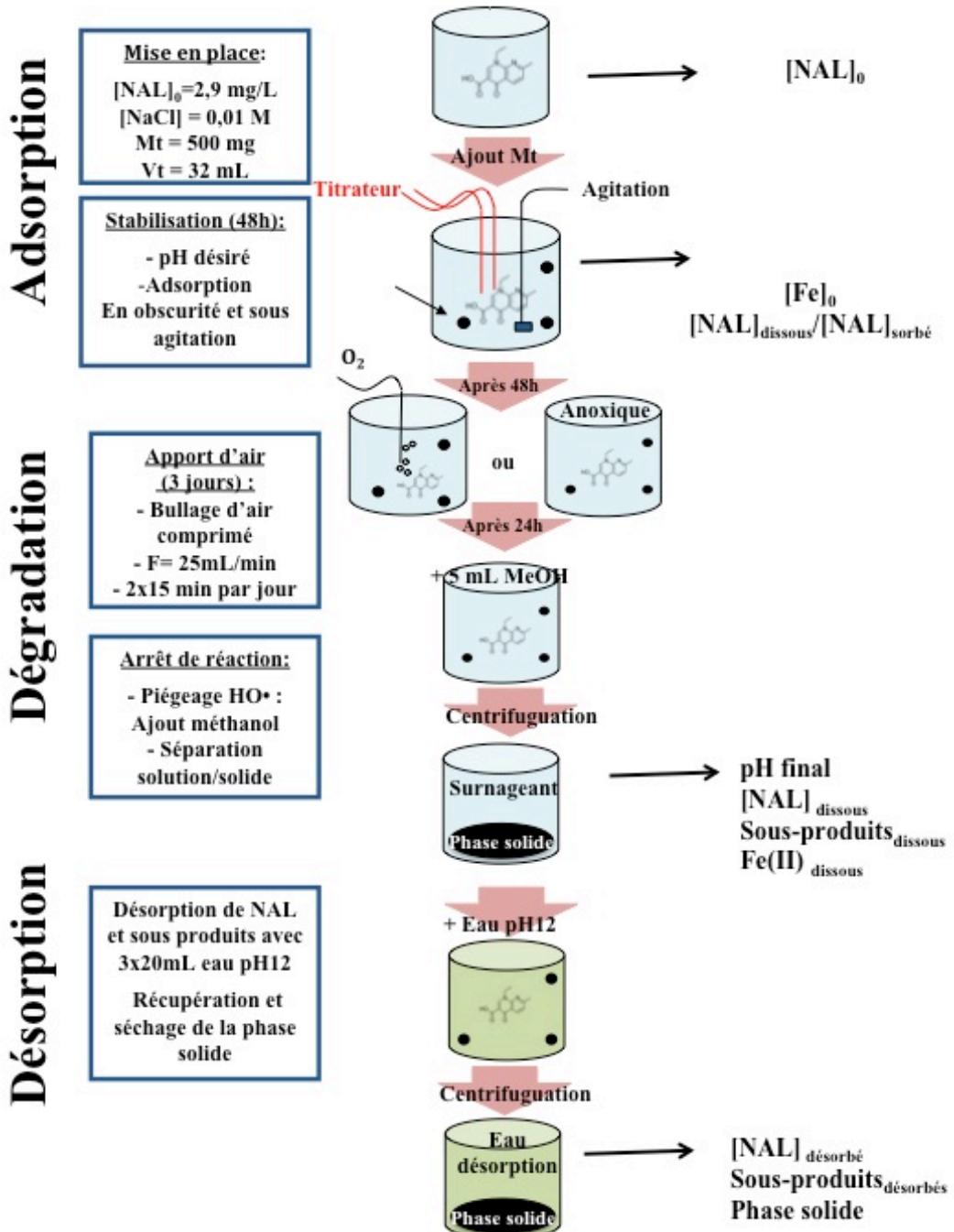


Figure IV.1 : Démarche expérimentale et points d'optimisation

IV.1.1. Etape d'adsorption

Compte tenu des réactions d'oxydation de la nano-magnétite et/ou de photodégradation de l'acide nalidixique susceptibles de se produire, nous avons choisi de travailler en atmosphère anoxique, dans l'obscurité afin d'éviter les réactions photocatalytiques et à température ambiante.

Le volume des flacons ne devait être que très légèrement supérieur au volume du milieu liquide, afin de limiter les dépôts sur les parois. Après essais, des flacons de 50 mL ont donc été adoptés, pour un volume de solution de 32 mL. Leur bouchage devait être parfaitement étanche. Des cols étroits ont donc été préférés, de même que des bouchons en butyle. L'agitation était indispensable, mais ne pouvait pas se faire par agitation magnétique pour maintenir la magnétite en suspension. Un agitateur rotatif par retournement, compatible avec l'agitation de séries de flacons, a donc été utilisé.

Le choix du pH initial était également crucial. En effet, plusieurs études ont montré que l'adsorption des quinolones dépend fortement du pH du milieu (Lorphensri et al., 2006 ; Rakshit et al., 2013) qui régit l'état d'ionisation du composé organique avec un maximum d'adsorption proche du pKa (Usman et al., 2014). Le pH $6,5 \pm 0,2$ a été choisi en tenant compte du pKa de NAL ($pKa = 6$) et du point de charge nulle de la nano-magnétite (~ 7). Une force ionique minimale de 10 mM, obtenue à l'aide de NaCl a été choisie par convention pour assurer une stabilité de surface. Pour juger de l'adsorption de NAL sur la nano-magnétite, il était également crucial de séparer complètement les deux phases. L'utilisation d'un aimant puissant aurait été trop contraignante dans la boîte à gants. Après différents essais, les suspensions ont été transférées dans des tubes en polypropylène (Falcon) et centrifugées pendant 30 minutes à 8000 rpm. Comme un doute subsistait, le surnageant a également été filtré sur des filtres PES ($0,2 \mu\text{m}$, 13 mm) avant analyse en LC. Il a été vérifié que ces filtres n'adsorbaient pas l'acide nalidixique. Leur porosité est nettement supérieure à la taille des nanomatériaux, mais le filtre était saturé avant de récupérer la fraction à analyser.

La solubilité théorique de NAL dans de l'eau pour un de pH 5,5 à 6 (eau Milli-Q) est de l'ordre de 33 mg.L^{-1} . Toutefois, il est difficile d'obtenir des solutions mères aqueuses de concentration supérieure à 20 mg.L^{-1} . Vus les facteurs de dilutions nécessités par l'apport du NaCl et de la magnétite, la concentration initiale a été fixée à $\sim 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$.

IV.1.1.1. Adsorption : Rôle du pH et de la quantité de magnétite

Les expériences concernant la quantité de magnétite utilisée ont fait l'objet d'une optimisation poussée. Elles ont été réalisées par injection d'un volume adéquat d'une suspension de nano-magnétite équilibrée à pH 6,5 à une solution contenant une concentration initiale de NAL à ~2,9 mg.L⁻¹ avec une force ionique de 10 mM équilibrée à pH 6,5 de façon à obtenir un volume total de 32 mL (Tableau IV.1). Les expériences ont été effectuées en dupliques sans nanoMt pour pouvoir évaluer la quantité de NAL adsorbé. Les phases étaient séparées après 2 jours en anoxie sous agitation, et la solution dosée par HPLC-UV pour déterminer le NAL résiduel en solution. Le suivi de l'adsorption de l'acide nalidixique à la surface de la magnétite en fonction de la quantité de la phase solide (0 à 500 mg) est présenté dans les figure IV.2 et IV.3, les détails des expériences d'adsorption sont précisés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales et résultats de l'étude de l'adsorption de l'acide nalidixique à pH neutre à la surface de la magnétite synthétisée de surface spécifique 93 m².g⁻¹.

Expériences	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V Mt (100g/L)	5 mL	1 mL	800 μL	640 μL	480 μL	100 μL	50 μL	25 μL	0
m Mt(mg)	500	100	80	64	48	10	5	2,5	0
V NAL (mL) (~19 mg/L)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
V NaCl (mL) (0,064 M)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Vt	32	32	32	32	32	32	32	32	32
pHf	6,9	6,8	6,8	6,9	6,9	7,0	6,9	6,9	6,8
[NAL]_f mg/L	0,02	0,06	0,08	0,13	0,19	0,72	1,55	2,61	2,84
[Mt] m²/L	1,45 .10 ⁻³	2,91 .10 ⁻²	2,33 .10 ⁻²	1,86 .10 ⁻²	1,40.10 ⁻²	29,06	14,53	7,27	0
[NAL]sorbé (μmol/m²)	0,01	0,04	0,05	0,06	0,08	0,31	0,38	0,14	0
Nb de molécules adsorbées/m²	5.10 ¹⁵	2,5.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	3,8.10 ¹⁶	5.10 ¹⁶	1,9.10 ¹⁷	2,3.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	0

On constate que, pour une concentration initiale fixe en acide nalidixique, plus on augmente la quantité de magnétite, plus la concentration du NAL dissous diminue (Figure IV.2a). En effet, même pour des faibles quantités de magnétite (64 mg), la quasi-totalité de l'acide nalidixique est adsorbée. La sorption est quasi instantanée.

L'isotherme d'adsorption expérimentale a été interprétée selon deux modèles classiques de type Langmuir et Freundlich (Figure IV.3a et b). Ce dernier s'est avéré le mieux adapté pour nos résultats puisque la sorption n'atteint pas un plateau (Figure IV.2b).

L'isotherme de type Freundlich est décrite selon l'équation : $q_e = K_f C_e^{1/n}$

q_e : représente la quantité d'acide nalidixique sorbée à la surface de la magnétite en $\mu\text{mol.g}^{-1}$

C_e : représente la concentration d'acide nalidixique à l'équilibre en $\mu\text{mol.L}^{-1}$

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich, indicatives de la capacité d'adsorption et de l'hétérogénéité de la surface solide.

Cependant cette approche empirique ne donne pas des informations sur la capacité maximale d'adsorption.

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire (Figure IV.3a) : $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$

La valeur de R^2 (0,96) indique un ajustement acceptable avec $K_f = 0,11$ et $\frac{1}{n} = 0,85$. En général, pour des valeur de $\frac{1}{n}$ proche de zéro, la surface est considérée hétérogène, quand la valeur se rapproche de 1, la surface est homogène (Essington, 2004). Ainsi, notre valeur (0,85) indique que la majorité de la surface de la nano-magnétite est homogène. Des résultats comparables ont été discutés pour l'adsorption de l'acide nalidixique et de la ciprofloxacine sur la magnétite (Rakshit et al., 2013; Usman et al., 2014). On rappelle que la ciprofloxacine est un antibiotique qui dérive de l'acide nalidixique et appartient à la famille de quinolones.

La forme linéaire de l'isotherme d'adsorption de type Langmuir (Figure IV.3b) que nous avons utilisé est décrite par l'équation suivante : $1/\Gamma = 1/K_L \Gamma_{\max} 1/[A]_{eq} + 1/\Gamma_{\max}$

K_L : représente la constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir.

$[A]_{eq}$: la concentration de l'acide nalidixique à l'équilibre ($\mu\text{mol.L}^{-1}$).

Γ : la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de surface d'adsorbant ($\mu\text{mol.m}^{-2}$),

Γ_{\max} : la quantité maximale adsorbable par unité de surface d'adsorbant

Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes: un seul type de sites de surface, un seul type d'adsorbant, réaction instantanée et réversible, pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Dans cette étude, Γ_{\max} est de l'ordre de $0,33 \mu\text{mol.m}^{-2}$ correspondant à 2.10^{17} molécules d'acide nalidixique adsorbé par m^2 de Mt.

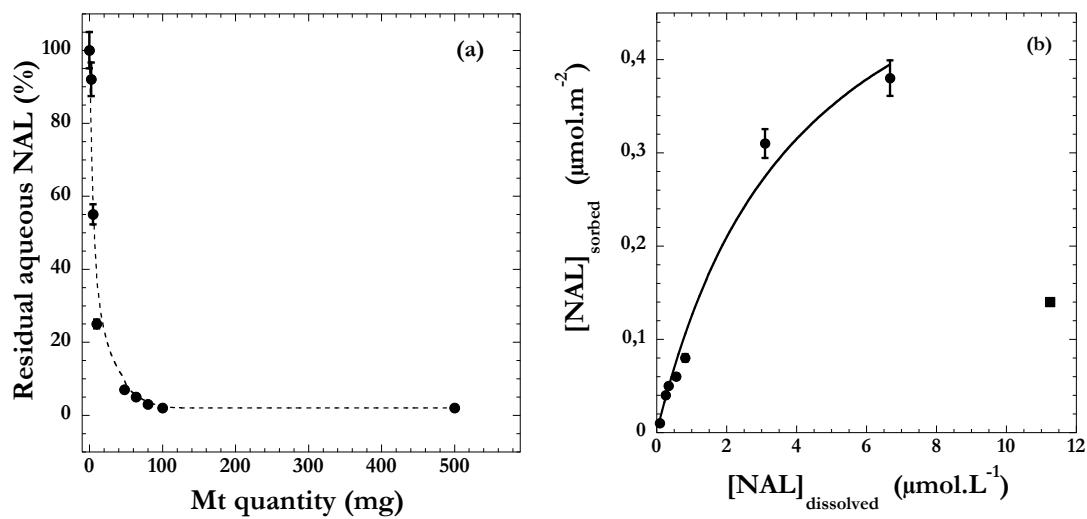


Figure IV.2 : Suivi de l'adsorption de l'acide nalidixique ($2,9 \text{ mg.L}^{-1}$) en fonction de la quantité de nano-magnétite à pH 6,5. Le point correspondant à l'expérience 8 ; $m_{\text{Mt}} = 2,5 \text{ mg}$ (représenté sous forme d'un carré noir) n'est pas pris en compte dans l'isotherme d'adsorption (figure b).

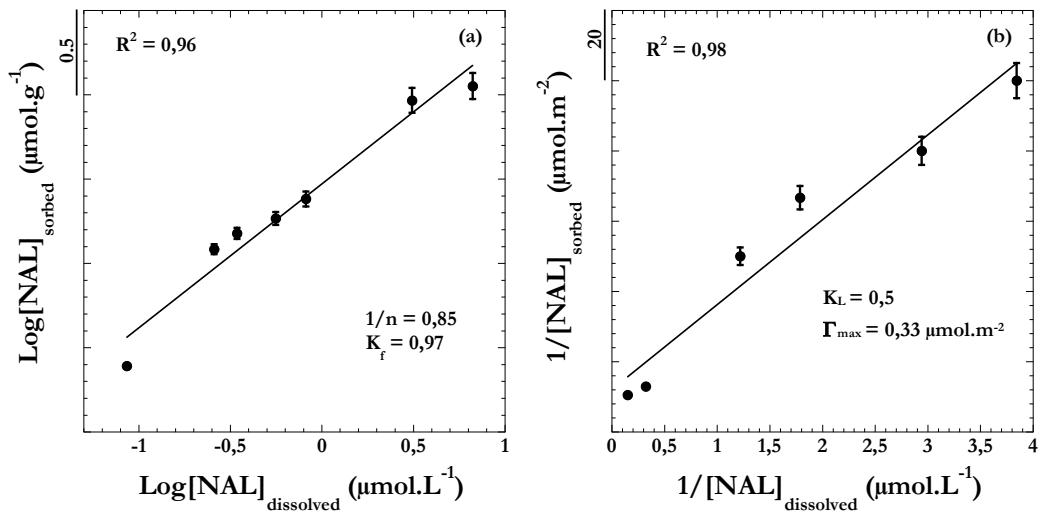


Figure IV.3 : Isotherme d'adsorption de l'acide nalidixique à la surface de la nano-magnétite à pH 6,5. La droite de régression représente un ajustement à une isotherme de type a) Freundlich, b) Langmuir. Le point correspondant à l'expérience 8 ; $m_{\text{Mt}} = 2,5 \text{ mg}$ n'est pas pris en compte pour les 2 isothermes d'adsorption et le point correspondant à l'expérience 1 ; $m_{\text{Mt}} = 500 \text{ mg}$ n'est pas pris en compte pour l'isotherme de type Langmuir.

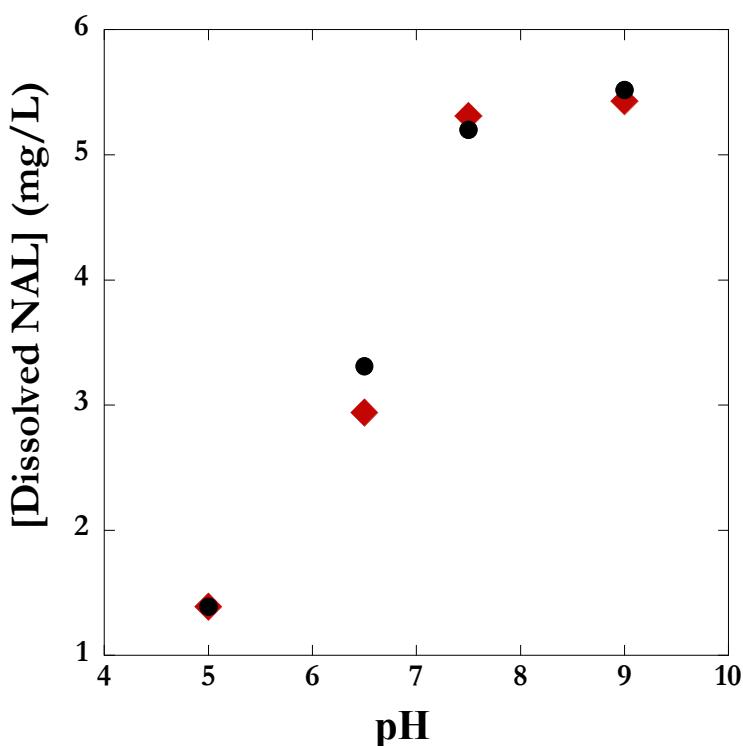


Figure IV.4 : Effet du pH sur l'adsorption et la désorption de l'acide nalidixique ($5,8 \text{ mg.L}^{-1}$) sur la surface de la nano-magnétite ($0,6 \text{ g.L}^{-1}$).

L'effet de pH sur l'adsoption de NAL sur la Mt est présenté dans la figure IV.4. Dans cette expérience, le volume total était de 500 mL afin d'avoir assez de volume pour assurer les prélèvements de 5 mL sans changer le ratio Mt/NAL. Le pH était changé et maintenu constant à l'aide du système de régulation (« pH stat », présenté ci-après) pendant deux jours avant chaque prélèvement et modification du pH. La sorption est fortement dépendante du pH qui contrôle la spéciation de l'acide nalidixique et la charge de la surface solide. Elle est plus efficace à $\text{pH} < \text{pKa} = 5.95$, ce qui est en accord avec le comportement d'un composé ionisable. Pour un $\text{pH} < 6$, le NAL est sous forme neutre, la magnétite avec un point de charge nulle de l'ordre de 7 est chargée positivement. Ces résultats sont en accord avec la littérature (voir paragraphe I.1.2.2-sorption) (Lorphensri et al., 2006; Usman et al., 2014). Usman et al. (2014) indique de plus que la surface de la magnétite joue un rôle important dans l'adsorption, cette dernière étant inversement proportionnelle à la taille des particules.

Pour un pH aux alentours du pKa, l'adsorption peut s'expliquer par des liaisons électrostatiques ou par chimisorption de la fonction carboxylique (Lorphensri et al., 2006; Robberson et al., 2006). Usman et al. (2014) décrivent l'adsorption de l'acide nalidixique à la surface de la magnétite par une interaction entre le groupe carbonyle C=O (de la fonction cétone et/ou l'acide

carboxylique) et les sites de fer ou par une liaison hydrogène entre le groupe carbonyle et les groupes hydroxyles à la surface de la magnétite.

En conditions acides, la sorption est probablement de type hydrophobe (Robberson et al., 2006). En conditions alcalines, le NAL qui est alors sous forme anionique n'a pas d'affinité pour la magnétite et reste en solution. Après adsorption par diminution du pH jusqu'à 5, l'expérience a été poursuivie en augmentant le pH. L'adsorption s'est avérée complètement réversible en fonction du pH, pour de temps d'équilibration de 48 heures. Des informations complémentaires sont apportées dans la partie qui suit.

IV.1.1.2. Etude par Infra-rouge du système NAL/nanoMt à pH neutre

L'objectif principal de la thèse était l'étude de dégradation de l'acide nalidixique par la magnétite en présence d'oxygène dissous. Nous avons, dans ce cadre, débuté une analyse du système NAL/Mt par infra-rouge en réflectance totale atténuee (ATR) dans la perspective de pouvoir suivre la dégradation du NAL par cette technique. Nous présentons ici les résultats préliminaires obtenus et qui permettent de proposer des pistes pour l'identification des groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption de NAL à la surface de la magnétite

Cependant, nous n'avons pas réussi à enregistrer un spectre de bonne qualité pour l'acide nalidixique en solution aqueuse, à cause de la solubilité du composé qui limitait la concentration de la solution mère à 20 g.L^{-1} . Pour s'affranchir du problème, des spectres de NAL sous forme cristalline ont été enregistrés en ATR (Figure IV.5). L'attribution des bandes est présentée dans le tableau IV. 2.

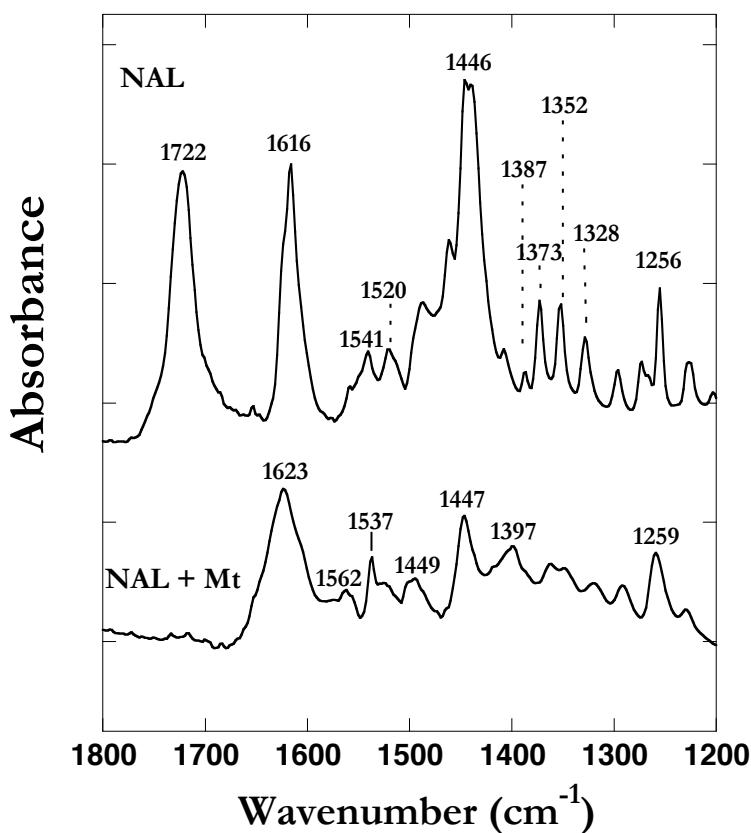


Figure IV.5: Spectre de l'acide nalidixique seul et en présence de magnétite en mode ATR.
Le spectre du fond a été acquis avec une suspension de Mt séchée.

Tableau IV.2: Attribution possible des bandes infrarouge de l'acide nalidixique.

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Groupe fonctionnel
1720	C=O étirement	acide carboxylique (Trivedi and Vasudevan, 2007)
1600-1640	C=O étirement	Cétone (Trivedi and Vasudevan, 2007)
1575-1620	COO étirement asymétrique	acide carboxylique (Max and Chapados, 2004)
1440	C=C étirement symétrique	Cycle (Gunasekaran et al., 2005)
1520	C=N étirement asymétrique	Cycle (Gunasekaran et al., 2005)
1387-1397	COO étirement symétrique	acide carboxylique (Max and Chapados, 2004)
1540	C=C étirement symétrique	Cycle (Gunasekaran et al., 2005)
1385	C=N étirement symétrique	Cycle (Gunasekaran et al., 2005)
1260-1300	C-O étirement	acide carboxylique (Trivedi and Vasudevan, 2007)
	O-H déformation	

Nos spectres FTIR-ATR de NAL adsorbé sur la Mt diffèrent de ceux obtenus par Usman et al. (2014) qui montrent des bandes à 1712 et 1675 cm⁻¹ correspondant à l'étirement du groupe carbonyle de la fonction cétone et celui de la l'acide carboxylique. En effet, la bande à 1675 cm⁻¹ n'est pas observée dans notre étude.

La comparaison des spectres infrarouge du NAL seul et adsorbé sur la Mt montre de nombreuses différences (Figure IV.5). Quand l'acide nalidixique est adsorbé à la surface de la magnétite, la bande à 1720 cm⁻¹ correspondant au groupe carbonyle de l'acide carboxylique n'apparaît plus et les différentes bandes entre 1260 et 1300 cm⁻¹ sont élargies. Cela suggère une interaction potentielle entre l'acide carboxylique et la magnétite. Une observation similaire a été reportée pour l'adsorption de la ciprofloxacine à la surface de la goethite (Trivedi and Vasudevan, 2007) et à la surface de la magnétite (Rakshit et al., 2013). Les deux auteurs se basent sur la différence de fréquences entre les bandes correspondant à l'étirement symétrique et asymétrique du groupe carboxylique aux alentours de 1580 et 1390 respectivement ($\Delta\nu = \nu_{\text{COOas}} - \nu_{\text{COOs}}$) pour identifier le type de complexe formé entre les groupements Fe-OH de la surface de la magnétite et le groupe carboxylique. Pour les complexes monodentate (*monodentate complex*) la valeur de $\Delta\nu$ est plus grande que pour le composé seul. Pour un complexe bidentate (*bidentate complex*), elle est plus petite et elle est similaire à celle du composé seul pour un complexe bidentate pontant entre deux octaèdres FeO₆ (*bridging bidentate complex*). Dans ces deux études ν_{COOas} et ν_{COOs} étaient aux alentours de 1530-1580 cm⁻¹ et 1380-1390 cm⁻¹. D'autres auteurs considèrent que la bande ν_{COOas} est aux alentours de 1620 cm⁻¹ (Max and Chapados, 2004). Dans notre étude, ces deux bandes ne sont pas identifiables facilement. Ainsi, l'attribution des bandes est ambiguë pour ce type de système et nos résultats ne permettent pas de conclure sur le type de complexe formé entre l'acide nalidixique et les sites de fer à la surface de la magnétite.

IV.1.2. Etape de dégradation

Une première série d'expériences de dégradation notées à « pH variable » ont été réalisées dans des flacons de 50 mL fermés hermétiquement par des bouchons en butyle. Le pH initial était ajusté à 6,5 et l'agitation était assurée par la rotation des flacons sur un agitateur rotatif (30 rpm). Le volume total des suspensions était de 32 mL avec 10 mM de force ionique (NaCl) et une concentration finale d'acide nalidixique ~ 2,9 g.L⁻¹. Des solutions mères de magnétite étaient préparées à 100 g.L⁻¹ dont le pH était ajusté avec une solution d'HCl 1M selon le pH initial de

chaque expérience, et dispersée au préalable pendant 45 minutes aux ultra-sons. Une quantité de magnétite de 500 mg était introduite dans chaque flacon (hors témoin sans Mt).

L'apport de l'oxygène était une étape cruciale dans cette partie, plusieurs types d'apport ont été testés : i) un apport ponctuel en ouvrant les bouteilles en présence d'air (avec plusieurs volumes de bouteilles/volume d'échantillon), ii) un apport continu en laissant les flacons d'échantillons ouverts sur paillasse sous agitation horizontale, iii) apport en bullage (soit en continu ou ponctuel avec plusieurs débits). Le bullage d'air comprimé a été retenu car il s'est avéré le plus efficace. La durée et le débit de bullage ont ensuite été fixés pour éviter toute évaporation potentielle.

Une diminution du pH significative a été constatée pendant la réaction. Une seconde façon de réaliser les expériences a donc été utilisée afin de travailler en pH constant. Les expériences pH stat (Figure IV.6) ont, comme les autres, été effectuées en boîte à gants. Le pH était maintenu constant à l'aide d'un système de régulation conçu par la cellule projet de l'IMPMC et l'agitation était assurée par un agitateur en hélice ($V = 500 \text{ rpm}$).



Figure IV.6: Expériences pH stat.

Système de régulation du pH par liaison sans-fil sous LabVIEW 8,6 avec :

- Deux burettes Titronic : une sous acide ($\text{HCl} 1 \text{ M}$) et la deuxième sous base ($\text{NaOH} 1 \text{ M}$)
- pH-mètre HANNA instrument HI 221
- Agitateur à hélice
- Convertisseur de ports série, modèle EZL-400S

Dans les deux types d'expérience l'apport d'oxygène a été effectué à l'aide d'un dispositif d'injection d'air comprimé. L'air était injecté à travers une aiguille dans la suspension avec un débit de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 2 x 15 minutes par jour avec un intervalle de trois heures. Ce traitement était appliqué une seule fois pour les expériences pH stat et trois fois pour les expériences à pH variable.

Dans les expériences pH variable (Figure IV.7), les flacons étaient conservés en boîte à gants tout le long de l'expérience et sortis uniquement lors du bullage.

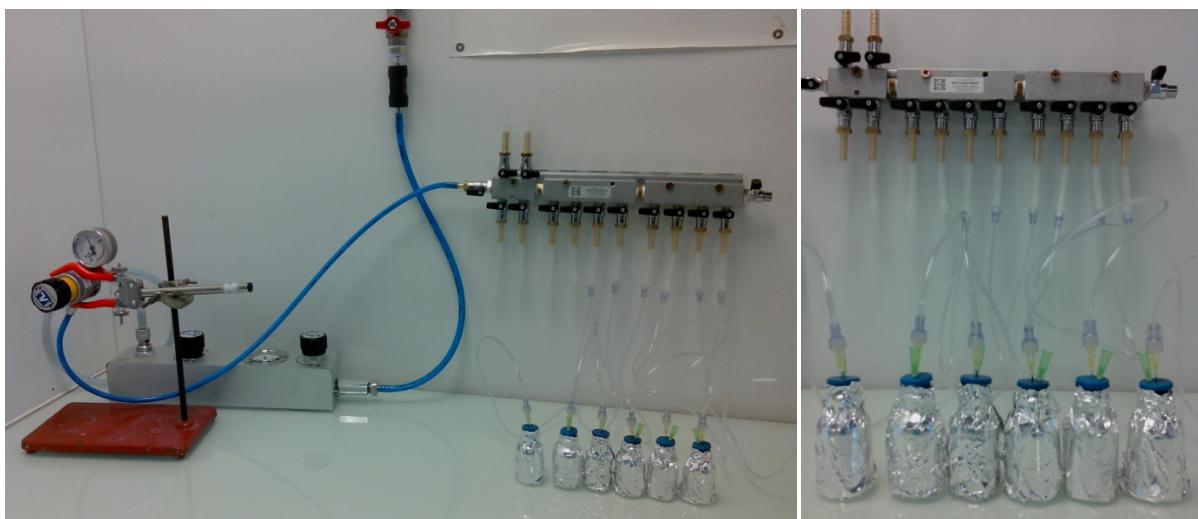


Figure IV.7: Expériences pH variable avec le système de bullage mis en place sur paillasse

Pour l'arrêt de la réaction et pour chaque prélèvement, un flacon est sacrifié. La réaction a été bloquée immédiatement par ajout de 5 mL de méthanol (piège à radicaux hydroxyles ; le volume correspondant à $\frac{1}{6}$ du volume réactionnel). Les solutions sont ensuite transvasées dans des tubes en polypropylène (Falcon) et centrifugées pendant 30 minutes à 8000 rpm. Le surnageant est récupéré et filtré sur des filtres de 0,2 µm en PES avant d'être analysé par HPLC-UV ou UHPLC-MS/MS (selon les concentrations).

Les résultats de cette partie sont exposés dans la partie IV.2 sous forme d'article scientifique.

IV.1.3. Etape de désorption

Pour ne pas avoir de doute sur l'efficacité de la dégradation et pour être sûr que le polluant modèle a été dégradé et non adsorbé à la surface de la magnétite, un protocole de désorption adéquat a été développé. Pour cela, nous avons commencé par nous baser sur la courbe d'adsorption/désorption présentée dans la figure IV.4 qui décrit le partage de l'acide nalidixique entre la phase solide et la phase liquide en fonction du pH. Donc les premiers essais ont consisté à désorber le NAL de la phase solide par trois cycles de lavage avec 20 mL d'une solution d'eau ajustée à pH 9. Le nombre de cycles était trois par convention. Pour ce faire, après élimination du surnageant, la phase solide était suspendue dans 20 mL d'eau (agitation sous vortex), l'ensemble était centrifugé, l'eau de désorption récupérée et la phase solide relavée. Mais à pH 9, nous avons constaté que le rendement d'extraction ainsi obtenu était très faible

(< 5%). Le même protocole a alors été répété avec des solutions de pH plus alcalin, allant de 10 à 12 (Figure IV.8)

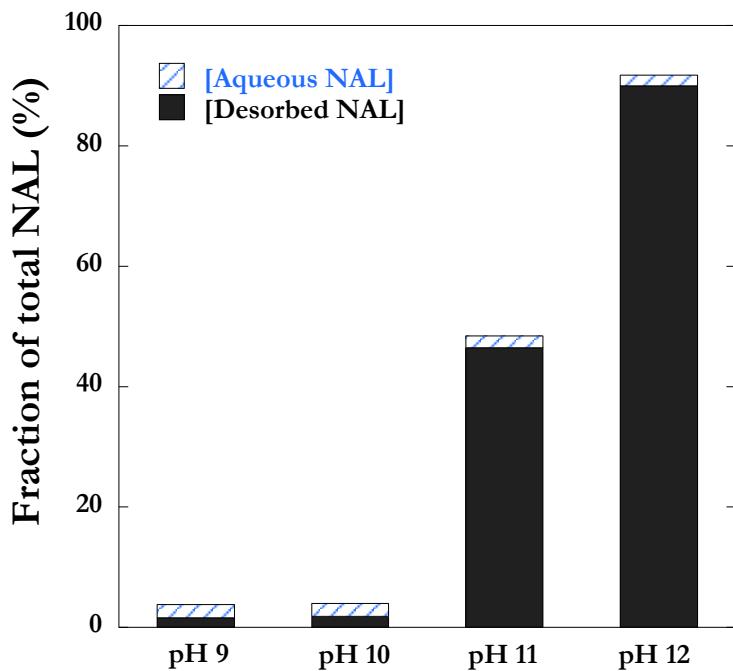


Figure IV.8 : Taux de récupération de NAL en fonction du pH de l'eau de désorption.
[NAL]=2,9mg.L⁻¹ ; [Mt]=15,6 g.L⁻¹ ;[NaCl] = 10 mM

La concentration de NAL dissous est présentée en bleu, la fraction désorbée est présentée en noir. Les rendements d'extraction augmentent quand le pH augmente avec un meilleur rendement à pH 12 de l'ordre de 90%. Cependant même à pH 12 l'extraction reste incomplète, une partie de NAL reste toujours adsorbé à la surface de la magnétite (10%).

Ce résultat est différent de celui obtenu lors de l'étude de l'adsorption avec un rapport Mt/NAL inférieur. En effet, la courbe d'adsorption/désorption de NAL présentée dans la figure IV.4 a été enregistrée avec une concentration moins importante de magnétite (0,6 g.L⁻¹). Pour des concentrations plus importantes de magnétite utilisées dans cette étape (15,6 g.L⁻¹), le nombre de sites impliqués dans l'adsorption est plus important ce qui pourrait expliquer la désorption incomplète à pH 9. A pH 12, NAL est complètement déprotoné et la surface de la magnétite est chargée négativement d'où répulsion électrostatique. De plus, la durée de contact de la phase solide avec la solution alcaline est nettement inférieure (désorption en continu, avec 30 minutes de centrifugation à chaque cycle) en comparaison de la première étude (48 heures).

Au vu de ces résultats, l'eau ajustée à pH 12 a été choisie comme agent de désorption. Le solide était lavé par 3 x 20 mL d'eau dégazée ajustée à pH 12. Les trois fractions totales d'eau de désorption étaient recueillies après chaque centrifugation de 30 minutes, éventuellement réunies et filtrées avant analyse. L'analyse séparée des trois extraits a démontré que NAL était essentiellement extrait dès la première étape (85%). Même si un seul cycle semble conduire à un résultat comparable à trois cycles, nous avons choisi d'utiliser trois cycles afin d'éviter d'éventuelles fluctuations.

Après dégradation de NAL et oxydation de la nanoMt par l'oxygène, nous avons déterminé les phases solides formées après oxydation de la magnétite par l'oxygène par DRX et spectroscopie d'absorption X. Par ailleurs, nous avons effectué des identifications structurales des sous-produits obtenus, analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse après une pré-concentration par extraction sur phase solide.

IV.2. Dégradation oxydative de l'acide nalidixique par la nano-magnétite

Les résultats principaux de cette partie sont présentés sous forme d'un article scientifique.

Les résultats présentés démontrent que la magnétite dégrade efficacement l'acide nalidixique en présence d'oxygène dissous. Ainsi, sous conditions anoxiques et même après son adsorption sur la magnétite, l'acide nalidixique reste intact et nous avons obtenu des taux de récupération de 85 à 96%. Sous conditions oxiques et en fonction du temps de bullage, plus de 77% de NAL était dégradé. La DRX et l'absorption des rayons X ont permis de mettre en évidence une oxydation significative de la magnétite en maghémite (37%), celle-ci étant la phase solide cristalline principale obtenue après oxydation de la magnétite. Les radicaux hydroxyles sont les acteurs principaux dans la dégradation de NAL à pH acide, puisque la réaction était en grande partie inhibée par l'ajout d'éthanol. Le rôle de pH a aussi été évalué : la dégradation s'avère plus efficace à pH acide (40%) qu'à pH neutre (64%) ou alcalin (65%). Cette différence s'explique par la formation des radicaux hydroxyles, plus efficace à pH acide. Cinq sous-produits de NAL ont été identifiés dans l'eau de désorption, cette localisation suggérant une dégradation à la surface de la magnétite.

Cette première partie peut être complétée par des résultats portant sur les suivis de la dégradation, l'effet de la quantité de magnétite, ainsi que par des dégradations de NAL selon la méthode de Fenton classique réalisés dans un objectif d'identification structurale.

Oxidative Removal of Nalidixic Acid by Nano-magnetite *via* Fe²⁺/O₂-Mediated Reactions

SANDY G. ARDO[†], SYLVIE NELIEU[‡], GEORGES ONA-NGUEMA[†], GHISLAINE DELARUE[‡],

JESSICA BREST[†], PIRONIN ELSA[†], GUILLAUME MORIN[†]

[†] Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590,
CNRS – UPMC – IRD – MNHN, 4 Place Jussieu F-75252 Paris Cedex 05, France

[‡] INRA, UR251 PESSAC, Route de Saint-Cyr F-78026 Versailles Cedex, France

To be submitted to

Environmental Science & Technology

Corresponding author: Guillaume Morin; e-mail: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

Abstract

Organic pollution has become a critical issue worldwide due to the increasing input and persistence of organic compounds in the environment. Iron minerals are potentially able to degrade efficiently organic pollutants sorbed to their surfaces via oxidative or reductive transformation processes. Here, we explored the oxidative capacity of nano-magnetite (Fe_3O_4), having 10-12 nm particle size, to catalyze heterogeneous Fenton-like reactions for the removal of nalidixic acid (NAL), a recalcitrant quinolone antibacterial agent. Results show NAL adsorption under anoxic conditions and NAL degradation under oxic conditions. Nearly 60% of the organic contaminant was eliminated after 30 min exposure to air bubbling in solution in the presence of an excess of nanomagnetite. X-ray diffraction (XRD) and Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) showed partial oxidation of magnetite to maghemite during the reaction and four by-products of NAL were identified by liquid chromatography-mass spectroscopy (UHPLC-MS/MS). Hydroxyl radicals (HO^\cdot) generated via magnetite-Fe(II) oxidation are involved in the oxidative degradation of NAL, as indicated by the quenching of the degradation reaction in the presence of ethanol. This study points out the promising potentialities of mixed valence iron oxides for the treatment of soils and wastewater contaminated by organic pollutants.

IV.2.1. Introduction

The quinolone antimicrobials have found wide application in medicine since the late 1960s. The widespread use of this class of antibiotics and their incomplete removal from wastewaters (Kümmerer, 2009; Xiao et al., 2008; Golet et al., 2002a) have led to their residual occurrence in natural waters (Tamtam et al., 2008), soils (Tamtam et al., 2011b) and sediments (Tamtam et al., 2011a), and to a significant increase in antimicrobial resistance to these molecules causing potential public-health problem (Oteo et al., 2000; Stevenson et al., 2007). Nalidixic acid (NAL) with molecular formula $C_{12}H_{12}N_2O_3$ (1-ethyl-7-methyl-4-oxo-[1,8]naphthyridine-3-carboxylic acid) is the first synthesized antimicrobial quinolone. NAL is an ionizable, non-biodegradable photosensitive molecule (Ge et al., 2010; Mascolo et al., 2010), with a carboxylic acid function having a pKa of 5.95 (Ross and Riley, 1990). NAL has been shown to efficiently sorb onto soils and sediments minerals such as Fe- and Al-oxides (Clervil et al., 2013) and clays (Nowara et al., 1997) as well as manufactured nanoparticles as nanomagnetite (Usman et al., 2014). Recently, the study by Usman et al. (2014) suggested that NAL forms inner-sphere or hydrogen bonded surface complexes onto magnetite, with highest adsorption at a pH near the pKa of NAL, while the desorption occurred under alkaline conditions, as expected for anionic species. In addition, biodegradation (Marengo et al., 1997; Wetzstein et al., 1999) and photodegradation (Pavez et al., 2006) of quinolones as well as advanced oxidation processes (AOPs) (Laera et al., 2012) have been explored as potential removal processes. The rate and extent of biological remediation of quinolones is generally slow and the reported degradation levels do not exceed 50% (Marengo et al., 1997; Mascolo et al., 2010; Wetzstein et al., 1999). In contrast, ozonation (Pollice et al., 2012) of NAL was shown to be very efficient compared to biological treatment.

Fenton-based oxidation techniques such as photo-Fenton (Sirtori et al., 2011) and homogenous Fenton-like reactions (Fe^{3+}/H_2O_2) (Fan et al., 2013) have also been applied to NAL removal. In the last decades, increasing attention has been paid to the Fenton-reaction in soil and water treatment because of their high oxidative power towards refractory organic pollutants that are difficult to eliminate by other methods (Neyens and Baeyens, 2003). The homogeneous Fenton-reaction relies on ferrous iron oxidation by H_2O_2 , leading to the formation of reactive oxygen species (ROS) (Fenton, 1894). Among them, hydroxyl radical (HO^\bullet) is a short lived, highly reactive and non-selective oxidizing agents. Therefore, it is capable of decomposing a wide

variety of organic and inorganic pollutants (Venny et al., 2012). However, this reaction is limited to a narrow pH range with an optimum at pH 3, which may limit its in-situ application to natural environments (Sirguey et al., 2008). Fe(II)-containing (hydr)oxides (Herney-Ramirez et al., 2010; Matta et al., 2008; Pereira et al., 2012), zeolites (Fajerwerg and Debellefontaine, 1996; Gonzalez-Olmos et al., 2011) and clays (Ramirez et al., 2007; Song et al., 2006) as well as zero valent iron (Joo et al., 2004) have been shown to catalyze heterogeneous Fenton reactions in the presence of H₂O₂ over a wider pH range, although being more efficient under acidic conditions. For instance, Matta et al. (2008) reported the oxidation of 2,4,6-trinitotoluene at neutral pH, after reaction with various iron-bearing minerals including magnetite (Fe₃O₄) in the presence of hydrogen peroxide. Magnetite (Mt), especially under nano-crystalline form, has attracted attention in the field of environmental remediation (Borch et al., 2010), since its high sorption ability for toxic metals (Shen et al., 2009), metalloids (Kirsch et al., 2008; Morin et al., 2009; Wang et al., 2011) and actinides (Kirsch et al., 2011; Singer et al., 2012) has been widely demonstrated. In addition magnetite nanoparticles are easily removed from aqueous suspensions using low magnetic fields (Yavuz et al., 2006). As well, Mt has been identified as a strong sorbent for organic pollutants such as chlorotetracycline (Zhang et al., 2011), nalidixic acid (Usman et al., 2014) and ciprofloxacin (Rakshit et al., 2013) and an efficient catalyst in the heterogeneous Fenton reaction using a strong oxidant such as H₂O₂, for the removal of 4,6-dinitro-o-cresol (Zeng et al., 2011), oil hydrocarbons (Usman et al., 2012a), polycyclic aromatic hydrocarbons (Usman et al., 2012b), nitrophenol (Sun and Lemley, 2011), carbamazepine and ibuprofen (Sun et al., 2013). Beyond the use of strong oxidants that may have adverse effects on ecosystems, a few recent studies have shown the role of dissolved oxygen (O₂) as first electron acceptor in magnetite based heterogeneous Fenton processes. Ona-Nguema et al. (2010) proved the rapid arsenic(III) oxidation at Mt surfaces in the presence of dissolved oxygen via Fe²⁺ mediated Fenton-like reactions. Application of such magnetite-based process to oxidative treatment of organic molecules is still scarcely documented. Fang et al. (2013) recently reported the degradation of 2-chlorobiphenyl by Mt using O₂ as oxidant.

Here, we investigated the oxidative degradation of nalidixic acid by nanomagnetite in the presence of dissolved O₂ as a function of pH, in the dark and in the absence of strong oxidant. Magnetite oxidation into maghemite led to the degradation of NAL under acidic to weakly alkaline pH conditions, HO[·] radicals were identified as major oxidizing agent in this process.

IV.2.2. Materials and methods

Nano-magnetite synthesis and nalidixic acid degradation experiments were conducted in a COY glovebox under N₂ atmosphere (< 10 ppm of O₂) with O₂-free de-ionized water (18.2 MΩ.cm; Millipore Milli-Q system) degassed by bubbling N₂ (Alphagaz 1, Air liquide) for 45 min at 80°C.

Nano-magnetite and nano-maghemite synthesis. Nano-magnetite (NanoMt) was synthesized by aqueous coprecipitation of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions at pH 12 in O₂-free deionized water (Ona-Nguema et al., 2010). After been vacuum-dried, NanoMt was characterized by powder X-ray diffraction (XRD). Surface area and average particle diameter determined by N₂ BET surface analysis (Belsorp-mini, BEL Japan, Inc) and HRTEM micrographs (Figure SI-1) respectively were 93 ± 2 m²/g and 12 nm. Nano-maghemite was synthesized by heating nano-magnetite to 200 °C for 18 h. The powder turned from black to brown. The purity was confirmed by XRD (Figure SI-2).

Nalidixic acid degradation experiments. Two types of experiments were conducted, allowing or not the pH to evolve over the course of the experiment. In the experiments in which pH was allowed to change, referred to as ‘variable-pH experiments’, the suspensions were rotary shaken and the starting pH value was 6.5 ± 0.2. This value falls within the pH range of maximum sorption for NAL (Usman et al., 2014) and of environmental pH values. In other series of experiments referred to as the ‘fixed pH experiments’, the pH was automatically maintained to initial values of 4.5, 6.5 or 8.5, by adding appropriate volumes of HCl (1 M) and NaOH (1 M) solutions using two Titronic® universal Piston Burettes, according to a computer feedback control loop based on pH measurements obtained by a Hanna HI 221 pH-meter. Suspensions were stirred using a propeller mixer.

All experiments were performed in darkness in duplicates with a NAL concentration of 2.9 mg.L⁻¹, with and without nanoMt at a concentration of 15.6 g.L⁻¹ and at a ionic strength of 10 mM NaCl, in a total volume of 32 mL. For this purpose 5 mL of a nanoMt stock suspension (100 g.L⁻¹), or of water, was added to 27 mL of a NAL and NaCl solution previously adjusted to the desired starting pH. The stock suspensions of magnetite were also previously adjusted for 2 days to the desired starting pH and ultra-sonicated for 45 min prior to use. The pH was readjusted to the desired starting value after mixing. All samples were then maintained under anoxic

conditions for 2 days. After this period, the oxic samples were exposed to $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ air-bubbling during $2 \times 15 \text{ min}$ per day with an interval of approximately three hours between two air-bubbling. This treatment was applied for 3 consecutive days from day 3 to day 5. In order to investigate the role of hydroxyl radicals in our experiments, the variable-pH experiments were repeated in the presence of 10% vol. of ethanol, which is used as HO^\bullet scavenger. Suspension samples were collected for analysis 24 hours after each of the $2 \times 15 \text{ min}$ bubbling, i.e. at day 4, 5 and 6. Reaction was quenched immediately after sampling by adding 5 mL of methanol. An aliquot was taken to determine total Fe(II), by dissolution of the solid phase in 5 M HCl and measure using the 1,10-phenanthroline colorimetric method at 510 nm (Fadrus and Maly, 1975). The suspension was then centrifuged for 30 min at 8000 rpm. The supernatant was filtrated through $0.2 \mu\text{m}$ Acrodisc® PES filters 13 mm for further HPLC analyses. Dissolved iron concentrations were determined by Inducted coupled plasma-Optical Emission (ICP-OE Jobin-Yvon JY2000) at 259.94 nm. In order to recover sorbed NAL and by-products, the solid was then washed with 20 mL O_2 -free water at pH 12 and centrifuged three times for 30 minutes. Supernatants of these desorption treatments were pooled and filtrated for further HPLC analyses. Efficiency of this desorption treatment was previously optimized for NAL as a function of the desorbing solution pH (Figure SI-3). Solids were vacuum-dried and stored in anoxic containers for further XRD and XAS analyses.

High performance liquid chromatography (HPLC). Aqueous NAL concentration was measured by HPLC using a Dionex System including an ASI100T autosampler, a P580 pump, a STH585 column oven and a UVD380S UV-photodiode array detector. Separation was done on a $125 \text{ mm} \times 2 \text{ mm } 3 \mu\text{m}$ Nucleodur C₁₈ HTec reversed phase column (Macherey-Nagel®, Düren, Germany) at 20°C , using a mixture of 25% acetonitrile and 75% water acidified by 0.1% acetic acid, at $0.33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ flow rate. Samples were kept at 15°C and protected from light in the autosampler before being injected. The injection volume was 5 μL . Quantifications were carried out at 254 nm using external calibration.

Ultra-high-performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). The identification of NAL by-products was performed by, using a Waters Acquity UHPLC system coupled to a triple-quadrupole mass spectrometer (TQD, Waters, France) via an electrospray ionization interface. Chromatographic separation was achieved on an

UHPLC C₁₈ column, with an acetonitrile/water (both acidified) gradient. The ionization was performed in positive and negative modes. Analyses in MS-MS were performed in daughter mode using argon for collision-induced dissociation. Prior to injection, samples (acidified pH ~ 3) were concentrated through solid phase extraction (SPE) on Oasis HLB 120 mg cartridges (Waters). Detailed analytical procedures are given in Supporting Information.

X-ray Diffraction (XRD). Powder patterns were collected using a Panalytical X’Pert Pro MPD diffractometer equipped with an anoxic sample chamber to avoid any oxidation during the measurements. Data were collected using Co K α radiation ($\lambda=0.17889$ nm) in continuous scan mode within 10-80° 2 θ range with a step size of 0.0167°.

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS). Data were recorded at the iron K-edge at 40K on beamline BM23 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in transmission detection mode, averaging two scans for each sample. Energy was calibrated by setting to 7112 eV the first inflection point of the iron K-edge for a Fe(0) foil recorded in double transmission setup. X-ray absorption near edge structure (XANES) and Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra were normalized and background subtracted using the ATHENA code (Ravel and Newville, 2005). The oxidation state and structural environment of iron were determined by linear least-squares fitting of XANES and EXAFS data, using linear combinations of experimental data from synthesized nanomagnetite and nanomaghemit model compounds.

IV.2.3. Results and Discussion

Variable pH experiments. The aqueous and the desorbed concentration of NAL in batch experiments conducted with and without nanoMt at starting pH 6.5 are presented in Figure IV.9 and Table SI-1. NAL concentrations remained constant in the oxic and anoxic controls without nanoMt. In contrast, few minutes after nanoMt addition and all over the course of the experiments conducted in the presence of nanoMt, NAL was almost fully sorbed to the solid phase (97-99% of initial dissolved NAL) as indicated by the residual dissolved concentration of NAL (Table SI-1) and the addition of ethanol did not affect NAL sorption (Table SI-2). Therefore, evaluating the degradation of NAL required to measure the quantity of NAL recovered after desorption from the solid phase. The residual NAL proportion (Figure IV.9) was thus determined by adding this desorbed quantity of NAL to the low quantity of residual

dissolved NAL (Table SI-1). Under anoxic conditions, no degradation was observed with residual NAL proportion ranging between 80 to 96% of the initial NAL concentration (2.9 mg. L⁻¹). In contrast, under oxic conditions a fast initial decrease of NAL concentration was observed at day 4 (after 2 × 15 min of air bubbling) with only 36% of residual NAL. It is then followed by a slower degradation at day 5 and 6 (after 4 × 15 min and 6 × 15 min air bubbling) (Figure IV.9; Table SI-1). In the presence of ethanol as HO[·] scavenger, the efficiency of NAL degradation decreased by a factor of about two as shown in Figure 1b and Table SI-2. This result suggests, that HO[·] radicals may play a major role in the degradation of NAL in our experiments, although other reactive oxygen species are likely involved.

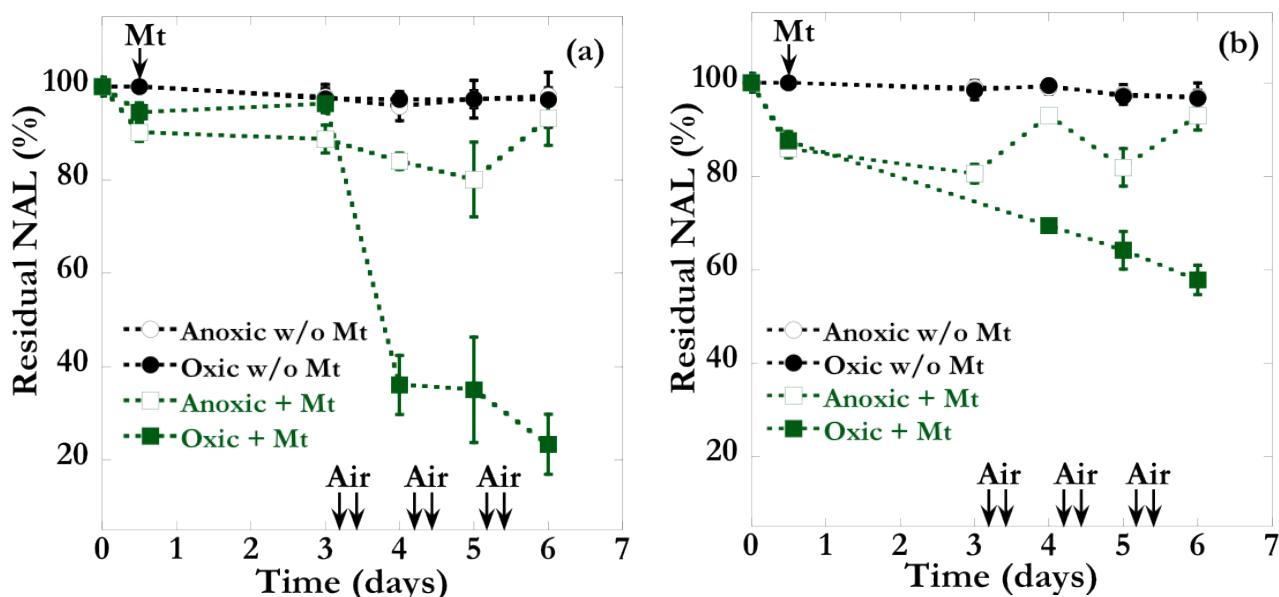


Figure IV.9. Results of the variable pH experiments conducted at a starting pH of 6.5 in a) absence or b) presence of ethanol. Total residual NAL fraction including the aqueous and desorbed fractions is plotted as a function of time, in the presence or absence of nanoMt under oxic and anoxic conditions.

Each arrow corresponds to 15 min of 25 mL/min air bubbling.

Error bars correspond to standard deviation calculated from three and two independent experiments carried out without and with ethanol respectively.

Solid phase evolution. XRD analyses of the solids collected over the course of the variable pH experiment conducted under oxic conditions (Figure SI-2) indicate a partial oxidation of nanoMt to nanoMh after air exposure. Indeed the shift in the (511) and (440) Bragg reflections toward higher diffraction angle values indicates a decrease in unit cell dimensions, in

agreement with the smaller unit cell of Mh (8.340 Å) (Greaves, 1983) than of Mt (8.390 Å) (Hill et al., 1979). This observation is fully supported by XANES (Figure IV.10a) and EXAFS (Figure SI-4) analyses that indicate a progressive oxidation of nanoMt with increasing exposure time to air in the oxic experiments (Table SI-3). The corresponding decrease in the quantity of total Fe(II) is in good agreement with that determined by colorimetric measurement (Figure IV.10b and Table SI-1). The absence of change in the width of the XRD Bragg reflections suggests that this partial oxidation process has proceeded without significant change in particle size. No other iron phase was detected by XRD, suggesting that other iron oxidation products that could have also formed as separate phases or as coating on the nanoMt surface would not be crystalline. Furthermore, XANES and EXAFS linear combination fitting indicate that Mh is the major ferric phase present, without evidence for the presence of poorly crystalline phases, such as ferrihydrite (Fh). Indeed attempts to fit the reacted solids spectra with 2lines Fh as ferric iron fitting component increased the fitting residue and R-factor values by a factor of 3 (Figure SI-5). Moreover fitting the data including both Mh and 2Line Fh as fitting components yields Fh proportions below 3% of total iron, which is below the detection limit of the method (Noel et al., 2014). These mineralogical results indicate partial oxidation of Fe^{2+} ions in the nanoMt particles without major change in their local structural environment, which could be consistent with oxidation of structural Fe^{2+} ions within the outer surface layers of the nanoMt particles. Such solid-state transformation of Mt into Mh has been suggested for aqueous oxidation of magnetite in different studies (Jolivet and Tronc, 1988; Swaddle and Oltmann, 1980; Vikesland et al., 2007). Finally, adding ethanol did not affect the oxidation rate of nanoMt (Figure SI-6).

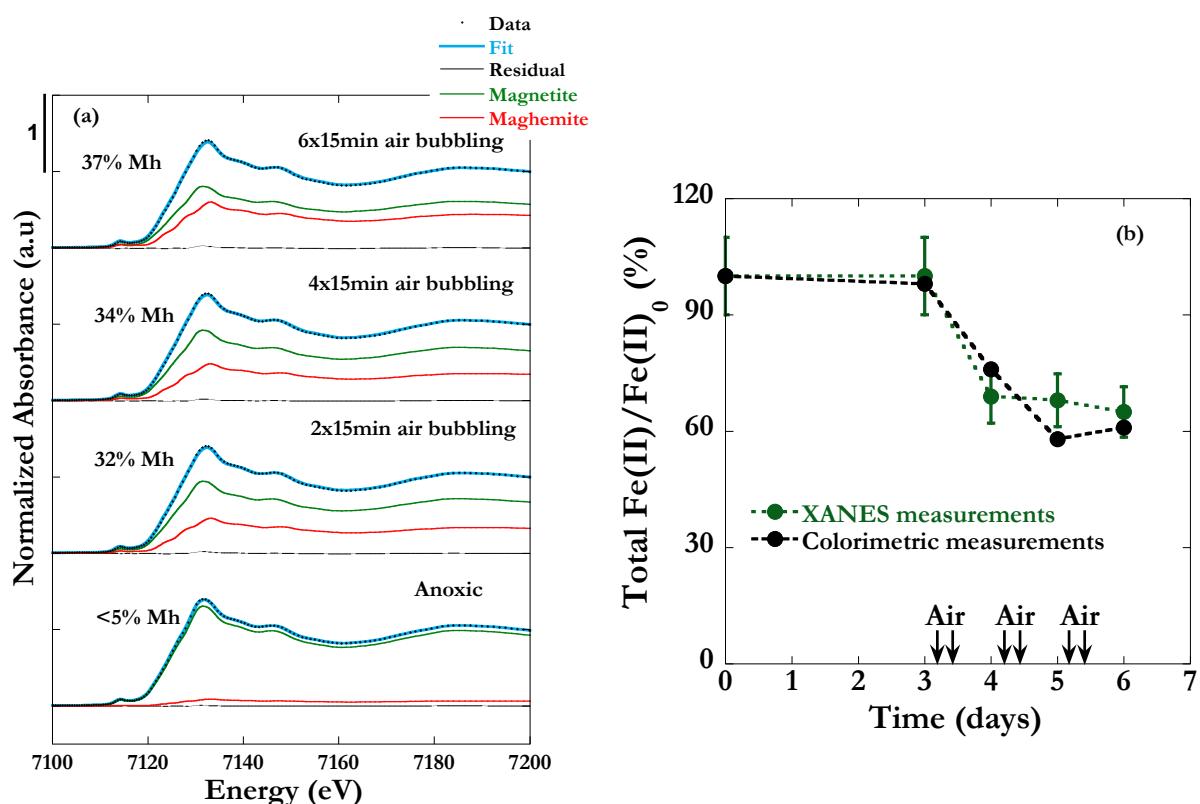
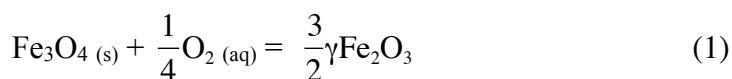
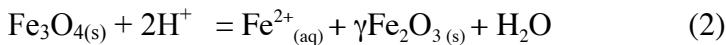


Figure IV.10. Evolution of iron speciation in the variable pH experiments conducted at a starting pH of 6.5. a) Fe K-edge XANES linear combination fit for nanoMt samples after 6 days reaction with NAL under oxic or anoxic conditions. Fe K-edge XANES data recorded at 40 K are fit using nanoMt (magnetite) and nanoMh (maghemite) as model compounds spectra. Results are reported in Table SI-3. b) Evolution of the total Fe(II) percentage, as determined from XANES data fitting (Figure IV.10a, Table SI-3) and from colorimetric data (Table SI-1). These latter refer to HCl-extractable iron concentrations measured by the phenanthroline colorimetric method.

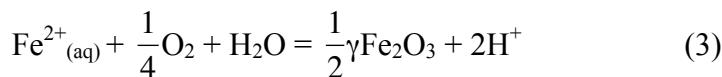
Evolution solution pH. In the variable-pH experiments reported above, in which the pH was initially set at 6.5 and was not maintained over the course of the experiment, a significant decrease of the pH from 6.5-7 to 4 was observed in the oxic samples (Figure SI-7 and Table SI-1). The overall equation of the oxidation of Mt into Mh is not pH dependant:



The observed decrease of pH is thus likely related to the oxidation of aqueous Fe^{2+} that was in equilibrium with magnetite at pH 6.5 at the start of the experiment. Incongruent dissolution of Mt can be written as follows at near neutral pH:



According to Gibbs free energy of formation reported for Mt, Mh and aqueous Fe^{2+} by Beverskog and Puigdomenech., (1996), the expected concentration of aqueous Fe^{2+} at the start of the pH 6.5 experiments is $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (1.4 g.L^{-1}), which is ten times lower than the value actually measured by colorimetric analysis (10.3 mg.L^{-1} ; Table SI-4). This discrepancy could be related to lower stability of nanosized crystals compared to their bulk counterpart, due to interfacial excess free energy (Navrotsky, 2011). Since Mh is the sole ferric phase observed at the end of our experiments, oxidation of aqueous Fe^{2+} and precipitation of Fe(III) as Mh explains the release of protons responsible for the pH decrease in our system, as follows:



In order to properly evaluate the effect of pH on the oxidative degradation of NAL by nanoMt, we have conducted fixed pH experiments.

Fixed-pH experiments. Fenton reactions are well known to be pH-dependent since pH affects the generation of ROS (Hug and Leupin, 2003). Accordingly, oxidative degradation of organic pollutants by magnetite-induced Fenton like reactions have been shown to be pH dependent, both in the presence of strong oxidants (Matta et al., 2007) or of O_2 (Fang et al., 2013). However, in this latter study, the evolution of the pH over the course of the experiments was not reported. In the present study, we investigated the efficiency of NAL degradation in fixed pH experiments in the presence of O_2 . The degradation efficiency of NAL at fixed pH 4.5 was higher than those at pH 6.5 and 8.5 (Figure IV.11; Table SI-4), which is consistent with the pH trend observed by (Fang et al., 2013) for the degradation of 2-chlorobiphenyl. Moreover, we demonstrate that magnetite can degrade NAL in the presence of O_2 at constant near neutral (pH 6.5) and even alkaline (pH 8.5) conditions (Figure IV.11a). The proportion of total initial $\text{Fe}(\text{II})$ oxidized during the reactions did not significantly vary with pH. It ranged between 28 and 39 % (Figure IV.11b; Table SI-4), which was similar to the 30% value observed in the variable experiment corresponding to the sample $2 \times 15 \text{ min}$ air bubbling (Table SI-1). The concentration of initial dissolved $\text{Fe}(\text{II})$ in equilibrium with nanoMt significantly increased with decreasing the

initial pH value (Figure SI-8 ; Table SI-4) in agreement with incongruent dissolution of magnetite as written in Eq. (2). After exposition to oxygen, the concentrations of dissolved Fe(II) is very low (Figure SI-8; Table SI-4) in all pH conditions investigated (4.5 – 8.5) indicating total oxidation of aqueous Fe²⁺, likely to Mh (Eq. 3), as also observed in the variable pH experiments.

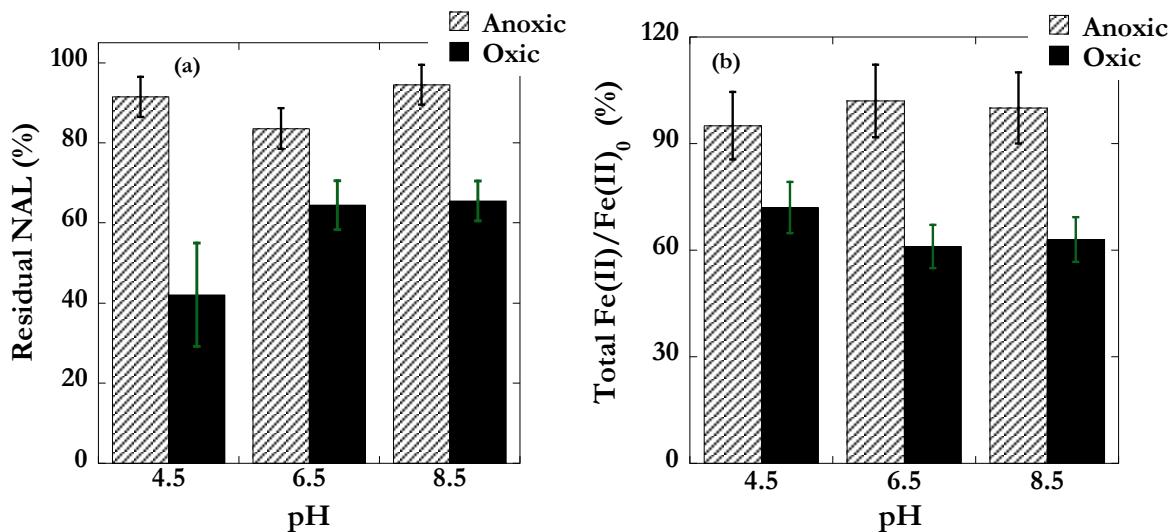


Figure IV.11. Results of the fixed pH experiments conducted at pH 4.5, 6.5 and 8.5, in the présence of nanoMt Under anoxic or oxic (2 x 15 min air bubbling) conditions. a) Total residual NAL fraction including aqueous and desorbed fractions ; b) total Fe(II) determined by colorimetric measurements after HCl dissolution of the solid phase.

Error bars correspond to standard deviation calculated from 2 independent experiments for pH 4.5 and 6.5, same deviation values was applied to experience at pH 8.5.

Identification of NAL by-products. In variable pH experiments, ~80% of the initial NAL was removed after exposure to 6 × 15 min of air bubbling. In order to identify the main by-products generated during the oxidative degradation of NAL, samples were pre-concentrated by SPE and analysed by UHPLC-MS(-MS) in negative and positive ionization modes. After reaction with oxygen, LC-MS revealed 5 major transformation products in the desorption water with an increasing concentration as a function of air bubbling (Figure SI-9). Molecular masses of the transformation products were determined in MS positive and negative modes, according to pseudo-molecular ions [MH]⁺, and/or either [M + Na]⁺ adduct or [M - H]⁻. As compared to NAL, they present mass changes consistent with a single modification (N-deethylation because of -28 Da shift for **III**, hydroxylation because of +16 Da shift for **IV** and **V**) or a multi-step one (-24 and -22 Da shifts for **I** and **II**, respectively).

The MS/MS spectra obtained by collision induced dissociation (CID) of $[\text{MH}]^+$ ions (Figure IV.12) show that nalidixic acid and its by-products present common fragmentations. For instance, all except the compound **I** present as first fragmentation step a loss of H_2O (-18 Da), according to a known mechanism from carboxylic group (Calza et al., 2008), and/or from an hydroxyl function (compounds **IV** and **V**). Further fragmentation includes in all cases except **II** a loss of 44 Da (CO_2), from the initial carboxylic group or through an oxetone fragment intermediate. Similarly, several successive losses of 28 Da were observed for NAL, compounds **II**, **III** and **V**, which could correspond to the formation of C_2H_4 or CO. The first 28 Da loss from NAL (m/z 215 to 187 transition) was previously demonstrated to correspond to a C_2H_4 by high resolution mass spectrometry (Sirtori et al., 2009b). As further fragmentation of the ion m/z 187 is equivalent for NAL and **III** (Figure IV.12), it confirms that **III** corresponds to an N-deethylated by-product. On the contrary, the absence of 28 Da loss from compound **IV** (at least prior to the -44 Da one) allows suspecting that hydroxylation takes place on the pyridone ring. For its isomer **V**, all successive fragmentations are comparable to that observed for NAL. Position of the hydroxyl on the ethyl group was deduced from negative MS/MS spectrum, presenting successive losses of 44 Da (CO_2), 29 Da (H^+CO) and 15 Da (${}^{\cdot}\text{CH}_3$). A third hydroxylated isomer, maybe on the methyl group, was observed at trace level. These compounds **III-V** were previously observed when NAL was degraded by various AOPs (Fan et al., 2013; Sirtori et al., 2011; Sirtori et al., 2009a). Compounds **I** and **II** were mostly identified on the basis of the same studies, as our data are consistent with all given information. They result from pyridone ring opening, but the proposed pathways differ between the two authors. According to Fan et al. (2012), the ring opening results from a HO^{\cdot} attack to C3 position, which presents the higher electron density in NAL structure. As these authors we did not observed the first intermediate, but we suspected the further one, as traces of a compound presenting a $[\text{MH}]^+$ at m/z 223 were observed. Further attacks of HO^{\cdot} radicals then induce oxidation to form the observed transformation products **II** and then **I** (Figure IV.13). Concomitantly and according to Sirtori et al. (2009), the ring-hydroxylated compound **IV** could, though successive radical attacks, also lead to the compound **I**. The hydroxyl radical involvement is ascertained by the reduced NAL degradation observed in the presence of ethanol, acting as scavenger.

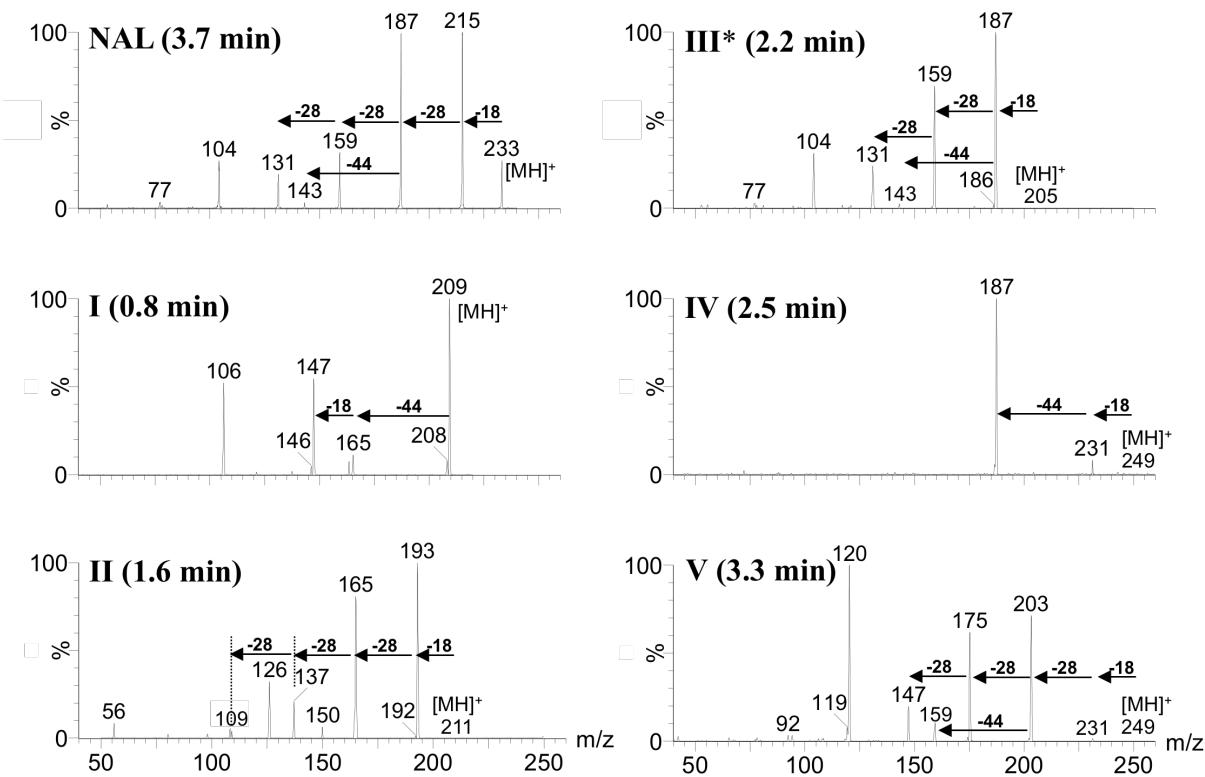


Figure IV.12. Positive daughter ion spectra from MH^+ ions obtained for NAL and its I-V by-products (UHPLC retention times). **NAL** CID(233) at 5 eV collision energy; **I** CID(209) at 10 eV; **II** CID(211) at 20 eV; **III** CID(205) at 25 eV; **IV** CID(249) at 25 eV; **V** CID(249) at 35 eV.

For **III**, spectrum with significant ions was obtained through Fenton reaction in 1/1/40 NAL/Fe(II)/ H_2O_2 (molar equivalent) conditions and SPE concentration by a factor of 77. Retention time, molecular mass and fragment ions m/z 187 and 159 ascertain that NAL by-product **III** is the same in classical Fenton and Mt/ O_2 reactions.

CID : collision induced dissociation

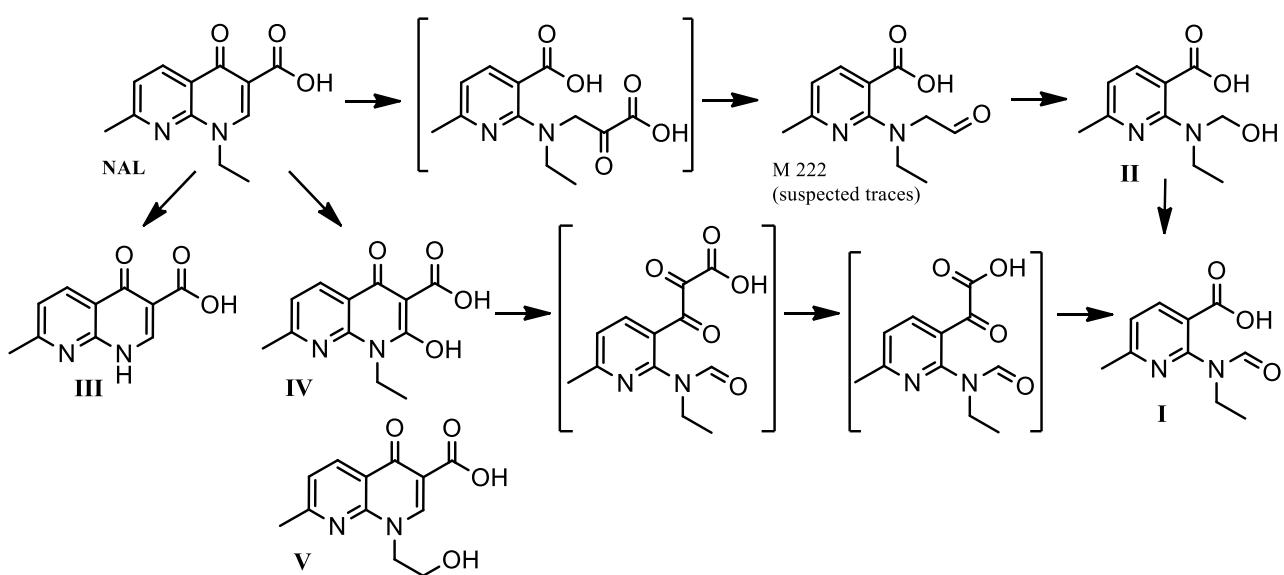


Figure IV.13. Proposed NAL degradation pathways under magnetite-O₂ oxidation process.

Reaction Mechanism. The present study demonstrates that in the absence of oxygen, NAL is only adsorbed at the surface of nanoMt and no degradation is observed. These results are in agreement with previous studies of organic compounds sorption on nanoMt such as chlorotetracycline (Zhang et al., 2011) and ciprofloxacin (Rakshit et al., 2013) and the sorption of NAL onto sediments and Mt (Clervil et al., 2013; Usman et al., 2014). Similarly, Fe(II) within the Mt structure is not oxidized in the absence of oxygen.

Under oxic conditions, NAL is efficiently removed from the aqueous and solid phases in parallel to the oxidation of nanoMt (~ 64% of NAL is eliminated after 30 min of air bubbling and 77% after 90 min). Partial quenching of this degradation process in the presence of ethanol as HO[·] scavenger supports the hypothesis of Fenton-type reactions where Fe(II) oxidation by molecular oxygen leads to the formation of hydroxyl radicals and other highly oxidant reactive oxygen species (Hug and Leupin, 2003) that could readily oxidize NAL. Similar process was reported by Ona-Nguema et al., (2010) who showed rapid oxidation of As(III) to As(V) upon sorption onto Mt under oxic conditions at neutral pH, as well as, more recently, by Fang et al. (2013) for the degradation of 2-chlorobiphenyl by ROS generated via the oxidation of Mt in presence of O₂. In contrast with these findings, Rakshit et al. (2013) did not report any differences between ciprofloxacin sorption onto nanoMt under oxic and anoxic conditions over the pH range of 5-8. However, possibility of ciprofloxacin degradation was not investigated in this study.

Nevertheless, when the oxidative degradation process was demonstrated (Fang et al., 2013; Ona-Nguema et al., 2010) no definitive evidence was provided to determine whether the degradation of the contaminant occurred in solution, at the surface of nanoMt or both, and whether the oxidation process involved aqueous Fe^{2+} iron ions released from the mineral structure or structural Fe^{2+} ions at the mineral surface. Although the present study do not neither allow to interpret these reaction pathways, our results are consistent with oxidative degradation of adsorbed NAL by ROS produced via oxidation of both dissolved and structural Fe^{2+} ions. Indeed, both NAL and its degradation products were adsorbed to nanoMt (97-99% for NAL), which supports the oxidation of adsorbed NAL by ROS. In addition, oxidation of aqueous Fe^{2+} was observed in all our experiments conducted at $\text{pH} \leq 6.5$, which suggest that ROS could have been partly generated via oxidation of dissolved ferrous iron. Aqueous Fe^{2+} in our experiments mainly originated from incongruent dissolution of magnetite (Eq. 2) after initial equilibration of the magnetite suspension at the initial pH. The mechanism of aqueous oxidation of Fe^{2+} by dioxygen is well known and can be written as follows, where Eq. (4) is generally considered as the kinetically limiting step, with half-lives Fe^{2+} being approximately 45 h, 4.5 h and 27 min at pH 6, 6.5 and 7 respectively (Keenan and Sedlak, 2008):

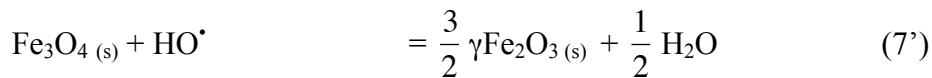
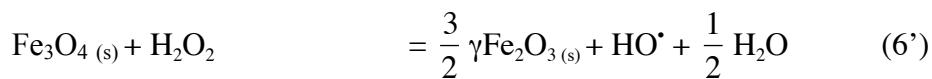
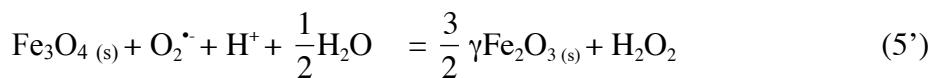
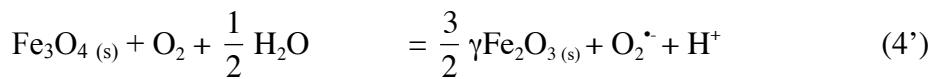


According to this pathway, the generation of HO^{\cdot} is facilitated under acidic conditions, since Eq. 5-7 consume protons. Hence, HO^{\cdot} being more oxidant than other ROS species (Fang et al., 2013; Hug and Leupin, 2003), Fenton-related degradation of organics is classically expected to be favored under acidic conditions, as observed in our experiments and in previous studies (Fang et al., 2013). Furthermore, acidic pH favors Mt dissolution (Eq. 2) and is thus expected to enhance the importance of dissolved Fe^{2+} as source of ROS in the degradation process.

Under alkaline pH conditions, $\text{O}_2^{\cdot-}$ has been proposed as being the main oxidant (Fang et al., 2013; Pham and Waite, 2008). The superoxide ion $\text{O}_2^{\cdot-}$ is capable of oxidizing a wide range of organic contaminants but remains a weaker oxidant than HO^{\cdot} , which generally explains the decrease of degradation rate with increasing pH. Besides, a number of recent studies also

suggested that ferryl species (Fe(IV)) are formed in the Fenton reaction. Although such mechanism is still a matter of debate (Keenan and Sedlak, 2008; Lee and Sedlak, 2008; Pang et al., 2011a, b), Hug and Leupin (2003) (Hug and Leupin, 2003) proposed Fe(IV) as the main oxidant of arsenite in the presence of Fe(II) and O₂ under alkaline pH, and discounted the role of O₂^{•-}.

In the heterogeneous Fenton-like process investigated in the present study, we show that magnetite induces the oxidative degradation of NAL at a fixed pH of 8.5, with a concentration of dissolved Fe²⁺ below the ICP-OES quantification limit (0.1 mg.L⁻¹). This result suggests that ROS could also be partly generated via oxidation of structural Fe²⁺ at the surface of the Mt particles, which could be written as follows:



It is noteworthy that the global proton-balance of such ROS production process involving structural magnetite-Fe²⁺ at the magnetite particle surface (Eqs. 4' to 7') would be zero. It would thus be favoured over the aqueous Fe²⁺ pathway (Eqs. 4 to 7) under alkaline conditions, and could also participate to ROS production under acidic conditions.

Finally, progressive oxidation of the magnetite particle surface into maghemite is expected to lead to passivation of the degradation reaction, due to the limitation of both the Fe²⁺ release to solution and the oxidation of structural Fe²⁺ at the particle surface. Such passivation could likely explain that the rate of the reaction decreased with time in our experiments (Figure IV.9), leading to maximum oxidation of only 40% of the initial total Fe(II) and degradation of 77% of the initial NAL after 6 × 15 min air bubbling.

Environmental Implications. The present study demonstrates that magnetite efficiently removes nalidixic acid from waters involving an adsorption and an oxidation step via a Fenton-type reaction where magnetite is used as a Fe(II) source. Fe(II) oxidation by oxygen leads to the

formation of reactive oxygen species able to degrade NAL. This study presents a promising ecological process for the removal of organic contaminants using mixed iron oxides and dissolved oxygen in a range of applications, since it is applicable without the addition of strong oxidants that may have adverse effects toward ecosystems. The formation of intermediates degradation products were identified in the desorption water which could be explained by a reaction on the surface of magnetite. Because of the lack of standard references for these intermediates, the possibility of their quantification and further oxidation by Mt were not evaluated. However, their relative surfaces compared to NAL's suggest that a large quantity of NAL was mineralized.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting information. Additional information is available on chemicals, UHPLC-MS/MS analysis conditions, nanomaterial characterization, NAL desorption efficiency and evolution over the course of experiments of NAL, nanomaterial, pH and Fe(II) concentration. This material is available free of charge via the internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Email: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by the project DIM R2DS IdF “Innovations Technologiques”: n° 2011-11 and by Région Ile-de-France for UHPLC-MS-MS analyses, TEM and XRD analyses. The authors thank the IMPMC Project group (Marc Morand, Frédéric Gélébart) for their help for the conception of the pH regulation system in the glove box and for the conception and maintenance of the anoxic XRD chamber (Frédéric Gélébart, Ludovic Delbes, Benoit Baptiste). We also thank Olivier Mathon and Manuel Munoz for their technical support during XAS measurements on the BM23 ESRF beamline (Grenoble, France).

REFERENCES

References are indicated at the end of the thesis.

SUPPORTING INFORMATION

Oxidative Removal of Nalidixic Acid by Nano-magnetite via Fe²⁺/O₂-Mediated Reactions

SANDY G. ARDO[†], SYLVIE NELIEU[‡], GEORGES ONA-NGUEMA[†], GHISLAINE DELARUE[‡],
JESSICA BREST[†], PIRONIN ELSA[†], GUILLAUME MORIN[†]

[†] Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590,
CNRS – UPMC – IRD – MNHN, 4 Place Jussieu F-75252 Paris Cedex 05, France

[‡] INRA, UR251 PESSAC, Route de Saint-Cyr F-78026 Versailles Cedex, France

To be submitted to

Environmental Science & Technology

Corresponding author: Guillaume Morin; e-mail: guillaume.morin@impmc.upmc.fr

1 - Details on experimental and analytical procedures.

Chemicals. NAL standard (purity > 99%), hydrated Fe (II) and Fe (III) chloride powders (purity >99.9%) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Methanol and acetonitrile solvents, supplied by Carlo Erba, were of analytical grade or higher.

Ultra-high-performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). The identification of NAL by-products was performed by, using a Waters Acquity UPLC system coupled to a triple-quadrupole mass spectrometer (TQD, Waters, France) via an electrospray ionization interface. Chromatographic separation was achieved on an Acquity UPLC BEH C₁₈ column (100 × 2.1 mm i.d., 1.7 µm, Waters), with an acetonitrile/water (both containing 0.1% formic acid) gradient from 10/90 to 90/10 v/v in 10 min. The injection volume was 10 µL. The electrospray source operated in positive and negative modes with the following settings: capillary 3 kV, extractor 2 V, cone voltage 15 to 25 V, source and desolvation gas temperature 120 °C and 300 °C respectively, flow of desolvation gas and cone gas (nitrogen) 800 L h⁻¹ and 20 L h⁻¹, respectively. Analyses in MS/MS were performed in daughter mode using argon for collision induced dissociation (3.4 mbar in collision cell). Data acquisition and processing were performed using Mass Lynx v 4.1 software. Prior to injection, samples (acidified pH ~ 3) were concentrated through solid phase extraction (SPE) on Oasis HLB 120 mg cartridges (Waters). Each SPE cartridge was conditioned using 5 mL methanol and 5 mL water. Then ~20 mL aliquot of the sample or 60 mL of the desorption water were percolated. The sorbent was washed with 1 mL of water, dried under vacuum and then eluted with 2 mL of methanol with recoveries higher than 90% according to HPLC-UV analysis.

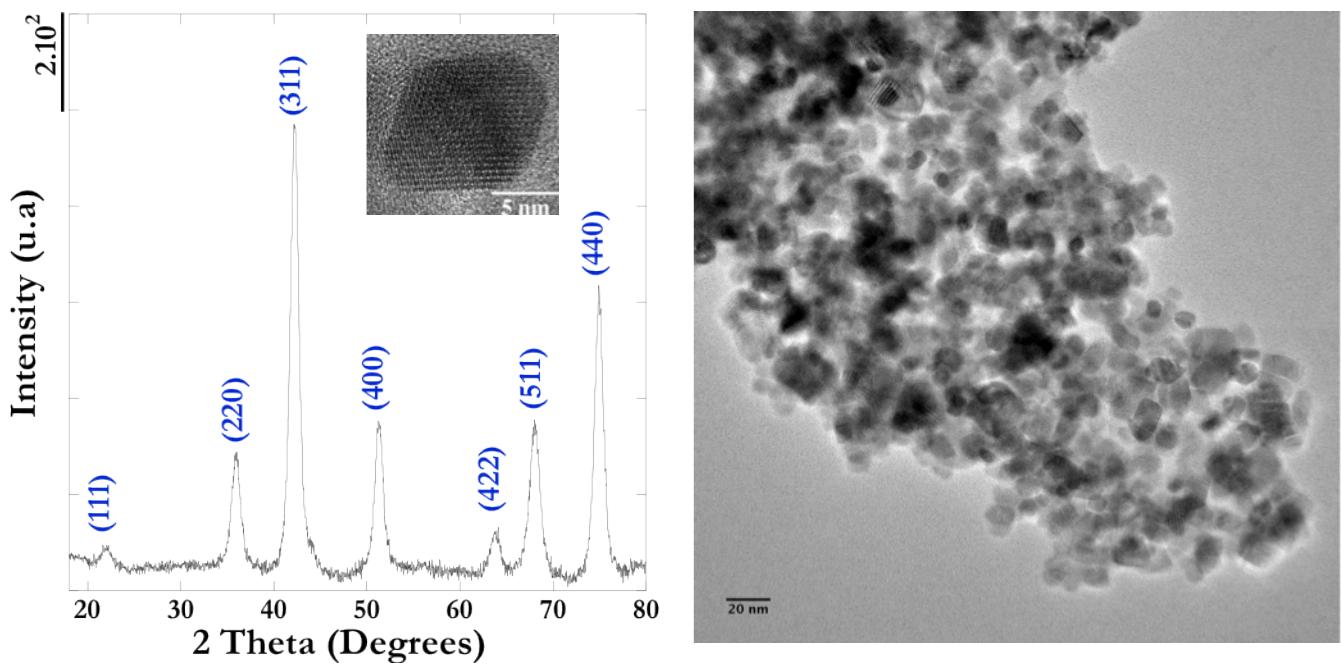


Figure SI-1: XRD pattern and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) images of synthetic nanomagnetite used for NAL degradation in the present study. HRTEM images were obtained on a JEOL 2100F microscope (IMPMC, Paris) operating at 150 kV, equipped with a field emission gun, a high-resolution (UHR) pole piece. For these observations, a nanomagnetite suspension was ultrasonicated and few tens of microliter were quickly dispersed on an amorphous carbon-coated grid and loaded into the analysis holder of the microscope.

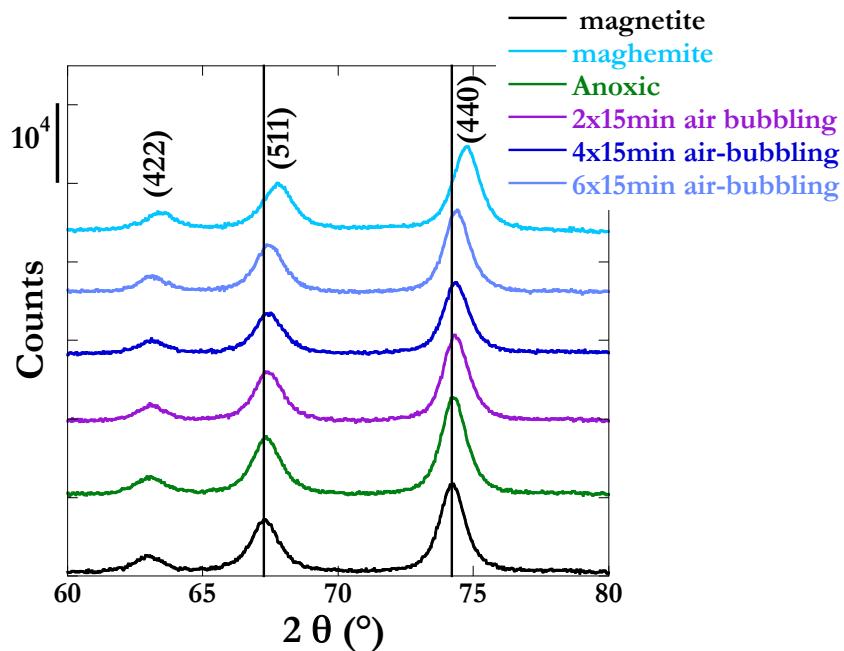


Figure SI-2 : Detailed high angle region of the powder XRD patterns obtained from the solid samples after reaction of nanoMt with NAL under oxic and anoxic conditions in the variable pH experiment. Data are compared with pure nanoMt (bottom, black line) and pure nanoMh (top, light blue), which indicates progressive oxidation of the nanoMt during the oxic experiment, as confirmed by XAS and colorimetric analyses (Figure IV.10).

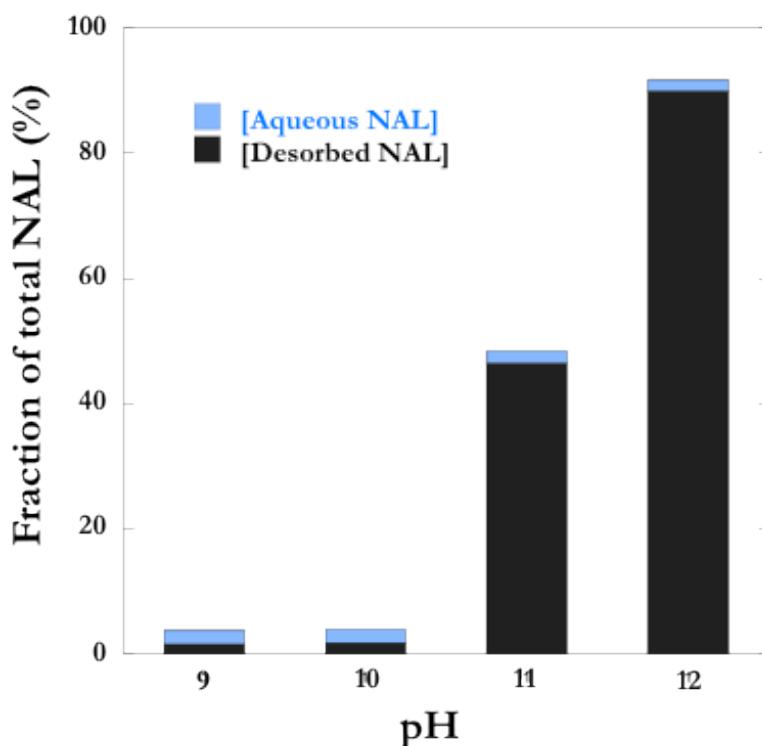


Figure SI-3 : Results of preliminary NAL desorption tests.

Sorbed NAL samples were obtained by mixing NAL at a concentration of 2.9 mg.L^{-1} with 0.5 g of nanoMt under anoxic conditions during 2 days, which yielded almost total NAL adsorption. The centrifuged nanoMt samples were then treated with $3 \times 20 \text{ mL}$ of various alkaline solutions as desorbing agents. These desorbing solutions were prepared by adjusting the pH of O_2 -free water at various pH values ranging from 9 to 12 with NaOH. NAL desorption efficiency was then determined by HPLC-UV analysis and calculation of recovered quantities in front of engaged ones. Blue: NAL aqueous percentage. Black: NAL sorbed percentage measured in the desorbing water.

The figure shows that O_2 -free water at pH 12 is the more efficient desorption agent comparing to water at pH 9, 10 and 11 with more than 90% total recovery.

Table SI-1 : Percentage of residual NAL, pH values and Fe(II) ratio over the course of the variable pH experiments. Data are reported for the experiments conducted in presence or absence of nanomagnetite under oxic and anoxic conditions. Oxic samples were exposed to 2×15 min of $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ air bubbling per day, separated by 3 hours within a day. This treatment was applied for 3 consecutive days from day 3 to day 5. Anoxic samples were preserved under anoxic conditions for the same period.

Samples	Residual NAL ^a (%)			pH ^b	Total Fe(II)/Fe(II) ₀ ^c
	Dissolved	Desorbed	Total		
Anoxic 0 days +Mt	1 ± 1	89 ± 2	90 ± 2	6.8 ± 0.2	N/D
Anoxic 3 days +Mt	1 ± 1	88 ± 3	89 ± 3	6.9 ± 0.2	N/D
Anoxic 4 days +Mt	1 ± 1	83 ± 2	84 ± 2	7.0 ± 0.2	N/D
Anoxic 5 days +Mt	1 ± 1	79 ± 8	80 ± 8	7.0 ± 0.2	N/D
Anoxic 6 days +Mt	1 ± 1	92 ± 6	93 ± 6	6.8 ± 0.2	N/D
Anoxic 0 days +Mt	1 ± 1	93 ± 2	94 ± 2	7.0 ± 0.2	1
Anoxic 3 days +Mt	1 ± 1	95 ± 2	96 ± 2	7.1 ± 0.2	0.98 ± 0.03
Oxic 4 days +Mt	2 ± 1	34 ± 6	36 ± 6	4.0 ± 0.2	0.76 ± 0.08
Oxic 5 days +Mt	2 ± 1	33 ± 11	35 ± 11	4.0 ± 0.2	0.57 ± 0.03
Oxic 6 days +Mt	2 ± 1	21 ± 6	23 ± 6	4.0 ± 0.2	0.61 ± 0.09
Anoxic 0 days w/o Mt	100	-	100	6.8 ± 0.2	-
Anoxic 3 days w/o Mt	98 ± 3	-	98 ± 3	6.7 ± 0.2	-
Anoxic 4 days w/o Mt	96 ± 3	-	96 ± 3	6.8 ± 0.2	-
Anoxic 5 days w/o Mt	97 ± 4	-	97 ± 4	6.6 ± 0.2	-
Anoxic 6 days w/o Mt	98 ± 2	-	98 ± 2	6.8 ± 0.2	-
Anoxic 0 days w/o Mt	100	-	100	6.8 ± 0.2	-
Anoxic 3 days w/o Mt	97 ± 2	-	97 ± 2	6.5 ± 0.2	-
Oxic 4 days w/o Mt	97 ± 1	-	97 ± 1	6.4 ± 0.2	-
Oxic 5 days w/o Mt	97 ± 2	-	97 ± 2	6.4 ± 0.2	-
Oxic 6 days w/o Mt	97 ± 6	-	97 ± 6	6.4 ± 0.2	-

^a Residual NAL determined from the evolution of aqueous and adsorbed concentrations of NAL relative to NAL initial concentration. Sorbed NAL was recovered from the centrifuged solid samples by using $3 \times 20 \text{ mL}$ of O₂-free milli-Q water adjusted at pH 12 as desorbing agent.

^b pH measured before centrifugation and desorption step.

^c Ratio of the total Fe(II) concentration over the initial total Fe(II) concentration (Fe(II)₀) both determined by colorimetric measures after total dissolution of the solid phases in 5M HCl.

Errors correspond to standard deviation calculated from 3 independent experiments.

N/D: not determined,

- : samples without nanoMt.

Table SI-2 : Percentage of residual NAL and pH values over the course of the variable pH experiments performed in the presence of ethanol. Data are reported for the experiments conducted in presence or absence of nanomagnetite under oxic and anoxic conditions. Oxic samples were exposed to 2×15 min of $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ air bubbling per day, separated by 3 hours within a day. This treatment was applied for 3 consecutive days from day 3 to day 5. Anoxic samples were preserved under anoxic conditions for the same period.

Samples with EtOH	Residual NAL ^a (%)			pH ^b
	Dissolved	Desorbed	Total	
Anoxic 0 days +Mt	2 ± 1	84 ± 2	86 ± 2	6.8 ± 0.2
Anoxic 3 days +Mt	2 ± 1	79 ± 2	81 ± 2	7.0 ± 0.2
Anoxic 4 days +Mt	3 ± 1	94 ± 1	97 ± 1	7.0 ± 0.2
Anoxic 5 days +Mt	2 ± 1	80 ± 4	82 ± 4	7.0 ± 0.2
Anoxic 6 days +Mt	2 ± 1	91 ± 3	93 ± 3	6.8 ± 0.2
Anoxic 0 days +Mt	2 ± 1	86 ± 2	88 ± 2	7.0 ± 0.2
Anoxic 3 days +Mt	2 ± 1	N/D	N/D	7.0 ± 0.2
Oxic 4 days +Mt	2 ± 1	68 ± 1	70 ± 1	4.0 ± 0.2
Oxic 5 days +Mt	3 ± 1	61 ± 4	64 ± 4	4.0 ± 0.2
Oxic 6 days +Mt	2 ± 1	56 ± 3	58 ± 3	3.9 ± 0.2
Anoxic 0 days w/o Mt	100	-	100	6.8 ± 0.2
Anoxic 3 days w/o Mt	98 ± 3	-	99 ± 1	6.7 ± 0.2
Anoxic 4 days w/o Mt	96 ± 3	-	99 ± 1	6.8 ± 0.2
Anoxic 5 days w/o Mt	97 ± 4	-	97 ± 2	6.5 ± 0.2
Anoxic 6 days w/o Mt	98 ± 2	-	97 ± 1	6.5 ± 0.2
Anoxic 0 days w/o Mt	100	-	100	6.7 ± 0.2
Anoxic 3 days w/o Mt	97 ± 2	-	98 ± 2	6.9 ± 0.2
Oxic 4 days w/o Mt	97 ± 1	-	99 ± 1	6.5 ± 0.2
Oxic 5 days w/o Mt	97 ± 2	-	97 ± 1	6.5 ± 0.2
Oxic 6 days w/o Mt	97 ± 6	-	97 ± 3	6.7 ± 0.2

^a Residual NAL determined from the evolution of aqueous and adsorbed concentrations of NAL relative to NAL initial concentration Sorbed NAL was recovered from the centrifuged solid samples by using 3×20 mL of O_2 -free milli-Q water adjusted at pH 12 as desorbing agent.

^b pH measured before centrifugation and desorption step.

Errors correspond to standard deviation calculated from 2 independent experiments.

N/D: not determined,

- : samples without nanoMt.

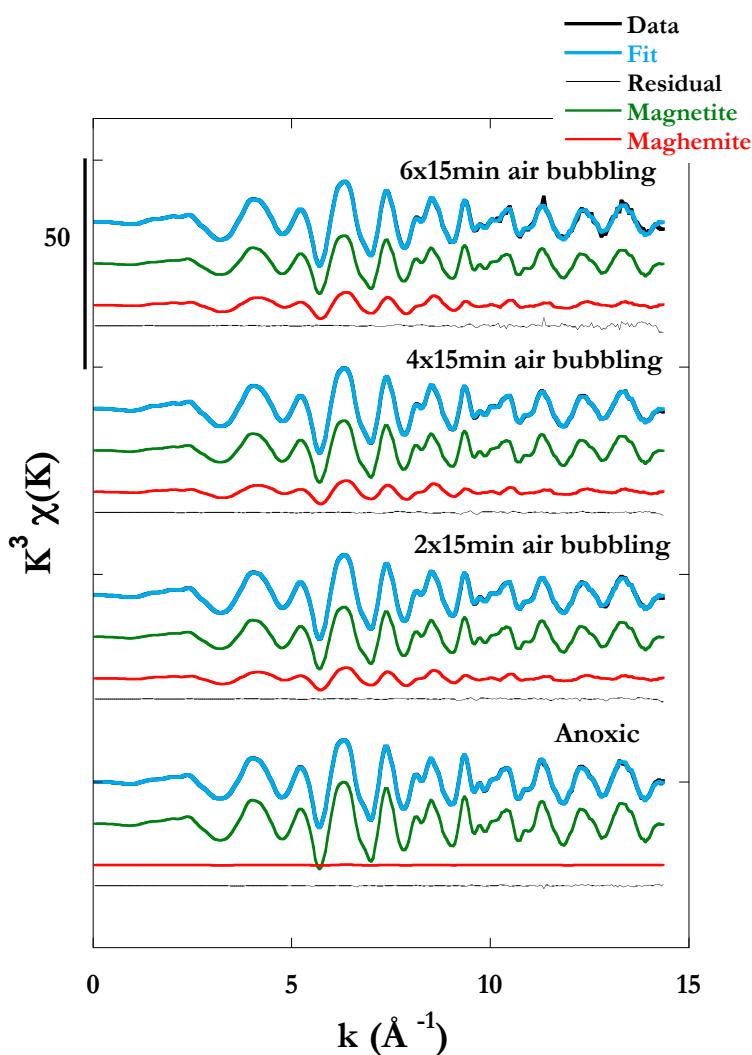


Figure SI-4 : Linear Combination fit of unfiltered k^3 -weighted EXAFS data for the solid samples collected over the course of the variable pH experiment. Experimental and fit curves are displayed as black and blue lines respectively. Spectra of the fitted components, magnetite and maghemite, weighted by their fitting proportions are displayed in green and red lines, respectively. Fitting results are reported in Table SI-3.

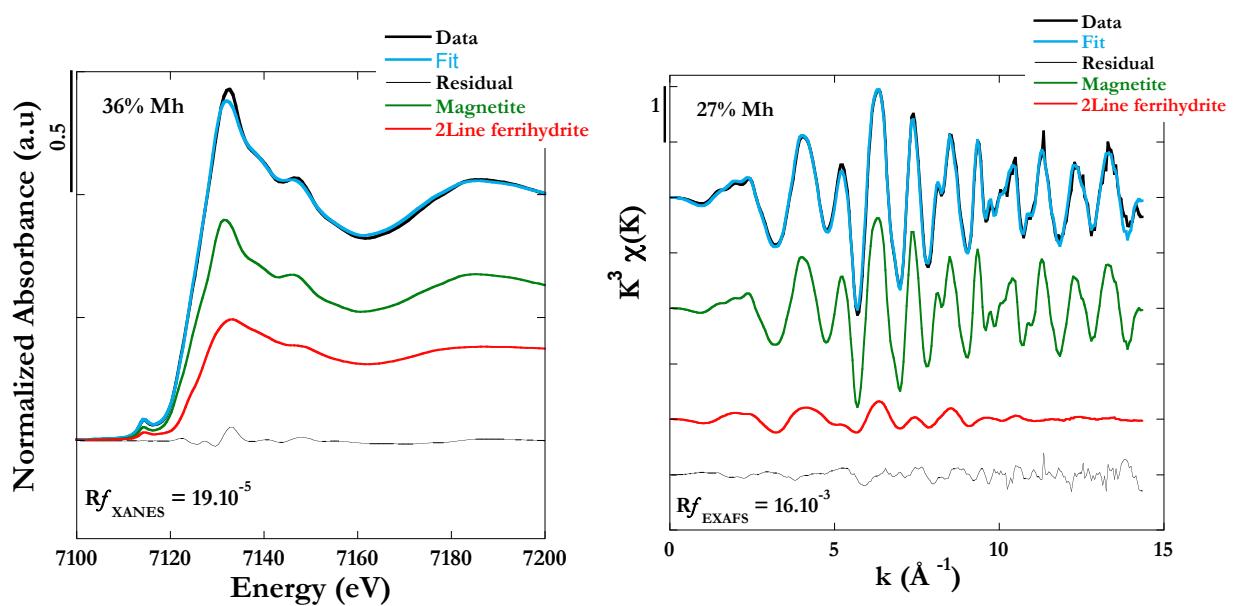


Figure SI-5 : Alternative results of XANES and EXAFS linear combination fit for the 6×15 min air bubbled sample, using 2Line ferrihydrite (Fh2L) as ferric iron fitting component, in addition to the nanoMt component. The spectrum of Fh2L was taken from Maillot et al. (2011). The fit quality is poorer when using Fh2L instead of nanoMh as ferric iron component (Figures IV.10 and SI-4 ; Table SI-3). Indeed, R_f values reported in the present Figure are three times higher than those obtained with nanoMh as ferric component (Table SI-3).

Table SI-3. Results of the linear combination fit of XANES and EXAFS data at the Fe K-edge in the solid samples collected over the course of the variable pH experiment. Proportions of the nanoMt and nanoMh fitting components are reported as percentage of the total iron content of the sample. The reported accuracy on these values corresponds to the observed deviations between XANES and EXAFS fitting results. Fit quality was estimated using a classical *R*-factor of the following form: $Rf = \sum [y_{exp} - y_{calc}]^2 / \sum y_{exp}^2$ where y = normalized absorbance or $k^3\chi(k)$ for XANES and EXAFS data respectively.

Samples	Anoxic (6 days)	2 × 15 min air bubbling (4 days)	4 × 15 min air bubbling (5 days)	6 × 15 min air bubbling (6 days)	6 × 15 min air bubbling with ethanol (6 days)
Magnetite	98 ± 2	69 ± 2	68 ± 3	65 ± 3	66 ± 4
Maghemite	2 ± 2	32 ± 1	34 ± 1	37 ± 1	39 ± 2
Sum of components	100 ± 2	101 ± 2	102 ± 3	102 ± 3	101 ± 3
Rf_{XANES}	$0.4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$
Rf_{EXAFS}	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$

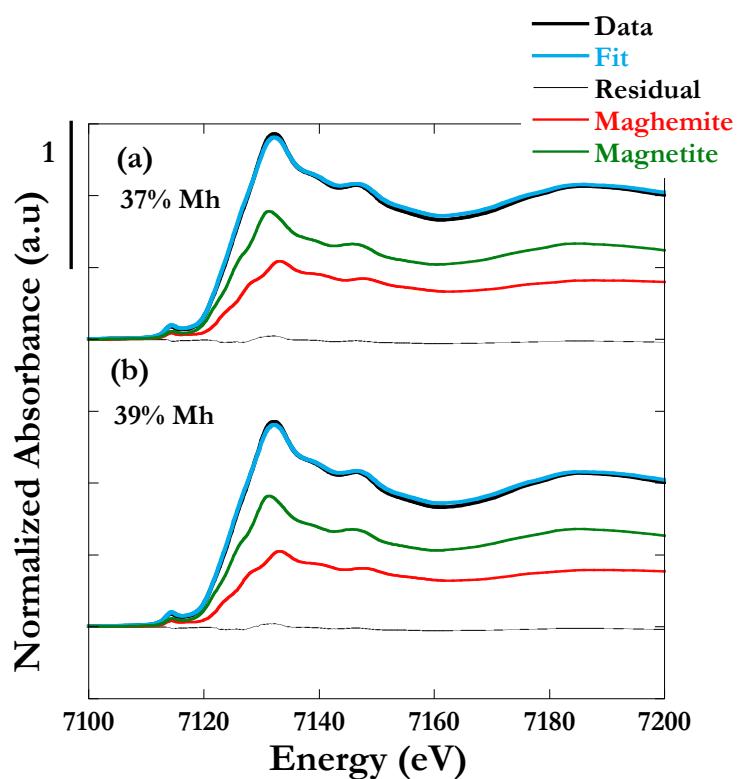


Figure SI-6 : Fe K-edge XANES linear combination fit for nanomagnetite samples after reaction with NAL after 6 days under oxic conditions, a) without ethanol b) with ethanol. Data are least-squares fit using linear combinations of nanoMt and nanoMh model compounds spectra, the proportions of which are reported in Table SI-3.

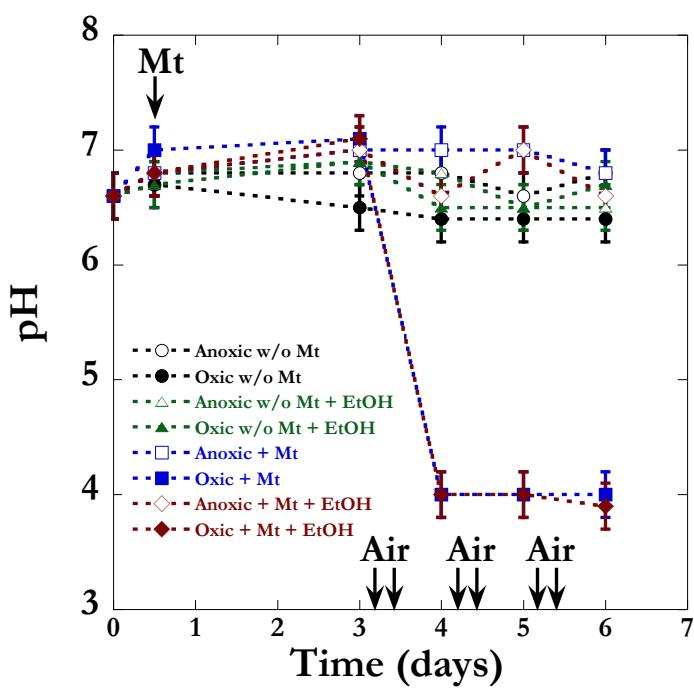


Figure SI-7 : Evolution of pH values initially 6.5 ± 0.2 as a function of air bubbling within the experiences conducted at variable pH before desorption.

Initial conditions: $[NAL]=2.9 \text{ mg.L}^{-1}$, $[nanoMt]=15.6 \text{ g.L}^{-1}$, $I=0.01M$. In experiments involving HO^{\bullet} scavenging by ethanol (+EtOH in the graph), a 10% volume was initially added.

Table SI-4 : Percentages of residual NAL and Fe(II) evolution as a function of pH values over the course of the pH stable experiments. Data are reported for the experiments conducted in presence of nanomagnetite under oxic and anoxic conditions. Oxic samples were exposed to 2×15 min of $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ air bubbling, with an interval of 3 hours. Anoxic samples were preserved under anoxic conditions for the same period.

Samples	Residual NAL (%) ^a			Dissolved Fe(II) (mg.L ⁻¹) ^b	Total ^c (%)
	Dissolved	Desorbed	Total		
pH 4.5					
Anoxic	16 ± 3	75 ± 5	91 ± 5	110.3	96
Oxic	2 ± 1	40 ± 12	42 ± 13	0.14	72
pH 6.5					
Anoxic	2 ± 2	82 ± 6	84 ± 5	10.3	102
Oxic	3 ± 2	61 ± 5	64 ± 6	0.18	61
pH 8.5					
Anoxic	5 ± 2	91 ± 5	94 ± 5	< LOQ ^d	100
Oxic	1 ± 2	64 ± 5	65 ± 5	< LOQ ^d	63

^aResidual NAL determined from the evolution of aqueous and adsorbed concentrations of NAL relative to NAL initial concentration. At day 4, sorbed NAL was recovered by using O₂-free milli-Q water adjusted at pH 12 as desorbing agent. Errors correspond to standard deviation calculated from 2 independent experiments for pH 4.5 and 6.5. Same deviation values were applied to experience at pH 8.5.

^bDissolved iron concentration determined by ICP measurements.

^c Ratio of the total Fe(II) concentration over the initial total Fe(II) concentration (Fe(II)₀) from colorimetric measurement after total dissolution of the solid phases in 5 M HCl. Errors corresponding to iron concentrations are around 10%.

^dLOQ : limit of quantification, 0.1 mg.L⁻¹

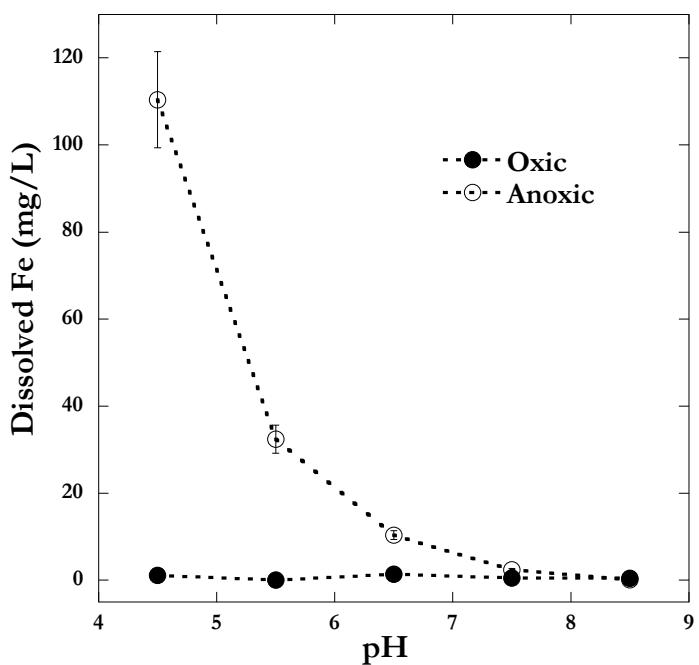


Figure SI-8. Evolution of dissolved Fe(II) concentration obtained by colorimetric measures as a function of pH values under anoxic and oxic conditions (2×15 min air bubbling).
Initial conditions: $[NAL]=2.9 \text{ g.L}^{-1}$, $[nanoMt]=15.6 \text{ g.L}^{-1}$, $I=0.01M$.

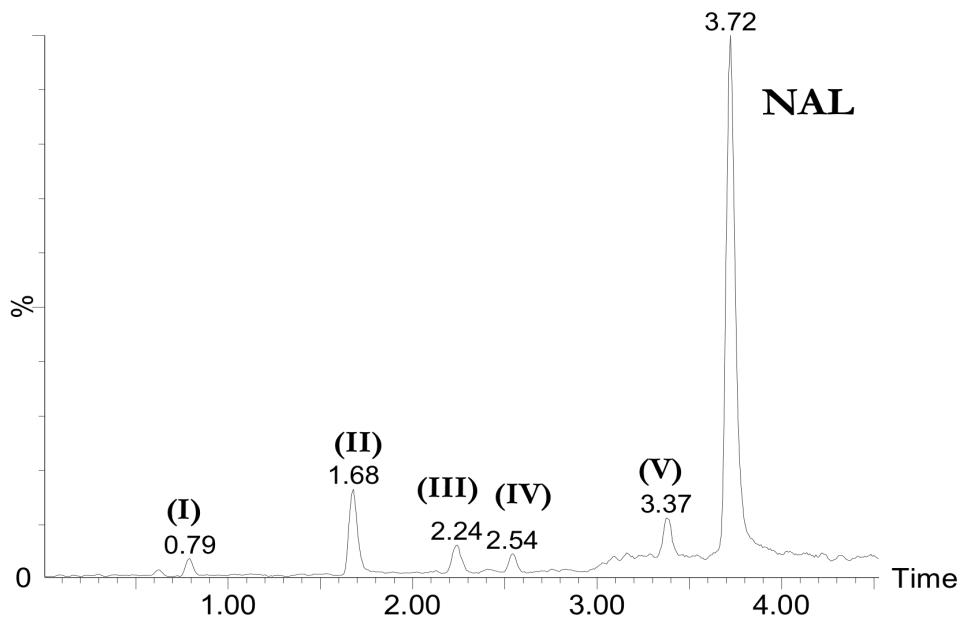


Figure SI-9. UHPLC/MS chromatogram under positive electrospray ionization mode obtained after magnetite – catalyzed reaction in the presence of dissolved oxygen (at day 6, i.e 6×15 min of 25 mL.min^{-1} air bubbling in variable pH experiment), desorption using O_2 -free milli-Q water adjusted at pH 12 and concentration by solid phase extraction on Oasis HLB support.

IV.3. Résultats complémentaires

IV.3.1. Suivi de la dégradation

Etablir une cinétique de dégradation de l'acide nalidixique est délicat, car il convient de considérer à la fois le NAL résiduel sous forme dissoute et adsorbée, et de déterminer si le temps de réaction doit ou non prendre en compte le temps de manipulation des échantillons. Nous avons vu précédemment que l'adsorption de NAL était très efficace sur la nano-Mt ($> 98\%$ d'adsorption en présence de 500 mg de Mt - Figure IV.2). En effet, le NAL résiduel sous forme dissoute est très négligeable : il représente moins de 2 % de la concentration initiale. Cette fraction a néanmoins été systématiquement prise en compte. Pour le temps de réaction, nous avons pris en compte le temps entre la fin du bullage et l'apport de méthanol, qui sert pour arrêter la réaction, et non jusqu'à la séparation solution/phase solide en fin de centrifugation (ce qui ajouterait réellement 30 minutes aux temps apparents présentés dans la figure IV.4).

La courbe de dégradation de NAL présentée en rouge sur la figure IV.14 a été établie après un seul bullage de 15 min, sur 4 flacons indépendants aussitôt après la fin du bullage (~ 5 minutes), et après un délai de 1, 4 et 24 heures, en considérant la quantité de NAL résiduelle dosée par rapport à la quantité initiale.

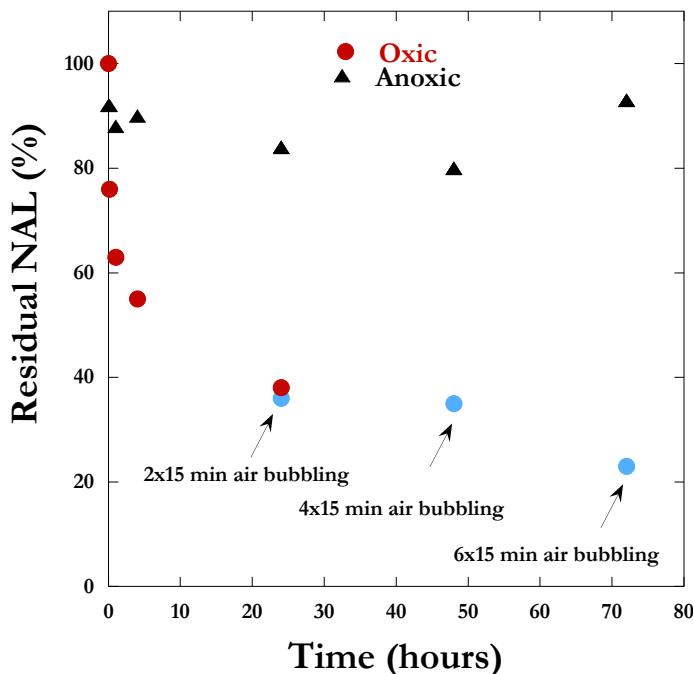


Figure IV.14 : Suivi de dégradation de l'acide nalidixique en présence de magnétite après 1 x 15 min de bullage d'air. $[NAL]_0 = 2,9 \text{ g.L}^{-1}$, $V = 32 \text{ mL}$, $pH_0 = 6,5$; $[NanoMt]_0 = 15,6 \text{ g.L}^{-1}$, pH non maintenu constant.

En conditions anoxiques aucune dégradation significative n'est observée, et les taux de récupération varient de 80 à 95 %. En conditions oxiques, la réaction de Fenton hétérogène n'est pas instantanée puisque 76% du NAL résiduel est récupéré 5 minutes après la fin des 15 minutes de bullage c-à-d 20 minutes après le début d'apport d' O_2 . La réaction se poursuit après l'arrêt du bullage, pour atteindre 38% de NAL résiduel après 24 heures. Allonger le temps de bullage à 30 minutes au lieu de 15 minutes n'a pas amélioré la dégradation après 24 heures. Ce niveau d'environ 60% de dégradation ne diminue plus beaucoup après plusieurs bullages (en bleu sur la figure IV.14), ceci suggère une passivation de la réaction due à l'oxydation en maghémite de la surface de la magnétite.

IV.3.2. Effet de la quantité de magnétite

Des expériences de dégradation d'une quantité fixe de NAL (à 2.9 mg.L^{-1} , soit 93 μg) ont été réalisées avec une quantité de magnétite variant entre $0,8$ et $15,6 \text{ g.L}^{-1}$ (i.e. $2,5$ à 500 mg de Mt dans 32 mL à un pH initiale de $6,5$ sans fixer le pH pendant l'incubation. Des témoins sans Mt ont aussi été réalisés. La figure IV.15 montre la dégradation de NAL en fonction de la quantité de magnétite, après 2×15 min de bullage et arrêt de la réaction 24 heures après le premier bullage. Un taux de dégradation d'environ 60% est atteint pour 2 g.L^{-1} (64 mg) de magnétite ; ce taux évolue peu pour des quantités supérieures. L'inflexion de la courbe obtenue est cohérente avec les performances d'adsorption (Figure IV.2). Le NAL est presque complètement adsorbé par cette quantité de Mt.

Dans ces expériences, le pH diminue fortement en conditions oxiques, d'environ $6,5 \pm 0,2$ jusqu'à environ $5,6$ et 4 respectivement avec 64 mg et 500 mg de Mt (Figure IV.16).

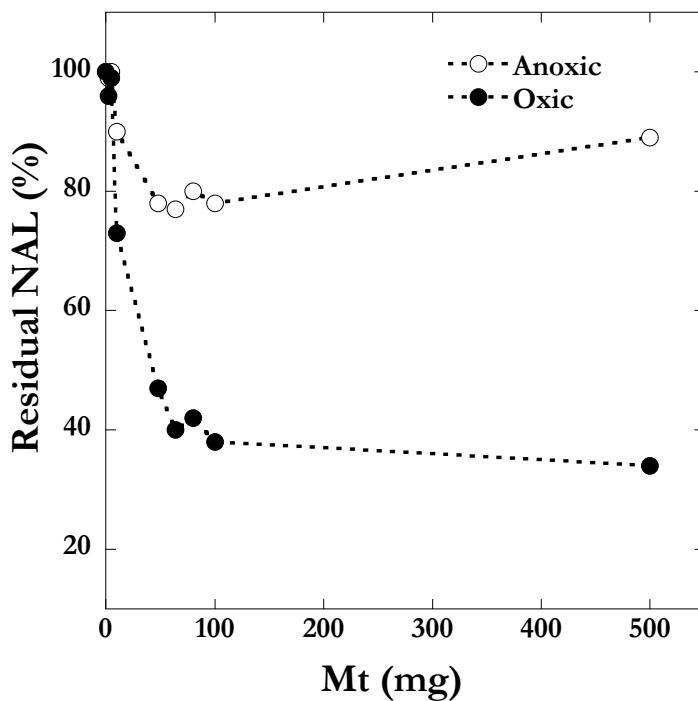


Figure IV.15 : Dégradation de l'acide nalidixique en fonction de la quantité de magnétite après 2 x 15 min de bullage d'air.

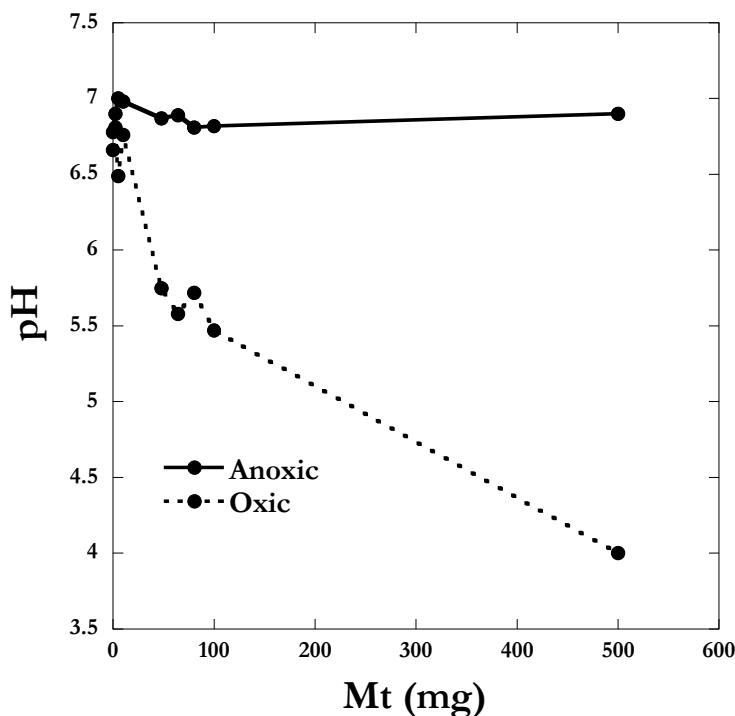
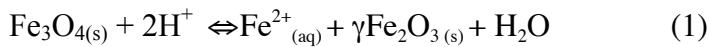
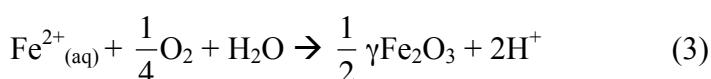
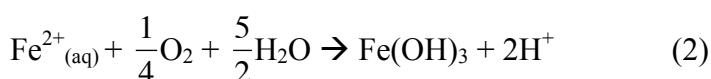


Figure IV.16 : Evolution du pH mesuré avant l'étape de désorption en fonction de la quantité de nano-magnétite sous conditions anoxiques et oxiques suite à 2x15 min de bullage d'air.

Cette acidification est très probablement due à l'oxydation du Fe(II) dissous par l'oxygène. En effet, en amont de la réaction et donc au moment de sa mise en place, la magnétite est susceptible de se dissoudre dans l'eau en libérant d'ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ suivant la réaction 1.



En présence d'oxygène, les ions Fe^{2+} s'oxydent et se précipitent, par exemple, sous forme d'hydroxyde ferrique (Eq. 2) ou de maghémite (Eq. 3). Les données XANES et EXAFS reportées dans le paragraphe IV.2.3, montrent qu'il s'agit essentiellement d'une composante de structure maghemite qui précipite probablement à la surface de la magnétite. Ces réactions libèrent des protons dans la suspension, ce qui aurait pour conséquence de diminuer le pH du milieu réactionnel.



Cette explication est renforcée par le dosage du Fe(II) dissous présenté dans la figure IV.17.

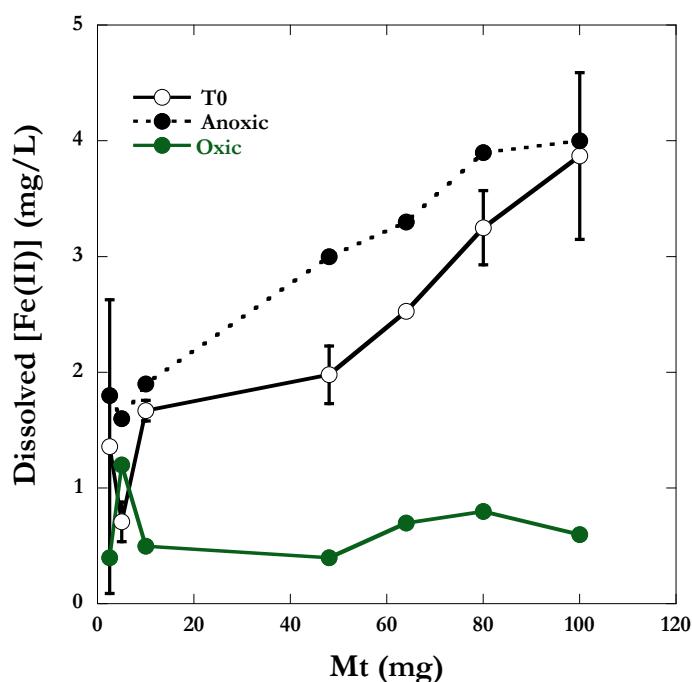


Figure IV.17 : Evolution de la concentration en Fe(II) dissous à T_0 et avant l'étape de désorption sous conditions anoxiques et oxiques (2x15 min de bullage d'air) en fonction de la quantité de nano-magnétite.

En effet, à T_0 (après ajout de la magnétite) des faibles concentrations de Fe(II) dissous sont déjà présentes dans la solution, à un niveau équivalent à celui observé quand l'anoxie est maintenue. Par contre, après oxygénation presque tout le Fe(II) dissous est oxydé et sa concentration en solution est alors plus faible. Les mesures de Fe(II) total, dissous et structuré, (Figure IV.18- courbes bleues) montrent une oxydation d'environ 75% du Fe(II) total, dissous et structuré suite à l'oxygénation (courbe verte pleine).

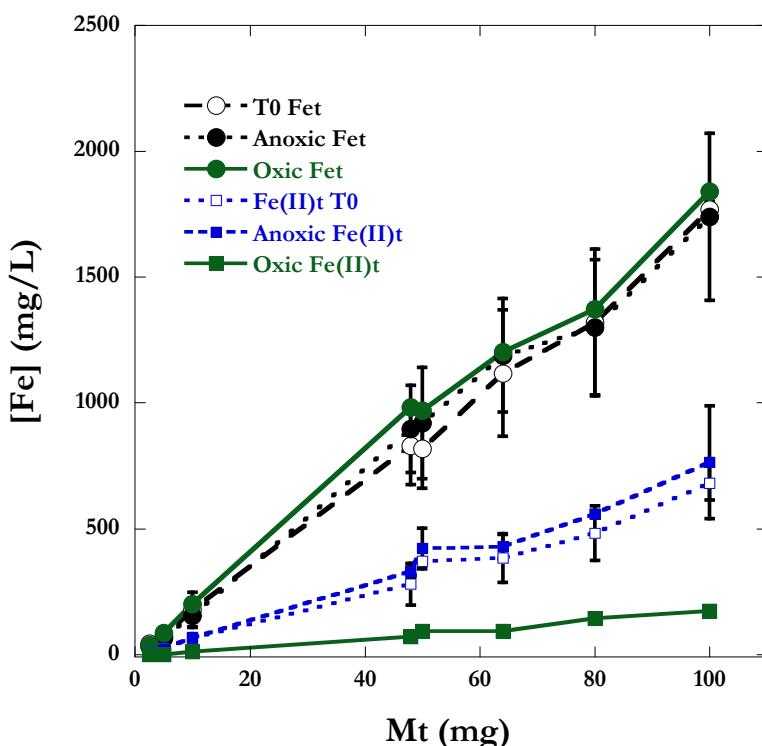


Figure IV.18 : Evolution de la concentration du fer total et du Fe(II) total à T_0 (courbe pointillée, symbole vide) et avant l'étape de désorption sous conditions anoxiques (courbe pointillée, symbole plein) et oxiques (courbe continue, symbole plein) en fonction de la quantité de nano-magnétite suite à 2x15 min de bullage d'air.

En conclusion, bien que le temps de la réaction soit lent, les résultats présentés dans cette partie montrent l'efficacité de la magnétite à catalyser la réaction de Fenton hétérogène en présence de l'oxygène dissous à des concentrations de $Mt < 2 \text{ g.L}^{-1}$, i.e. masse de $Mt < 64 \text{ mg}$. La réaction est progressive à la suite de l'introduction d'oxygène, ce qui montre une cinétique relativement lente. L'oxygène ne semble pas être le facteur limitant de la réaction, mais *a priori*, l'oxydation et la passivation de la surface de la magnétite. On rappelle que la concentrations d'antibiotique

utilisée dans ce travail est très élevée ($2,9 \text{ mg.L}^{-1}$) par rapport aux concentrations trouvées dans les milieux naturels contaminés (voir paragraphe I.1.1.3).

IV.3.3. Suivi des sous-produits issus de l'acide nalidixique en conditions Mt/O_2

Nous avons vu précédemment (en partie IV.2.3) que cinq produits majeurs issus de la dégradation de l'acide nalidixique avaient été identifiés par LC-MS/MS et que des voies de dégradation avaient été proposées. Ce sont : un composé de N-dééthylation ($[\text{MH}]^+ 205$, **III**, Rt 2,2 min), deux isomères de position hydroxylés ($[\text{MH}]^+ 249$, **IV** à Rt 2,5 min et **V** à Rt 3,3 min) et des produits résultant de l'ouverture du cycle pyridone, soit exclusivement à partir de NAL ($[\text{MH}]^+ 211$, **II**, Rt 1,6 min) *via* des intermédiaires dont un n'a été suspecté qu'à l'état de traces, soit issu de l'évolution de NAL *via* **II** ou de **IV** ($[\text{MH}]^+ 209$, **I**, Rt 0,8 min). Contrairement au NAL, ces différents sous-produits n'ont pas pu être quantifiés faute de standard. Leur évolution relative a cependant été évaluée, sur la base de la surface du pic chromatographique obtenu en UHPLC-MS pour l'ion $[\text{MH}]^+$ (Figure IV.19) après désorption de la magnétite. On constate sur la figure IV.19a que l'ensemble des courbes d'évolution des sous-produits semblent passer par un maximum avant de diminuer, sauf celle du composé **I** ($m/z 209$). Même si cette tendance est à considérer avec précaution puisqu'elle est issue d'une seule expérience et visible pour le dernier point seulement (sauf pour **IV**), elle conforte le schéma de dégradation proposé. En effet, l'accumulation progressive de **I** est cohérente avec le fait qu'il soit issu de **II** et/ou de **IV** ($m/z 211$ et/ou $m/z 249$ à 2,5 min), qui s'accumulent plus rapidement. La littérature sur la dégradation de NAL par différents AOPs indique que ces intermédiaires réactionnels peuvent se dégrader, jusqu'à aboutir à leur minéralisation (Fan et al., 2013; Sirtori et al., 2011). Par ailleurs en présence d'éthanol (figure IV.19b), on remarque que l'accumulation des sous-produits est moins importante. Cela s'explique, au moins partiellement, par un moindre degré d'avancement de la réaction dû au piégeage des radicaux hydroxyles par l'éthanol.

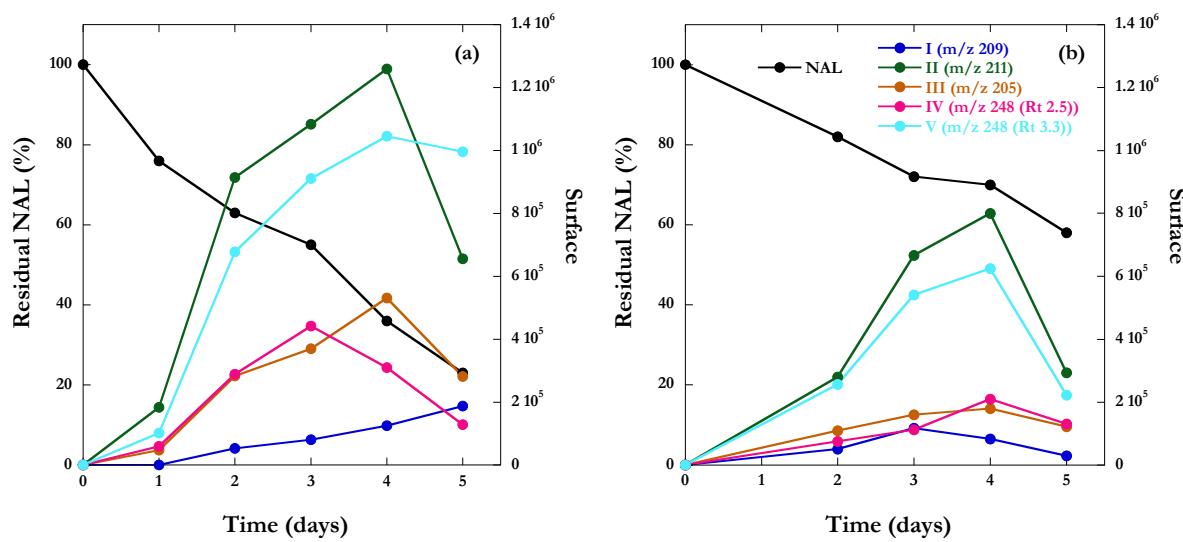


Figure IV.19 : Evolution des sous-produits de NAL lors de la réaction a) sans éthanol b) en présence d'éthanol.

Pour simplifier le graphe l'axe des abscisses représente : 0 : T_0 sans bullage, 1 : 5 min après 1x15 min bullage, 2 : 1 h après 1x15 min bullage, 3 : 4 h après 1x15 min bullage, 4 : 2x15 min bullage et 5 : 6x15 min bullage. $[NAL]_0 = 2,9 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 32 \text{ mL}$, $pH_0 = 6,5 \pm 0,2$.

IV.3.4. Dégradation de l'acide nalidixique par réaction de Fenton classique

Afin de comparer les sous-produits formés et pour disposer d'échantillons plus concentrés en sous-produits, nous avons eu recourt à la réaction de Fenton classique.

L'oxydation par le procédé Fenton a été réalisée dans un bêcher sous agitation magnétique à l'abri de la lumière, à un pH acide entre 2,8 et 3 (pH optimum pour la réaction Fenton, obtenu par de l'acide perchlorique) dans un volume total de 100 mL en présence de 10 μM de NAL avec deux ratios de Fe(II) et d' H_2O_2 . Le suivi a été réalisé par 9 prélèvements de 1 mL entre 1 et 30 min, dans des flacons où avaient été placés 250 μL de méthanol pour arrêter la réaction. Ces prélèvements étaient filtrés sur filtres seringues Millex PTFE (0,45 μm , 4 mm, Millipore) avant analyse par HPLC-UV. Pour les identifications structurales, après avoir arrêté la réaction au temps désiré, la solution a été filtrée sous vide sur filtre HVLP (0,45 μm , 47 mm, Millipore) et extraite par SPE (sur Oasis HLB, comme les solutions de désorption). Les extraits ont été analysés par UHPLC-MS/MS en mode descendant.

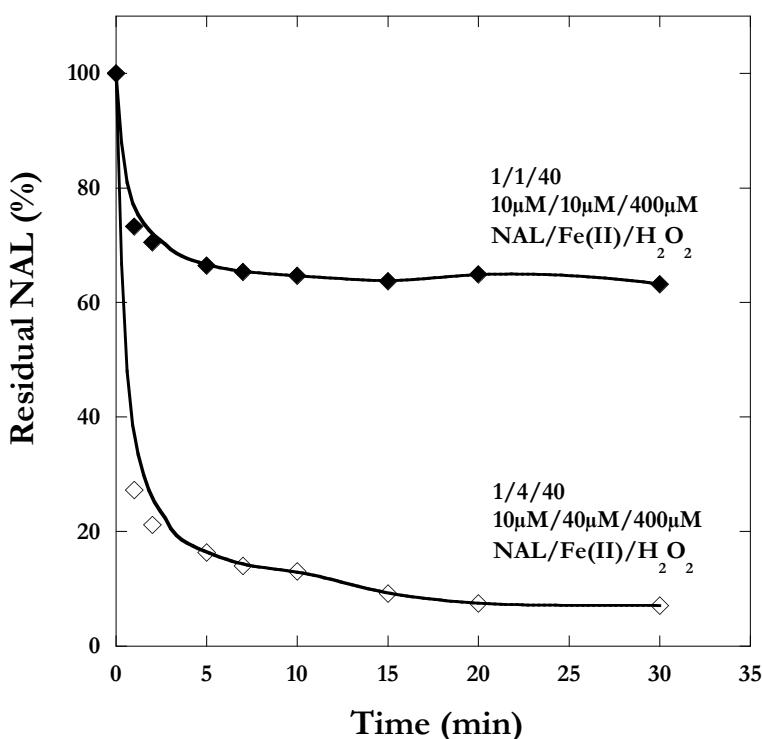


Figure IV.20 : Cinétique de dégradation de l'acide nalidixique par le réactif de Fenton avec différentes concentrations de Fe(II).

Le suivi de la dégradation de NAL par le réactif de Fenton est présenté sur la figure IV.20. La concentration de NAL diminue rapidement au cours des premières minutes, puis se stabilise. Ce type d'évolution a déjà été observé pour d'autres polluants, et s'explique par une consommation rapide mais complète du Fe(II) (Ayoub et al., 2011). Lors de la seconde phase, la production de HO₂° par le Fe(III) et le H₂O₂ résiduel (réaction qui régénère le Fe(II)) est lente et ne permet qu'une dégradation très progressive ($k \approx 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ contre $70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la réaction initiale). De même, c'est la consommation rapide du Fe(II) qui permet d'expliquer la différence de taux de dégradation de NAL entre les deux conditions utilisées : il est plus rapidement épuisé avec le rapport molaire 1/1/40 que 1/4/40 en NAL/Fe(II)/H₂O₂. Avec le rapport molaire 1/4/40, environ 94% de NAL a été dégradé et peu de produits de dégradation ont pu être analysés. Par contre, la réaction en condition 1/1/40 n'a abouti qu'à 35% de dégradation de NAL et ses sous-produits ont été étudiés par UHPLC-MS(/MS) dans les mêmes conditions que ceux issus de réaction avec Mt et O₂.

Seuls trois des sous-produits précédents ont été observés (Figure IV.21) : le N-dééthylé **III**, l'hydroxylé sur l'éthyle **V** et le composé obtenu après ouverture de cycle **II**. De plus, trois autres composés ont été observés, qui présentent des ions [MH⁺] 181 (2 isobares à 0,6 et 1 min) et 205

(à 3 min). Le composé V et le nouveau produit de $[MH^+]$ 205 sont largement plus abondants que les autres. L'abondance de V a même permis d'obtenir des spectres MS/MS parfaitement propres en mode négatif, et donc facilité la détermination du site d'hydroxylation.

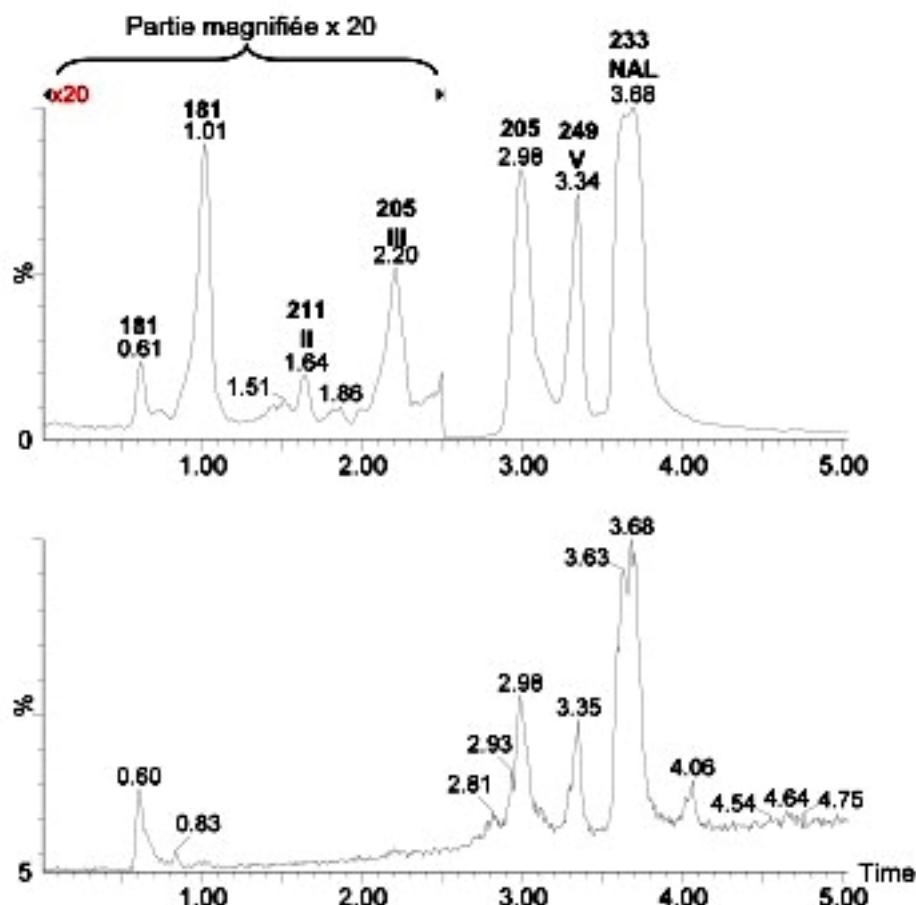


Figure IV.21 : Chromatogrammes UHPLC-MS en mode positif obtenus par dégradation de l'acide nalidixique par réaction de Fenton en rapport molaire 1/1/40 NAL/Fe(II)/H₂O₂ et concentration SPE (en gras : m/z des ions MH^+).

Bas courant ionique total, haut somme de courants d'ions m/z 181 + 205 + 211 + 233 + 249 (détecteur saturé pour le NAL).

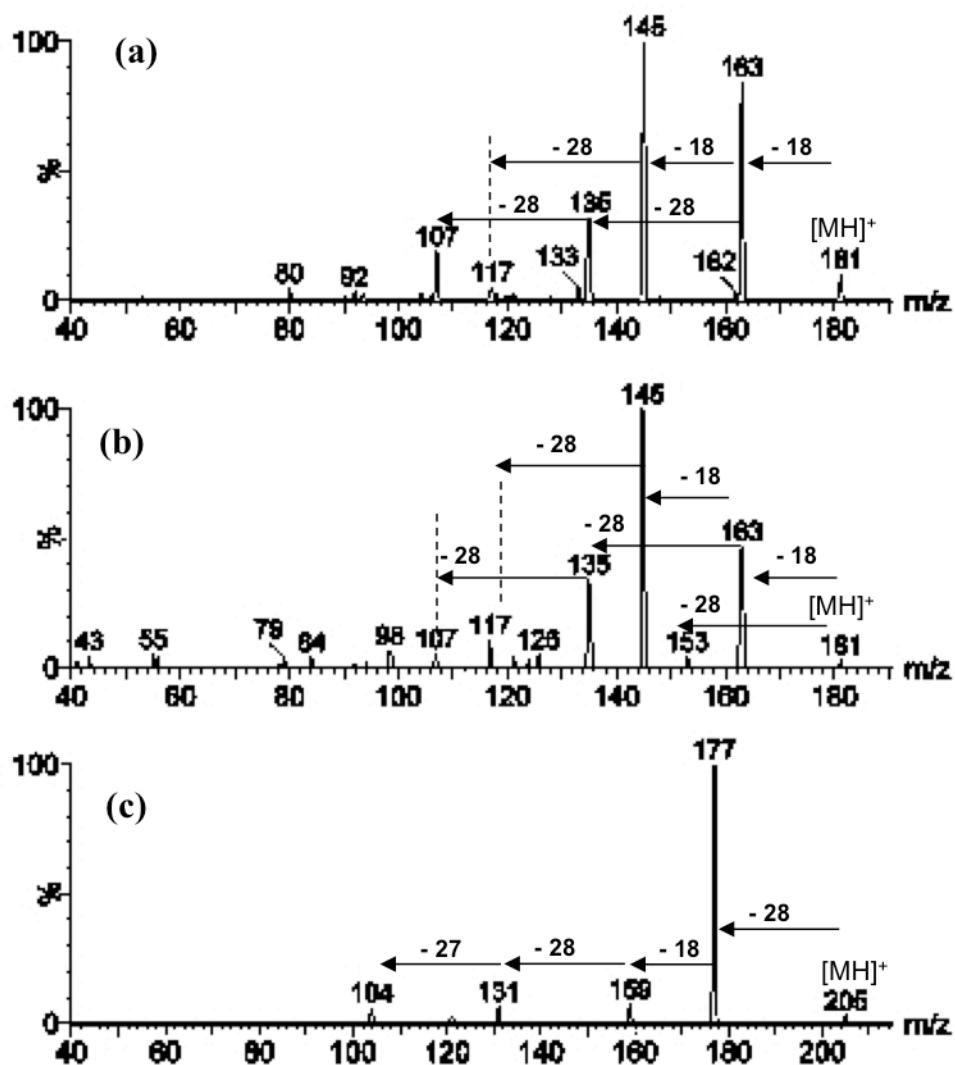


Figure IV.22 : Spectres MS/MS des sous-produits a) $[MH]^+$ 181 à 1 min (énergie de collision $E_c=20$ eV), b) $[MH]^+$ 181 à 0,6 min ($E_c=20$ eV) et c) $[MH]^+$ 205 à 2,95 min ($E_c=25$ eV).

Les spectres MS/MS (CID) des deux composés isobares de masse molaire 180 présentent des fragmentations très comparables (figures IV.22a et b). Les deux produits présentent deux voies de fragmentation communes, d'une part deux perte d'eau (-18 Da) suivies d'une perte de CO/C₂H₄ (-28 Da) et, d'autre part une perte d'eau suivie de deux pertes de 28 Da. Mais seul le produit à 0,6 min présente une perte directe de 28 Da. Trois structures ont été proposées dans la littérature pour des composés de masse moléculaire 180 issus de la dégradation de NAL par différents AOPs (Figure IV.23). Même si les trois présentent une formule brute identique, la structure c proposée par Sirtori et al. (2011) et par Laera et al. (2012) ne permettrait pas deux

fragmentations consécutives par perte d'eau. Les deux produits observés pourraient donc correspondre aux structures a et b. La fragmentation directe par perte de 28 Da observée pour le produit à 0,6 min est *a priori* plus probable à partir des substituants de l'amine tertiaire de la structure a (proposée par Sirtori et al., 2009a et par Fan et al., 2012). Le composé b serait donc celui de temps de rétention 1 min (structure proposée par Sirtori et al., 2009b et Petronella et al., 2013).

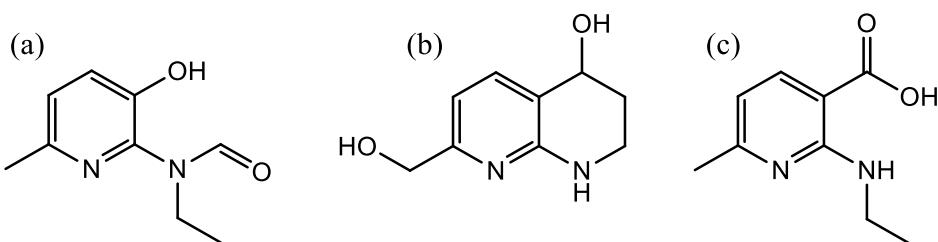


Figure IV.23 : Structures proposées pour le produit de MM 180 a) 0,6 min et b) 1 min.

Le spectre MS/MS du composé de MM 204 (figure IV.22c) est compatible avec le produit 7 reporté par Sirtori et al., 2009. Selon les indications de ces auteurs obtenues par spectrométrie à haute résolution, les fragments m/z 187 et 159 résultent respectivement de pertes de C₂H₄ et de H₂O. Sa structure proposée est présentée dans la figure IV.24.

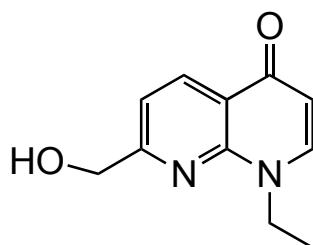


Figure IV.24: Structure proposée pour le produit de MM 205 à 2,9 min.

Enfin, sur la base de tous les sous-produits détectés après dégradation par la réaction de Fenton classique et par le système Mt/O₂, nous proposons un schéma de dégradation unifié de l'acide nalidixique (Figure IV.25). Le composé de masse moléculaire 180 observé à 0,6 min peut résulter de la dégradation de I en une ou deux étapes, selon les schémas de « substitutions COOH/OH » proposés respectivement par Fan et al. (2012) et par Sirtori et al. (2009a, 2011). Le produit d'hydroxylation de NAL sur le méthyle a été suspecté à l'état de traces en conditions

Mt/O₂. Il est certainement réactif, car deux sous-produits pouvant en être issus ont été observés après réaction de Fenton classique, le composé MM 204 à 2,9 min résultant d'une décarboxylation radicalaire en C3 et le composé MM 180 observé à 1 min (qui peut également être issu de **III**, puisque N-dééthylé).

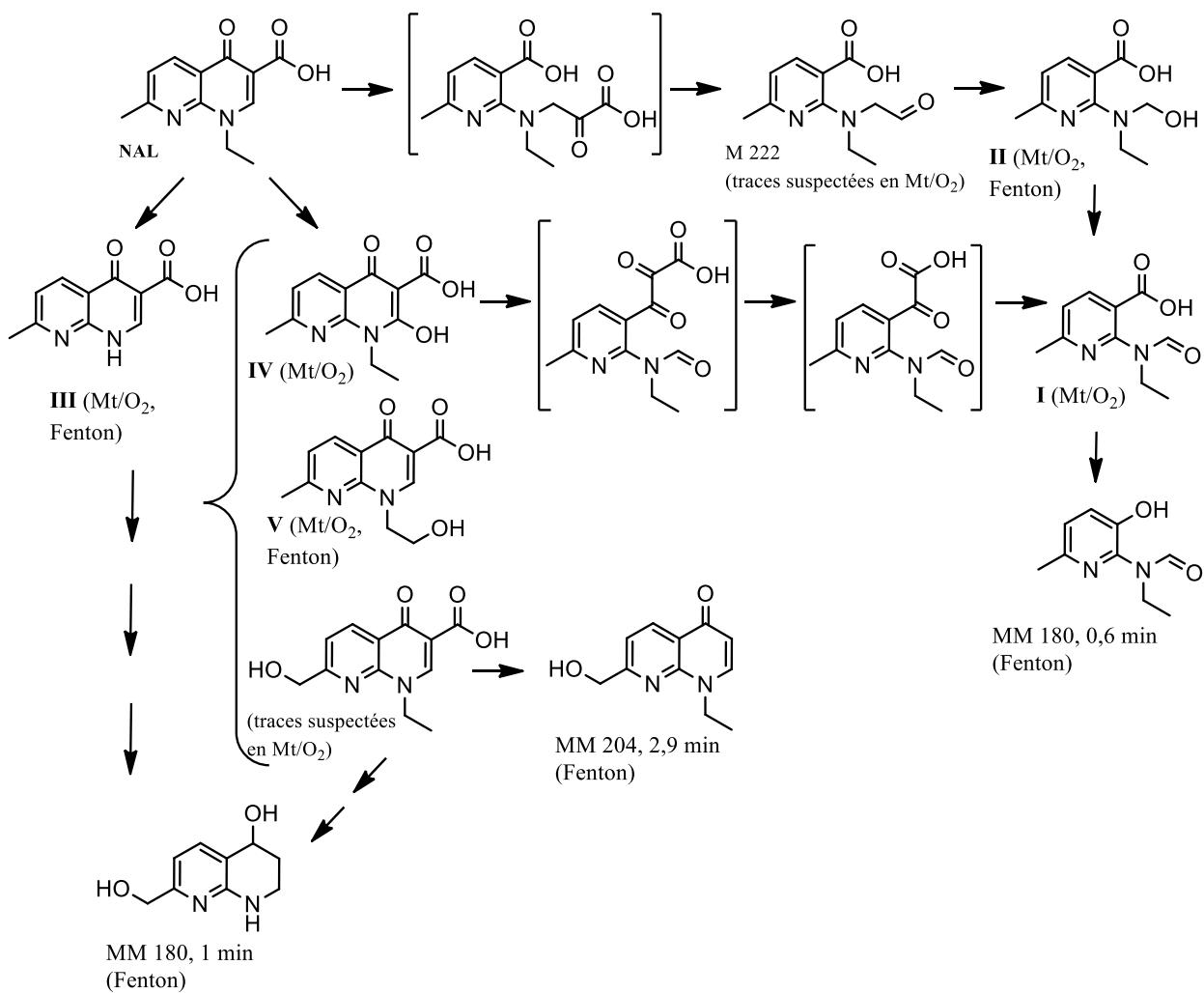


Figure IV.25 : Proposition d'un schéma de dégradation de l'acide nalidixique incluant les sous-produits observés par réaction de Fenton classique et par le système Mt/O₂.

Conclusion générale et perspectives

L'utilisation des antibiotiques dans le but de se protéger contre certaines affections microbiennes a aussi pour conséquence leur dissémination dans l'environnement, ce qui engendre des risques d'antibio-résistance. Il est donc nécessaire de suivre leur évolution dans les milieux environnementaux contaminés et de développer des techniques de dépollution économiquement viables et à faible impact sur l'environnement. Dans ce sens, de nombreux procédés d'oxydation avancée ont été développés et sont actuellement utilisés. Parmi ceux-ci le procédé Fenton est l'un des procédés les plus efficaces pour la dégradation des polluants organiques. Le procédé Fenton se base sur la formation des espèces oxydantes très réactives suite à l'activation du peroxyde d'hydrogène par du fer ferreux, mais il fait appel à des oxydants forts qui peuvent être toxiques pour les écosystèmes. Afin d'améliorer ce procédé, différentes variantes sont en cours de développement dont le Fenton hétérogène.

Le Fenton hétérogène repose sur l'utilisation des phases solides pour catalyser le procédé Fenton ; il reste à ce jour relativement peu étudié. Les mécanismes impliqués dans le Fenton hétérogène ainsi que les facteurs chimiques et structuraux contrôlant son efficacité restent mal connus. Les oxydes de fer mixtes tels que la magnétite (Mt) présentent un potentiel très remarquable pour catalyser des réactions de types Fenton hétérogène. La présence de Fe(II) et de Fe(III) dans la Mt lui confère une réactivité de surface, qui en fait un matériau de choix pour transformer des contaminants organiques et inorganiques par des processus d'oxydoréduction. J'ai pu au cours de mon travail de thèse, approfondir ces aspects au travers d'une analyse bibliographique et d'une approche expérimentale à l'interface entre la minéralogie et chimie organique.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux et des sols, avait pour objectif principal de comprendre et optimiser l'efficacité du procédé Fenton hétérogène catalysé par la magnétite en présence d'oxygène dissous, sans ajout d'oxydants forts, pour le traitement d'un contaminant modèle, un antibiotique de la famille des quinolones, l'acide nalidixique (NAL). Ce polluant modèle a été choisi car il est faiblement biodégradable et fréquemment détecté dans l'environnement. Ses propriétés cancérogènes ainsi que les niveaux élevés de résistance microbienne conduisent à des impacts

toxicologiques et écotoxiques néfastes. Avant de développer les principaux acquis de ce travail et de discuter de leur apport, il convient de rappeler la démarche adoptée.

Des particules de magnétite de tailles nanométriques de l'ordre de 12 nm ont été synthétisées par voie chimique et finement caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et par la méthode BET (cf. paragraphe III.3.1.1). Leur grande surface spécifique ($93 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) leur confère une forte capacité d'adsorption vis-à-vis du contaminant modèle.

Un système de bullage à l'aide d'air comprimé avec un débit aisément contrôlable et reproductible en évitant toute évaporation éventuelle, a été développé et construit pour répondre aux exigences des expériences conduites en conditions oxiques, sur paillasse ou en boîtes à gants (Figure IV.6-7).

Un protocole expérimental allant de l'adsorption de l'acide nalidixique en conditions anoxiques, passant par sa dégradation en conditions oxiques par réaction Fenton hétérogène et enfin par une désorption a été développé et optimisé (Figure IV.1). Pour la désorption, l'eau Milli-Q ajustée à pH 12 à l'aide d'une solution de NaOH (1 M) a été retenue comme agent de désorption (Figure IV.8).

Au cours de cette étude, une diminution du pH du milieu réactionnel a été mise en évidence, essentiellement due à l'oxydation du Fe(II) dissous présent dans la suspension et à la précipitation du Fe(III) généré (Figure SI-7 et IV.16). En complément, dans le but de comprendre le rôle du pH dans la réaction, d'autres études expérimentales ont été effectuées en maintenant le pH constant avec un système de régulation (cf. paragraphe IV.1.2).

Vu le caractère pluridisciplinaire de cette étude, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées. Pour l'analyse du composé organique, nous avons eu recourt à la chromatographie en phase liquide avec détection UV et/ou couplée à la spectrométrie de masse pour NAL. L'orientation du choix de la détection se faisait en fonction du niveau de concentration du composé organique et de l'objectif des analyses (quantitatif ou qualitatif). La première méthode étant la plus classique permettait de suivre la dégradation de l'acide nalidixique et la seconde étant potentiellement plus performante pour l'identification des produits de dégradation et le suivi des faibles concentrations de NAL. Les quantifications étaient réalisées en mode MRM pour NAL. Le suivi des sous-produits a été effectué en mode MS après concentration des échantillons car il permettait de faire des analyses non ciblées. Par ailleurs, l'étude des fragmentations a été réalisée par mode descendant (MS/MS).

L'état d'oxydation du fer et sa structure locale ainsi que les phases solides formées lors de l'oxydation de la magnétite par l'oxygène ont été déterminé par a) la diffraction des rayons X qui a permis de suivre l'oxydation de la magnétite, b) la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS) permettant de déterminer le pourcentage de la phase solide oxydé ainsi que de prouver le type de la phase oxydée formée. Le dosage du Fe(II) dissous par ICP-OES et du Fe(II) total par colorimétrie viennent en support de la DRX et la spectroscopie.

Après une première phase de développement et d'optimisation du protocole expérimental, nos expériences effectuées sur l'application du procédé du Fenton hétérogène catalysé par la magnétite et l'oxygène dissous pour la dégradation de l'acide nalidixique montrent une sorption complète de l'antibiotique très dépendante du pH et réversible en conditions anoxiques. Cette adsorption est suivie d'une élimination efficace en présence d'oxygène dissous ($> 77\%$; Figure IV.9a et Table SI-1) avec l'identification de 5 sous-produits majeurs de transformation dans l'eau de désorption (Figure SI-9). Ceux-ci sont issus de N-dééthylation, hydroxylation et ouverture du cycle (Figure IV.12).

Un schéma de dégradation a été proposé, qui s'avère unificateur par rapport aux travaux antérieurs sur la dégradation de NAL par divers AOPs (Figures IV.25). Les sous-produits n'ont été vus que dans l'eau de désorption, ce qui suggère que la réaction a lieu en surface, et non en solution, en particulier à pH neutre ou alcalin. Cependant, l'hypothèse d'une réaction en solution ne peut pas être complètement éliminée, en particulier à pH acide.

L'efficacité de la dégradation s'est avérée fortement dépendante du pH avec un maximum à pH acide (4,5) probablement dû à la présence des radicaux hydroxyles. L'ajout de l'éthanol (*i.e.* ; un piège à radicaux hydroxyles) a permis de mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyles issus de la réduction de l'oxygène par le Fe(II) dissous ou structural en conditions acides. Par contre la réaction n'était pas complètement inhibée (40% ; Figure IV.9b) ce qui évoque la présence d'autre espèces oxydantes tels que le peroxyde d'hydrogène et le superoxyde décrits dans la littérature (Fang et al., 2013; Hug and Leupin, 2003).

La dégradation de NAL saccompagne de la transformation de 40% de la magnétite en maghémite, par des séries d'oxydation / reprécipitation du Fe(II) structural et dissous. La maghémite est la seule phase oxydée observée.

En conclusion, ce procédé peut constituer une alternative intéressante pour l'élimination des polluants organiques *in-situ* dans différents compartiments de l'environnement, tels que les

composés polaires ionisables. Il constitue d'un point de vue écologique et économique un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement puisqu'il est basé sur l'utilisation de réactifs naturels, sans ajout d'oxydants. D'un point de vue fondamental, ce résultat nous permet de proposer les mécanismes qui peuvent avoir lieu lors de l'oxydation de la magnétite couplée à la dégradation de NAL. Par contre, nos résultats ne permettent pas de confirmer la nature des radicaux mis en jeu à part les radicaux hydroxyles ni de trancher sur le rôle du Fe(II) dans les mécanismes et si ces derniers se passent uniquement en surface ou à l'interface solide-liquide.

D'un point de vue appliqué, l'optimisation des rendements obtenus dépend de nombreux paramètres à savoir, la maîtrise des quantités de phase solide nécessaires en fonction des quantités du polluant à traiter, la durée de vie du système, l'influence des interférents et la possibilité de régénération de la magnétite. L'application de ce procédé dans le cadre de cette étude a montré son efficacité pour la dégradation de l'acide nalidixique. Cependant l'extension à d'autres polluants organiques et phases solides est également envisageable. Suite à ces travaux, différentes études complémentaires peuvent être réalisées. Elles peuvent concerner différents aspects :

- Une étude préliminaire sur le suivi de l'adsorption et la dégradation de l'acide nalidixique a été initiée et mériterait d'être poursuivie par spectrométrie infra-rouge par la technique de multiréflexion totale atténuée (ATR). Cette technique permettra dans les cas favorables de suivre les cinétiques d'adsorption et de dégradation des contaminants organiques à la surface des nano-(hydr)oxydes puisqu'elle permet une mesure *in situ*, en continu, en suspension aqueuse (Rakshit et al., 2013).
- Pour affiner la compréhension des mécanismes réactionnels, il serait utile de déterminer les différentes espèces oxydantes qui peuvent, selon la littérature, être formées lors du processus, en particulier le peroxyde d'hydrogène et le radical superoxyde par dosage colorimétrique par la méthode d'Eisenberg (Eisenberg, 1943) ou ajout de catalase pour l' H_2O_2 et par la superoxyde dismutase pour l' O_2^- (Faure et al., 2013).
- Pour compléter l'étude de la dégradation de l'acide nalidixique, il serait intéressant d'évaluer les niveaux de dégradation ultérieurs, par suivis de la formation des petits acides organiques et du taux de minéralisation (en déterminant la quantité de carbone

organique total, et pour les espèces azotées en dosant les ions nitrate, nitrite ou ammonium. Il serait de plus intéressant de mesurer la demande biologique d'oxygène pour évaluer la biodégradabilité de la solution.

Pour élargir l'étude à d'autres conditions réactionnelles :

- Toutes nos expériences étaient réalisées en milieu pur donc en conditions très éloignées du milieu naturel. D'un point de vue appliqué, il serait envisageable de travailler en présence d'interférents, par exemple des ions phosphates qui peuvent occuper les sites de surface de la magnétite et inhiber la sorption de l'acide nalidixique (Usman et al., 2014), ou en présence de petits acides organiques qui peuvent entrer en compétition avec le polluant principal ou d'acides humiques qui en jouant le rôle d'accepteur d'électrons, permettant ainsi d'accélérer ou d'inhiber la réaction. Ces derniers peuvent intervenir dans le transfert des électrons entre les phases minérales et l'oxygène et accélèrent la génération d' H_2O_2 et éventuellement HO^{\cdot} via les réactions de type Fenton (Dunnivant et al., 1992 ; Kang and Choi, 2009). Par ailleurs, les substances humiques, à certaines concentrations peuvent limiter la réaction entre les radicaux libres et les substrats (Lindsey and Tarr, 2000b)
- Tester d'autres phases minérales porteuse de Fe(II) pour catalyser la réaction de Fenton hétérogène telles que la rouille verte et/ou la pyrite. En effet, il est connu que l'efficacité de Fenton hétérogène en présence du peroxyde d'hydrogène est corrélée avec la teneur en Fe(II) dans la structure minérale (Matta et al., 2008), une phase mixte étant plus réactive qu'une phase ferrique.
- Il sera intéressant de coupler le procédé chimique avec un deuxième permettant de régénérer la phase solide oxydée. Par exemple, plusieurs groupes de bactéries sont capables de réduire les oxydes de fer, soit comme accepteur d'électrons pour la respiration, soit au cours d'un processus de fermentation (Lovley, 1991; Lovley et al., 1987). En particulier, la souche *Shewanella putrefaciens* est capable de réduire par exemple la lépidocrocite, la ferrihydrite et la maghémite en rouille verte ou magnétite (O'Loughlin et al., 2013 ; Ona-Nguema et al., 2002a, 2002b). Une régénération photochimique peut également être envisagée : il est connu que le Fe(III) peut être réduit par photolyse assistée en présence d'acides humiques (Song et al., 2006).

Enfin, sur la base des résultats obtenus une déclaration d'invention a été déposée à l'UPMC. Cette déclaration revendiquait des perspectives d'applications multiples pour la remédiation des sols et des eaux :

- Sols: **Mise en place des amendements spécifiques de magnétite pour remédiations *in situ* des sols contaminés par les antibiotiques, sans impact pédologique**
- Eaux de surface/ souterraines : **Mise en place des barrières perméable réactive (BPR) à base de magnétite.**
- Stations d'épuration pour les eaux usées, stations de recyclage des boues et les stations de potabilisation : **Mise en place d'un traitement tertiaire**; on peut également envisager une application en amont des stations de potabilisation.

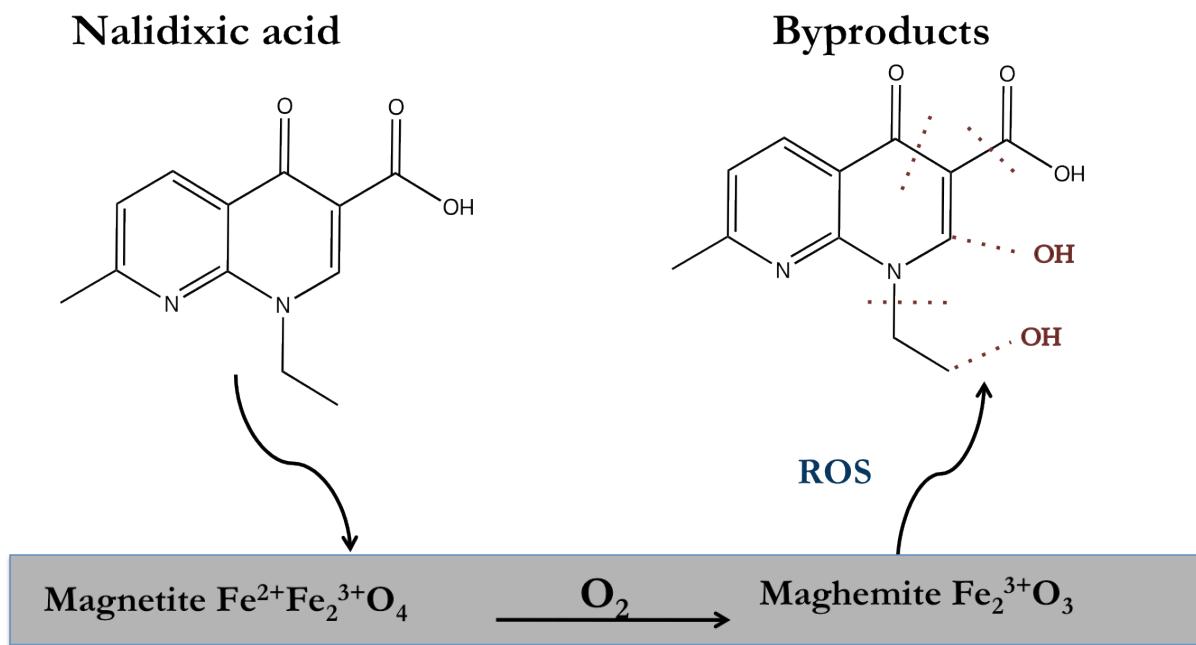


Figure IV.26 : Schématisation de la dégradation de l'acide nalidixique par la magnétite en présence d'oxygène dissous.

REFERENCES

- Albini, A., and Monti, S., 2003, Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones: *Chem. Soc. Rev.*, v. 32 no. 4, p. 238-250.
- Amonette, J. E., Workman, D. J., Kennedy, D. W., Fruchter, J. S., and Gorby, Y. A., 2000, Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite: *Environ. Sci. Technol.*, v. 34 no. 21, p. 4606-4613.
- Appelbaum, P. C., and Hunter, P. A., 2000, The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives: *Int. J. Antimicrob. Agents*, v. 16 no. 1, p. 5-15.
- Arnold, S. M., Hickey, W. J., and Harris, R. F., 1995, Degradation of atrazine by Fentons reagent - Condition optimization and product quantification: *Environ. Sci. Technol.*, v. 29 no. 8, p. 2083-2089.
- Ayala-Luis, K. B., Cooper, N. G. A., Koch, C. B., and Hansen, H. C. B., 2012, Efficient dechlorination of carbon tetrachloride by hydrophobic green rust intercalated with dodecanoate anions: *Environ. Sci. Technol.*, v. 46 no. 6, p. 3390-3397.
- Ayoub, K., Nelieu, S., van Hullebusch, E. D., Maia-Grondard, A., Cassir, M., and Bermond, A., 2011, TNT oxidation by Fenton reaction: Reagent ratio effect on kinetics and early stage degradation pathways: *Chem. Eng. J.*, v. 173 no. 2, p. 309-317.
- Barbeni, M., Minero, C., Pelizzetti, E., Borgarello, E., and Serpone, N., 1987, Chemical degradation of chlorophenols with Fenton reagent ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$): *Chemosphere*, v. 16 no. 10-12, p. 2225-2237.
- Beltran, F. J., Gonzalez, M., Rivas, F. J., and Alvarez, P., 1998, Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water: *Water, Air, Soil Pollut.*, v. 105 no. 3-4, p. 685-700.
- Beverskog, B., and Puigdomenech, I., 1996, Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300 degrees C: *Corros. Sci.*, v. 38 no. 12, p. 2121-2135.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Van Cappellen, P., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., and Campbell, K., 2010, Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics: *Environ. Sci. Technol.*, v. 44 no. 1, p. 15-23.
- Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domenech, X., and Casado, J., 1998, Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: *Appl. Catal., B*, v. 16 no. 1, p. 31-42.
- Brown, A. A., Choudari Kamineni, D., Sawicki, J. A., and Beveridge, T. J., 1994, Minerals associated with biofilms occurring on exposed rock in a granitic underground research laboratory: *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 60 no. 9, p. 3182-3191.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E., 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers: *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60 p. 309-319.
- Burhenne, J., Ludwig, M., and Spiteller, M., 1999, Polar photodegradation products of quinolones determined by HPLC/MS/MS: *Chemosphere*, v. 38 no. 6, p. 1279-1286.

- Butcher, S. S., Charlson, R. J., Orians, G. H., and Wolfe, G. V., 1994, Global biogeochemical cycles, London, Academic press.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B., 1988, Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous-solution: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 17 no. 2, p. 513-886.
- Calza, P., Medana, C., Carbone, F., Giancotti, V., and Baiocchi, C., 2008, Characterization of intermediate compounds formed upon photoinduced degradation of quinolones by high-performance liquid chromatography/high-resolution multiple-stage mass spectrometry: *Rapid Commun. Mass Spectrom*, v. 22 no. 10, p. 1533-1552.
- Cardoza, L. A., Knapp, C. W., Larive, C. K., Belden, J. B., Lydy, M., and Graham, D. W., 2005, Factors affecting the fate of ciprofloxacin in aquatic field systems: *Water, Air, Soil Pollut.*, v. 161 no. 1-4, p. 383-398.
- Chang, C.-S., Wang, W.-H., and Tsai, C.-E., 2010, Simultaneous Determination of 18 Quinolone Residues in Marine and Livestock Products by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry: *J. Food Drug Anal.*, v. 18 no. 2, p. 87-97.
- Charlet, L., Silvester, E., and Liger, E., 1998, N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluids by Fe(II): the surface Fe(III)OFe(II)OH degrees species, as major reductant: *Chem. Geol.*, v. 151 no. 1-4, p. 85-93.
- Cheng, F. Y., Su, C. H., Yang, Y. S., Yeh, C. S., Tsai, C. Y., Wu, C. L., Wu, M. T., and Shieh, D. B., 2005, Characterization of aqueous dispersions of Fe_3O_4 nanoparticles and their biomedical applications: *Biomaterials*, v. 26 no. 7, p. 729-738.
- Chiron, S., Minero, C., and Vione, D., 2006, Photodegradation processes of the Antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters: *Environ. Sci. Technol.*, v. 40 no. 19, p. 5977-5983.
- Clervil, E., Usman, M., Emmanuel, E., Chatain, V., and Hanna, K., 2013, Sorption of nalidixic acid onto sediments under batch and dynamic flow conditions: *Chem. Geol.*, v. 335, p. 63-74.
- Cooper, D. C., Picardal, F., Rivera, J., and Talbot, C., 2000, Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens* 200: *Environ. Sci. Technol.*, v. 34 no. 1, p. 100-106.
- Cooper, E. M., and Vasudevan, D., 2009, Hydroxynaphthoic acid isomer sorption onto goethite: *J. Colloid Interface Sci.*, v. 333, no. 1, p. 85-96.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U., 2003, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, John Wiley & Sons.
- Costa, R. C. C., Moura, F. C. C., Ardisson, J. D., Fabris, J. D., and Lago, R. M., 2008, Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared by controlled reduction of iron oxides: *Appl. Catal., B*, v. 83 no. 1-2, p. 131-139.
- Danielsen, K. M., and Hayes, K. F., 2004, PH dependence of carbon tetrachloride reductive dechlorination by magnetite: *Environ. Sci. Technol.*, v. 38 no. 18, p. 4745-4752.

- Dantas, T. L. P., Mendonca, V. P., Jose, H. J., Rodrigues, A. E., and Moreira, R., 2006, Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$: *Chem. Eng. J.*, v. 118 no. 1-2, p. 77-82.
- Davison, W., and Seed, G., 1983, The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural-waters: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47 no. 1, p. 67-79.
- Deng, Y., Englehardt, J. D., Abdul-Aziz, S., Bataille, T., Cueto, J., De Leon, O., Wright, M. E., Gardinali, P., Narayanan, A., Polar, J., and Tomoyuki, S., 2013, Ambient iron-mediated aeration (IMA) for water reuse: *Water Res.*, v. 47 no. 2, p. 850-858.
- Dorival-Garcia, N., Zafra-Gomez, A., Cantarero, S., Navalon, A., and Vilchez, J. L., 2013, Simultaneous determination of 13 quinolone antibiotic derivatives in wastewater samples using solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: *Microchem. J.*, v. 106, p. 323-333.
- Duarte, F., Maldonado-Hodar, F. J., Perez-Cadenas, A. F., and Madeira, L. M., 2009, Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels: *Appl. Catal., B*, v. 85 no. 3-4, p. 139-147.
- Dunnivant, F. M., Schwarzenbach, R. P., and Macalady, D. L., 1992, Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous-solutions containing natural organic-matter: *Environ. Sci. Technol.*, v. 26 no. 11, p. 2133-2141.
- Eisenberg, G. M., 1943, Colorimetric determination of hydrogen peroxide: *Ind. Eng. Chem. Analytical Edition*, v. 15, p. 327-328.
- Ellwood, B. B., Chrzanowski, T. H., Hrouda, F., Long, G. J., and Buhl, M. L., 1988, Siderite formation in anoxic deep-sea sediments: a synergistic bacterially controlled process with important implications in paleomagnetism: *Geology*, v. 16, p. 980-982.
- Elsner, M., Schwarzenbach, R. P., and Haderlein, S. B., 2004, Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants: *Environ. Sci. Technol.*, v. 38 no. 3, p. 799-807.
- Englehardt, J. D., Meeroff, D. E., Echegoyen, L., Deng, Y., Raymo, F. M., and Shibata, T., 2007, Oxidation of aqueous EDTA and associated organics and coprecipitation of inorganics by ambient iron-mediated aeration: *Environ. Sci. Technol.*, v. 41 no. 1, p. 270-276.
- Englehardt, J. D., Wu, T., and Tchobanoglou, G., 2013, Urban net-zero water treatment and mineralization: Experiments, modeling and design: *Water Res.*, v. 47 no. 13, p. 4680-4691.
- Ensing, B., Buda, F., and Baerends, E. J., 2003, Fenton-like chemistry in water: Oxidation catalysis by Fe(III) and H_2O_2 : *J. Phys. Chem. A*, v. 107 no. 30, p. 5722-5731.
- Erbs, M., Hansen, H. C. B., and Olsen, C. E., 1999, Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) iron(III) hydroxide sulfate (green rust): *Environ. Sci. Technol.*, v. 33 no. 2, p. 307-311.
- Escobar Zapata, E. V., Martinez Perez, C. A., Rodriguez Gonzalez, C. A., Castro Carmona, J. S., Quevedo Lopez, M. A., and Garcia-Casillas, P. E., 2012, Adherence of paclitaxel drug in magnetite chitosan nanoparticles: *J. Alloys Compd.*, v. 536, p. S441-S444.

Essington, M. E., 2004, Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach: CRC Press, Boca Raton, USA.

Fadrus, H., and Maly, J., 1975, Suppression of iron(III) interference in determination of iron(II) in water by 1,10-phenanthroline method: *Analyst*, v. 100 no. 1193, p. 549-554.

Fajerwerg, K., and Debellefontaine, H., 1996, Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: A promising catalyst: *Appl. Catal., B*, v. 10 no. 4, p. L229-L235.

Fan, X., Hao, H., Wang, Y., Chen, F., and Zhang, J., 2013, Fenton-like degradation of nalidixic acid with $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 20 no. 6, p. 3649-3656.

Fang, G. D., Zhou, D. M., and Dionysiou, D. D., 2013, Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl: *J. Hazard. Mater.*, v. 250, p. 68-75.

Farhataziz, T., and Ross, A. B., 1977, Selected specific rates of reactions of transients in water and aqueous media III: hydroxyl radicals and their radical ions: National Standard Reference Data Series. US National Bureau of Standards.

Faure, A. M., Werder, J., and Nystroem, L., 2013, Reactive oxygen species responsible for beta-glucan degradation: *Food Chem.*, v. 141 no. 1, p. 589-596.

Feitz, A. J., Joo, S. H., Guan, J., Sun, Q., Sedlak, D. L., and Waite, T. D., 2005, Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron: *Colloids Surf., A*, v. 265 no. 1-3, p. 88-94.

Fenton, H. J. H., 1894, LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron: *J. Chem. Soc., Trans.*, v. 65, p. 899-910.

Figueroa, R. A., and Mackay, A. A., 2005, Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils: *Environ. Sci. Technol.*, v. 39 no. 17, p. 6664-6671.

Filius, J. D., Hiemstra, T., and Van Riemsdijk, W. H., 1997, Adsorption of small weak organic acids on goethite: Modeling of mechanisms: *J. Colloid Interface Sci.*, v. 195 no. 2, p. 368-380.

Gallard, H., and De Laat, J., 2001, Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by $\text{Fe}(\text{II})$ or $\text{Fe}(\text{III})$: *Chemosphere*, v. 42 no. 4, p. 405-413.

Ge, L. K., Chen, J. W., Wei, X. X., Zhang, S. Y., Qiao, X. L., Cai, X. Y., and Xie, Q., 2010, Aquatic Photochemistry of Fluoroquinolone Antibiotics: Kinetics, Pathways, and Multivariate Effects of Main Water Constituents: *Environ. Sci. Technol.*, v. 44 no. 7, p. 2400-2405.

Ghosh, M. M., 1973, Oxygenation of ferrous iron in highly buffered waters: *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, p. 24.

Giannoulis, K. M., Tsogas, G. Z., Giokas, D. L., and Vlessidis, A. G., 2012, Dispersive micro-solid phase extraction of ortho-phosphate ions onto magnetite nanoparticles and determination as its molybdenum blue complex: *Talanta*, v. 99, p. 62-68.

- Glasauer, S., Weidler, P. G., Langley, S., and Beveridge, T. J., 2003, Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 67 no. 7, p. 1277-1288.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H., 1987, The chemistry of water-treatment processes involving ozone, hydrogen-peroxide and ultraviolet-radiation: *Ozone: Sci. Eng.*, v. 9 no. 4, p. 335-352.
- Golet, E. M., Alder, A. C., and Giger, W., 2002a, Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland: *Environ. Sci. Technol.*, v. 36 no. 17, p. 3645-3651.
- Golet, E. M., Strehler, A., Alder, A. C., and Giger, W., 2002b, Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction: *Anal. Chem.*, v. 74 no. 21, p. 5455-5462.
- Gonzalez-Olmos, R., Holzer, F., Kopinke, F. D., and Georgi, A., 2011, Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites: *Appl. Catal., A*, v. 398 no. 1-2, p. 44-53.
- Gorski, C. A., and Scherer, M. M., 2009, Influence of Magnetite Stoichiometry on Fe-II Uptake and Nitrobenzene Reduction: *Environ. Sci. Technol.*, v. 43 no. 10, p. 3675-3680.
- Greaves, C., 1983, A powder neutron-diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in gamma- Fe_2O_3 : *J. Solid State Chem.*, v. 49 no. 3, p. 325-333.
- Gregory, K. B., Larese-Casanova, P., Parkin, G. F., and Scherer, M. M., 2004, Abiotic transformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by fell bound to magnetite: *Environ. Sci. Technol.*, v. 38 no. 5, p. 1408-1414.
- Guimaraes, I. R., Oliveira, L. C. A., Queiroz, P. F., Ramalho, T. C., Pereira, M., Fabris, J. D., and Ardisson, J. D., 2008, Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process: *Appl. Catal., A*, v. 347 no. 1, p. 89-93.
- Gunasekaran, S., Natarajan, R. K., Rathikha, R., and Syamala, D., 2005, Vibrational spectra, and normal coordinate analysis of nalidixic acid: *Indian J. Pure Appl. Phys.*, v. 43 no. 7, p. 503-508.
- Haber, F., and Weiss, J., 1934, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts: *Proc. R. Soc. A*, v. 147, p. 332-351.
- Hanna, K., Kone, T., and Ruby, C., 2010, Fenton-like oxidation and mineralization of phenol using synthetic Fe(II)-Fe(III) green rusts: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 17 no. 1, p. 124-134.
- Hansen, H. C. B., Guldberg, S., Erbs, M., and Koch, C. B., 2001, Kinetics of nitrate reduction by green rusts - effects of interlayer anion and Fe(II): Fe(III) ratio: *Appl. Clay Sci.*, v. 18 no. 1-2, p. 81-91.
- Hao, F. F., Guo, W. L., Lin, X., Leng, Y. Q., Wang, A. Q., Yue, X. X., and Yan, L. G., 2014, Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by dioxygen activation in a pyrite/ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ system: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 21 no. 10, p. 6723-6728.
- Hari, A. C., Paruchuri, R. A., Sabatini, D. A., and Kibbey, T. C. G., 2005, Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceuticals to a natural aquifer material: *Environ. Sci. Technol.*, v. 39 no. 8, p. 2592-2598.

- Hartmann, A., Alder, A. C., Koller, T., and Widmer, R. M., 1998, Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater: *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 17 no. 3, p. 377-382.
- Hartmann, A., Golet, E. M., Gartiser, S., Alder, A. C., Koller, T., and Widmer, R. M., 1999, Primary DNA damage but not mutagenicity correlates with ciprofloxacin concentrations in German hospital wastewaters: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 36 no. 2, p. 115-119.
- He, C., Yang, J., Zhu, L., Zhang, Q., Liao, W., Liu, S., Liao, Y., Abou Asi, M., and Shu, D., 2013, pH-dependent degradation of acid orange II by zero-valent iron in presence of oxygen: *Sep. Purif. Technol.*, v. 117, p. 59-68.
- Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A., and Madeira, L. M., 2010, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review: *Appl. Catal., B*, v. 98 no. 1-2, p. 10-26.
- Hickling, A., and Hill, S., 1950, Oxygen overvoltage .Part 3. A note on the standard potentials of the hydroxyl radical and atomic oxygen: *Transactions of the Faraday Society*, v. 46 no. 7, p. 557-559.
- Hill, R. J., Craig, J. R., and Gibbs, G. V., 1979, Systematics of the spinel structure type: *Phys. Chem. Miner.*, v. 4 no. 4, p. 317-339.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., and Kratz, K. L., 1999, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment: *Sci. Total Environ.*, v. 225 no. 1-2, p. 109-118.
- Hooper, D. C., 1998, Clinical applications of quinolones: *Biochim. Biophys. Acta*, v. 1400 no. 1-3, p. 45-61.
- Huang, H. H., Lu, M. C., and Chen, J. N., 2001, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides: *Water Res.*, v. 35 no. 9, p. 2291-2299.
- Hug, S. J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., and Von Gunten, U., 2001, Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters: *Environ. Sci. Technol.*, v. 35 no. 10, p. 2114-2121.
- Hug, S. J., and Leupin, O., 2003, Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction: *Environ. Sci. Technol.*, v. 37 no. 12, p. 2734-2742.
- Ikehata, K., and El-Din, M. G., 2006, Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review: *J. Environ. Eng. Sci.*, v. 5 no. 2, p. 81-135.
- Jia, A., Wan, Y., Xiao, Y., and Hu, J., 2012, Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant: *Water Res.*, v. 46 no. 2, p. 387-394.
- Jolivet, J. P., Froidefond, C., Pottier, A., Chaneac, C., Cassaignon, S., Tronc, E., and Euzen, P., 2004, Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling: *J. Mater. Chem.*, v. 14 no. 21, p. 3281-3288.

- Jolivet, J. P., and Tronc, E., 1988, Interfacial electron-transfer in colloidal spinel iron-oxide - conversion of Fe₃O₄-gamma-Fe₂O₃ in aqueous-medium: *J. Colloid Interface Sci.*, v. 125 no. 2, p. 688-701.
- Joo, S. H., Feitz, A. J., Sedlak, D. L., and Waite, T. D., 2005, Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron: *Environ. Sci. Technol.*, v. 39 no. 5, p. 1263-1268.
- Joo, S. H., Feitz, A. J., and Waite, T. D., 2004, Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron: *Environ. Sci. Technol.*, v. 38 no. 7, p. 2242-2247.
- Joo, S. H., and Zhao, D., 2008, Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer: *Chemosphere*, v. 70 no. 3, p. 418-425.
- Kang, S.-H., and Choi, W., 2009, Oxidative Degradation of organic compounds using zero-valent iron in the presence of natural organic matter serving as an electron shuttle: *Environ. Sci. Technol.*, v. 43 no. 3, p. 878-883.
- Kappler, A., and Straub, K. L., 2005, Geomicrobiological cycling of iron: *Mol. Geomicrobiol.*, v. 59, p. 85-108.
- Katsoyiannis, I. A., Ruettimann, T., and Hug, S. J., 2008, pH dependence of Fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water: *Environ. Sci. Technol.*, v. 42 no. 19, p. 7424-7430.
- Keenan, C. R., and Sedlak, D. L., 2008, Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen: *Environ. Sci. Technol.*, v. 42 no. 4, p. 1262-1267.
- Kester, D. R., Byrne, R. H., and Liang, Y. J., 1975, Redox reactions and solution complexes of iron in marine systems: *Acs Symposium Series*, no. 18, p. 56-79.
- King, D. W., Lounsbury, H. A., and Millero, F. J., 1995, Rates and mechanism of Fe(II) oxidation at nanomolar total iron concentrations: *Environ. Sci. Technol.*, v. 29 no. 3, p. 818-824.
- Kirsch, R., Fellhauer, D., Altmaier, M., Neck, V., Rossberg, A., Fanghaenel, T., Charlet, L., and Scheinost, A. C., 2011, Oxidation state and local structure of plutonium reacted with magnetite, mackinawite, and chukanovite: *Environ. Sci. Technol.*, v. 45, no. 17, p. 7267-7274.
- Kirsch, R., Scheinost, A. C., Rossberg, A., Banerjee, D., and Charlet, L., 2008, Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite: *Miner. Mag.*, v. 72 no. 1, p. 185-189.
- Kitajima, N., Fukuzumi, S., and Ono, Y., 1978, Formation of superoxide ion during decomposition of hydrogen-peroxide on supported metal-oxides: *J. Phys. Chem.*, v. 82 no. 13, p. 1505-1509.
- Kiwi, J., Pulgarin, C., and Peringer, P., 1994, Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2-nitrophenols and 4-nitrophenols in water-treatment: *Appl. Catal., B*, v. 3 no. 4, p. 335-350.
- Kohn, T., Livi, K. J. T., Roberts, A. L., and Vikesland, P. J., 2005, Longevity of granular iron in groundwater treatment processes: Corrosion product development: *Environ. Sci. Technol.*, v. 39 no. 8, p. 2867-2879.

- Kremer, M. L., 1999, Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1 no. 15, p. 3595-3605.
- Kümmerer, K., 2009, Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I: *Chemosphere*, v. 75 no. 4, p. 417-434.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., and Mersch-Sundermann, V., 2000, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test: *Chemosphere*, v. 40 no. 7, p. 701-710.
- Kwan, W. P., and Voelker, B. M., 2003, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems: *Environ. Sci. Technol.*, v. 37 no. 6, p. 1150-1158.
- Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N., and Yoon, J., 1999, Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent: *Water Res.*, v. 33 no. 9, p. 2110-2118.
- Laera, G., Cassano, D., Lopez, A., Pinto, A., Pollice, A., Ricco, G., and Mascolo, G., 2012, Removal of organics and degradation products from industrial wastewater by a membrane bioreactor integrated with Ozone or UV/H₂O₂ treatment: *Environ. Sci. Technol.*, v. 46 no. 2, p. 1010-1018.
- Lee, C., and Sedlak, D. L., 2008, Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen: *Environ. Sci. Technol.*, v. 42 no. 22, p. 8528-8533.
- Lee, W., and Batchelor, B., 2002, Abiotic, reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. Green rust: *Environ. Sci. Technol.*, v. 36 no. 24, p. 5348-5354.
- Li, Y., Niu, J. F., Shang, E. X., Zheng, M. Y., and Luan, T. L., 2014, Effects of nitrate and humic acid on enrofloxacin photolysis in an aqueous system under three light conditions: kinetics and mechanism: *Environ. Chem.*, v. 11 no. 3, p. 333-340.
- Liang, X., and Butler, E. C., 2010, Effects of natural organic matter model compounds on the transformation of carbon tetrachloride by chloride green rust: *Water Res.*, v. 44 no. 7, p. 2125-2132.
- Lide, D. R., 1996, CRC Handbook of Chemistry and Physics: Special Student Edition, 77th Edition, Taylor & Francis.
- Lin, S. S., and Gurol, M. D., 1998, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications: *Environ. Sci. Technol.*, v. 32 no. 10, p. 1417-1423.
- Lindsey, M. E., and Tarr, M. A., 2000a, Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid: *Water Res.*, v. 34 no. 8, p. 2385-2389.
- Lindsey, M. E., and Tarr, M. A., 2000b, Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter: *Environ. Sci. Technol.*, v. 34 no. 3, p. 444-449.
- Liou, M.-J., and Lu, M.-C., 2007, Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 277 no. 1-2, p. 155-163.

- Lorphensri, O., Intravijit, J., Sabatini, D. A., Kibbey, T. C. G., Osathaphan, K., and Saiwan, C., 2006, Sorption of acetaminophen, 17 alpha-ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium: *Water Res.*, v. 40 no. 7, p. 1481-1491.
- Lovley, D. R., 1991, Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction: *Microbiological Reviews*, v. 55 no. 2, p. 259-287.
- Lovley, D. R., Stolz, J. F., Nord, G. L., and Phillips, E. J. P., 1987, Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism: *Nature*, v. 330 no. 6145, p. 252-254.
- Lucking, F., Koser, H., Jank, M., and Ritter, A., 1998, Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution: *Water Res.*, v. 32 no. 9, p. 2607-2614.
- Lutzhof, H. C. H., Vaes, W. H. J., Freidig, A. P., Halling-Sorensen, B., and Hermens, J. L. M., 2000, Influence of pH on and other modifying factors on the distribution behavior of 4-quinolones to solid phases and humic acids studied by "negligible-depletion" SPME-HPLC: *Environ. Sci. Technol.*, v. 34 no. 23, p. 4989-4994.
- Maillot, F., Morin, G., Wang, Y., Bonnin, D., Ildefonse, P., Chaneac, C., and Calas, G., 2011, New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III): *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 75 no. 10, p. 2708-2720.
- Manning, B. A., Hunt, M. L., Amrhein, C., and Yarmoff, J. A., 2002, Arsenic(III) and Arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products: *Environ. Sci. Technol.*, v. 36 no. 24, p. 5455-5461.
- Marengo, J. R., Kok, R. A., Obrien, K., Velagaleti, R. R., and Stamm, J. M., 1997, Aerobic biodegradation of (C-14)-sarafloxacin hydrochloride in soil: *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 16 no. 3, p. 462-471.
- Martinez, M., Gimenez, J., de Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L., 2006, Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite: *Appl. Surf. Sci.*, v. 252 no. 10, p. 3767-3773.
- Mascolo, G., Balest, L., Cassano, D., Laera, G., Lopez, A., Pollice, A., and Salerno, C., 2010, Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment: *Bioresour. Technol.*, v. 101 no. 8, p. 2585-2591.
- Massart, R., and Cabuil, V., 1987, Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale: contrôle du rendement et de la taille des particules, Les Ulis, FRANCE, EDP Sciences, v. 7-8.
- Matta, R., Hanna, K., and Chiron, S., 2007, Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals: *Sci. Total Environ.*, v. 385 no. 1-3, p. 242-251.
- Matta, R., Hanna, K., Kone, T., and Chiron, S., 2008, Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH: *Chem. Eng. J.*, v. 144 no. 3, p. 453-458.
- Max, J. J., and Chapados, C., 2004, Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: Comparison between different acids and their salts: *J. Phys. Chem. A*, v. 108 no. 16, p. 3324-3337.
- Mendoza-Diaz, G., and Pannell, K. H., 1988, Concerning the coordination site of the antibiotic nalidixate ion towards Cu²⁺ ions using C-13 NMR: *Inorg. Chim. Acta-Bioinorg. Chem.*, v. 152 no. 2, p. 77-79.

- Millero, F. J., Sotolongo, S., and Izaguirre, M., 1987, The oxidation-kinetics of Fe(II) in seawater: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51 no. 4, p. 793-801.
- Mittal, V. K., Bera, S., Narasimhan, S. V., and Velmurugan, S., 2013, Adsorption behavior of antimony(III) oxyanions on magnetite surface in aqueous organic acid environment: *Appl. Surf. Sci.*, v. 266, p. 272-279.
- Morin, G., Wang, Y., Ona-Nguema, G., Juillot, F., Calas, G., Menguy, N., Aubry, E., Bargar, J. R., and Brown, G. E., Jr., 2009, EXAFS and HRTEM Evidence for As(III)-Containing Surface Precipitates on Nanocrystalline Magnetite: Implications for As Sequestration: *Langmuir*, v. 25 no. 16, p. 9119-9128.
- Moura, F. C. C., Araujo, M. H., Costa, R. C. C., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Macedo, W. A. A., and Lago, R. M., 2005, Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on FeO/Fe₃O₄ composites: *Chemosphere*, v. 60 no. 8, p. 1118-1123.
- Navrotsky, A., 2011, Nanoscale Effects on Thermodynamics and Phase Equilibria in Oxide Systems: *ChemPhysChem.*, v. 12 no. 12, p. 2207-2215.
- Nembrini, G. P., Capobianco, J. A., Viel, M., and Williams, A. F., 1983, A Mössbauer and chemical study of the formation of vivianite in sediments of Lago Maggiore (Italy): *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47 no. 8, p. 1459-1464.
- Neumann, A., Hofstetter, T. B., Skarpeli-Lati, M., and Schwarzenbach, R. P., 2009, Reduction of Polychlorinated Ethanes and Carbon Tetrachloride by Structural Fe(II) in Smectites: *Environ. Sci. Technol.*, v. 43 no. 11, p. 4082-4089.
- Neyens, E., and Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique: *J. Hazard. Mater.*, v. 98 no. 1-3, p. 33-50.
- Noel, V., Marchand, C., Juillot, F., Ona-Nguema, G., Viollier, E., Marakovic, G., Olivi, L., Delbes, L., Gelebart, F., and Morin, G., 2014, EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia): *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 136, p. 211-228.
- Noradoun, C., Engelmann, M. D., McLaughlin, M., Hutcheson, R., Breen, K., Paszczynski, A., and Cheng, I. F., 2003, Destruction of chlorinated phenols by dioxygen activation under aqueous room temperature and pressure conditions: *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42 no. 21, p. 5024-5030.
- Noradoun, C. E., and Cheng, I. F., 2005, EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system: *Environ. Sci. Technol.*, v. 39 no. 18, p. 7158-7163.
- Noubactep, C., 2009, Comment on "pH Dependence of Fenton Reagent Generation and As(III) Oxidation and Removal by Corrosion of Zero Valent Iron in Aerated Water": *Environ. Sci. Technol.*, v. 43 no. 1, p. 233-233.
- Nowara, A., Burhenne, J., and Spiteller, M., 1997, Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals: *J. Agric. Food Chem.*, v. 45 no. 4, p. 1459-1463.
- O'Loughlin, E. J., Boyanov, M. I., Flynn, T. M., Gorski, C. A., Hofmann, S. M., McCormick, M. L., Scherer, M. M., and Kemner, K. M., 2013, Effects of Bound Phosphate on the Bioreduction of Lepidocrocite (gamma-FeOOH) and Maghemite (gamma-Fe₂O₃) and Formation of Secondary Minerals: *Environ. Sci. Technol.*, v. 47 no. 16, p. 9157-9166.

- O'Loughlin, E. J., and Burris, D. R., 2004, Reduction of halogenated ethanes by green rust: *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 23 no. 1, p. 41-48.
- Oliphant, C. M., and Green, G. M., 2002, Quinolones: A comprehensive review: *Am. Fam. Physician*, v. 65 no. 3, p. 455-464.
- Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Gehin, A., Block, J. C., and Genin, J. M. R., 2002a, Iron(II,III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidocrocite bioreduction: *Environ. Sci. Technol.*, v. 36 no. 1, p. 16-20.
- Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Gehin, A., Block, J. C., and Genin, J. M. R., 2002b, Microbial reduction of lepidocrocite gamma-FeOOH by *Shewanella putrefaciens*; The formation of green rust: *Hyperfine Interact.*, v. 139 no. 1-4, p. 231-237.
- Ona-Nguema, G., Jorand, F., Benali, O., Abdelmoula, M., Genin, J. M. R., and Block, J. C., 2002c, Key role of the kinetics of gamma-FeOOH bioreduction on the formation of Fe(II-III) minerals, in Thomas, M. F., Williams, J. M., and Gibb, T. C., eds., Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2001). *Hyperfine Interactions (C)*, v. 5, Kluwer Academic Publishers: Oxford (UK), p. 415-418.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Wang, Y. H., Foster, A. L., Juillot, F., Galas, G., and Brown, G. E., 2010, XANES evidence for rapid arsenic(III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O₂ via Fe²⁺-mediated reactions: *Environ. Sci. Technol.*, v. 44 no. 14, p. 5416-5422.
- Oteo, J., Aracil, B., Alos, J. I., and Gomez-Garces, J. L., 2000, High rate of resistance to nalidixic acid in *Salmonella enterica*: its role as a marker of resistance to fluoroquinolones: *Clin. Microbiol. Infect.*, v. 6 no. 5, p. 273-276.
- Pang, S.-Y., Jiang, J., and Ma, J., 2011a, Oxidation of Sulfoxides and Arsenic(III) in Corrosion of Nanoscale Zero Valent Iron by Oxygen: Evidence against Ferryl Ions (Fe(IV)) as Active Intermediates in Fenton Reaction: *Environ. Sci. Technol.*, v. 45 no. 1, p. 307-312.
- Pang, S.-Y., Jiang, J., and Ma, J., 2011b, Response to Comment on "Oxidation of Sulfoxides and Arsenic(III) in Corrosion of Nanoscale Zero Valent Iron by Oxygen: Evidence against Ferryl Ions (Fe(IV)) as Active Intermediates in Fenton Reaction": *Environ. Sci. Technol.*, v. 45 no. 7, p. 3179-3180.
- Pavez, P., Toro-Labbe, A., and Encinas, M. V., 2006, Photophysics and photochemistry of nalidixic acid: *Photochem. Photobiol.*, v. 82 no. 1, p. 254-261.
- Perathoner, S., and Centi, G., 2005, Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams: *Top. Catal.*, v. 33 no. 1-4, p. 207-224.
- Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A., and Murad, E., 2012, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review: *Clay Miner.*, v. 47 no. 3, p. 285-302.
- Peterson, M. L., Brown, G. E., Parks, G. A., and Stein, C. L., 1997, Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61 no. 16, p. 3399-3412.
- Petronella, F., Diomede, S., Fanizza, E., Mascolo, G., Sibillano, T., Agostiano, A., Curri, M. L., and Comparelli, R., 2013, Photodegradation of nalidixic acid assisted by TiO₂ nanorods/Ag nanoparticles based catalyst: *Chemosphere*, v. 91 no. 7, p. 941-947.

- Pham, A. N., Rose, A. L., Feitz, A. J., and Waite, T. D., 2006, Kinetics of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0-9.5 and 25 degrees C: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 70 no. 3, p. 640-650.
- Pham, A. N., and Waite, T. D., 2008, Oxygenation of Fe(II) in natural waters revisited: Kinetic modeling approaches, rate constant estimation and the importance of various reaction pathways: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 72 no. 15, p. 3616-3630.
- Pollice, A., Laera, G., Cassano, D., Diomede, S., Pinto, A., Lopez, A., and Mascolo, G., 2012, Removal of nalidixic acid and its degradation products by an integrated MBR-ozonation system: *J. Hazard. Mater.*, v. 203, p. 46-52.
- Rakshit, S., Sarkar, D., Elzinga, E. J., Punamiya, P., and Datta, R., 2013, Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite: *J. Hazard. Mater.*, v. 246-247, p. 221-226.
- Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M. L., Lopez-Peinado, A. J., and Martin-Aranda, R. M., 2007, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay: *Appl. Catal., B*, v. 71 no. 1-2, p. 44-56.
- Ravel, B., and Newville, M., 2005, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT: *J. Synchrotron Radiat.*, v. 12, p. 537-541.
- Reinke, L. A., Rau, J. M., and McCay, P. B., 1994, Characteristics of an oxidant formed during iron(II) autoxidation: *Free Radical Biol. Med.*, v. 16 no. 4, p. 485-492.
- Riley, C. M., Ross, D. L., Vandervelde, D., and Takusagawa, F., 1993, Characterization of the complexation of fluoroquinolone antimicrobials with metal-ions by nuclear-magnetic-resonance spectroscopy: *J. Pharm. Biomed. Anal.*, v. 11 no. 1, p. 49-59.
- Rima, J., and Assaker, K., 2012, Remediation of 4-nonylphenol in aqueous solution by using free radicals generated by the oxidative reactions: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 19 no. 6, p. 2038-2043.
- Rivas, F. J., 2006, Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments: *J. Hazard. Mater.*, v. 138 no. 2, p. 234-251.
- Robberson, K. A., Waghe, A. B., Sabatini, D. A., and Butler, E. C., 2006, Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers: *Chemosphere*, v. 63 no. 6, p. 934-941.
- Roonasi, P., and Holmgren, A., 2009, An ATR-FTIR study of sulphate sorption on magnetite; rate of adsorption, surface speciation, and effect of calcium ions: *J. Colloid Interface Sci.*, v. 333 no. 1, p. 27-32.
- Roonasi, P., and Holmgren, A., 2010, An ATR-FTIR study of carbonate sorption onto magnetite: *Surf. Interface Anal.*, v. 42 no. 6-7, p. 1118-1121.
- Rose, A. L., and Waite, T. D., 2002, Kinetic model for Fe(II) oxidation in seawater in the absence and presence of natural organic matter: *Environ. Sci. Technol.*, v. 36 no. 3, p. 433-444.
- Ross, D. L., and Riley, C. M., 1990, Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials: *Int. J. Pharm.*, v. 63 no. 3, p. 237-250.

- Sabri, N., Hanna, K., and Yargeau, V., 2012, Chemical oxidation of ibuprofen in the presence of iron species at near neutral pH: *Sci. Total Environ.*, v. 427, p. 382-389.
- Santana-Casiano, J. M., Gonzalez-Davila, M., Rodriguez, M. J., and Millero, F. J., 2000, The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe(II): *Mar. Chem.*, v. 70 no. 1-3, p. 211-222.
- Sarin, P., Snoeyink, V. L., Lytle, D. A., and Kriven, W. M., 2004, Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release, and colored water formation: *J. Environ. Eng., Asce*, v. 130 no. 4, p. 364-373.
- Sedlak, D. L., and Andren, A. W., 1991, Oxidation of Chlorobenzene with Fenton reagent: *Environ. Sci. Technol.*, v. 25 no. 4, p. 777-782.
- Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., and Zuo, L., 2009, Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification: *Sep. Purif. Technol.*, v. 68 no. 3, p. 312-319.
- Singer, D. M., Chatman, S. M., Ilton, E. S., Rosso, K. M., Banfield, J. F., and Waychunas, G. A., 2012, Identification of Simultaneous U(VI) Sorption Complexes and U(IV) Nanoprecipitates on the Magnetite (111) Surface: *Environ. Sci. Technol.*, v. 46 no. 7, p. 3811-3820.
- Sirguey, C., Silva, P., Schwartz, C., and Simonnot, M. O., 2008, Impact of chemical oxidation on soil quality: *Chemosphere*, v. 72 no. 2, p. 282-289.
- Sirtori, C., Zapata, A., Gernjak, W., Malato, S., Lopez, A., and Agueera, A., 2011, Solar photo-Fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS: *Water Res.*, v. 45 no. 4, p. 1736-1744.
- Sirtori, C., Zapata, A., Malato, S., Gernjak, W., Fernandez-Alba, A. R., and Aguera, A., 2009a, Solar photocatalytic treatment of quinolones: intermediates and toxicity evaluation: *Photochem. Photobiol. Sci.*, v. 8 no. 5, p. 644-651.
- Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agueera, A., and Malato, S., 2009b, Solar Photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater: *Environ. Sci. Technol.*, v. 43 no. 4, p. 1185-1191.
- Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agueera, A., and Malato, S., 2009c, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment: *Water Res.*, v. 43 no. 3, p. 661-668.
- Song, W., Cheng, M., Ma, J., Ma, W., Chen, C., and Zhao, J., 2006, Decomposition of hydrogen peroxide driven by photochemical cycling of iron species in clay: *Environ. Sci. Technol.*, v. 40 no. 15, p. 4782-4787.
- Starosci.R, and Sulkowsk.J, 1971, Study of acid-base equilibrium of Nalidixic-acid: *Acta Poloniae Pharmaceutica*, v. 28 no. 6, p. 601-603.
- Stevenson, J. E., Gay, K., Barrett, T. J., Medalla, F., Chiller, T. M., and Angulo, F. J., 2007, Increase in nalidixic acid resistance among non-typhi *Salmonella enterica* isolates in the United States from 1996 to 2003: *Antimicrob. Agents Chemother.*, v. 51 no. 1, p. 195-197.
- Stumm, W., and Lee, G. F., 1961, Oxygenation of ferrous iron: *Ind. Eng. Chem.*, v. 53 no. 2, p. 143-146.

Stumm, W., and Morgan, J. J., 1996, Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters., John Wiley & Sons.

Sun, S.-P., Zeng, X., and Lemley, A. T., 2013, Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 371, p. 94-103.

Sun, S. P., and Lemley, A. T., 2011, p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 349 no. 1-2, p. 71-79.

Swaddle, T. W., and Oltmann, P., 1980, Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation, with special reference to hydrothermal systems: *Canadian J. Chem.*, v. 58 no. 17, p. 1763-1772.

Tamaura, Y., Ito, K., and Katsura, T., 1983, Transformation of g-FeOOH to Fe₃O₄ by adsorption of iron(II) ion on g-FeOOH: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 189-194.

Tamtam, F., Le Bot, B., Dinh, T., Mompelat, S., Eurin, J., Chevreuil, M., Bonte, P., Mouchel, J.-M., and Ayrault, S., 2011a, A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediments: *J. Soils Sediments*, v. 11 no. 5, p. 852-859.

Tamtam, F., Mercier, F., Eurin, J., Chevreuil, M., and Le Bot, B., 2009, Ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry performance evaluation for analysis of antibiotics in natural waters: *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 393 no. 6-7, p. 1709-1718.

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q. T., Clement, M., and Chevreuil, M., 2008, Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions: *Sci. Total Environ.*, v. 393 no. 1, p. 84-95.

Tamtam, F., van Oort, F., Le Bot, B., Dinh, T., Mompelat, S., Chevreuil, M., Lamy, I., and Thiry, M., 2011b, Assessing the fate of antibiotic contaminants in metal contaminated soils four years after cessation of long-term waste water irrigation: *Sci. Total Environ.*, v. 409 no. 3, p. 540-547.

Tang, W. Z., and Huang, C. P., 1996, 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent: *Environ. Technol.*, v. 17 no. 12, p. 1371-1378.

Tofan-Lazar, J., and Al-Abadleh, H. A., 2012, ATR-FTIR Studies on the Adsorption/Desorption Kinetics of Dimethylarsinic Acid on Iron-(Oxyhydr)oxides: *J. Phys. Chem. A*, v. 116 no. 6, p. 1596-1604.

Toussaint, B., Chedin, M., Bordin, G., and Rodriguez, A. R., 2005, Determination of (fluoro)quinolone antibiotic residues in pig kidney using liquid chromatography-tandem mass spectrometry I. Laboratory-validated method: *J. Chromatogr., A*, v. 1088 no. 1-2, p. 32-39.

Trivedi, P., and Vasudevan, D., 2007, Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface: *Environ. Sci. Technol.*, v. 41 no. 9, p. 3153-3158.

Trolard, F., Génin, J.-M. R., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B., and Herbillon, A., 1997, Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopy: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61 p. 1107-1111.

- Tronc, E., Belleville, P., Jolivet, J.-P., and Livage, J., 1992, Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fenton adsorption: *Langmuir*, v. 8, p. 313-319.
- Tyre, B. W., Watts, R. J., and Miller, G. C., 1991, Treatment of 4 biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen-peroxide: *J. Environ. Qual.*, v. 20 no. 4, p. 832-838.
- Umezawa, N., Arakane, K., Ryu, A., Mashiko, S., Hirobe, M., and Nagano, T., 1997, Participation of reactive oxygen species in phototoxicity induced by quinolone antibacterial agents: *Arch. Biochem. Biophys.*, v. 342 no. 2, p. 275-281.
- Usman, M., Faure, P., Hanna, K., Abdelmoula, M., and Ruby, C., 2012a, Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination: *Fuel*, v. 96 no. 1, p. 270-276.
- Usman, M., Faure, P., Lorgeoux, C., Ruby, C., and Hanna, K., 2013, Treatment of hydrocarbon contamination under flow through conditions by using magnetite catalyzed chemical oxidation: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 20 no. 1, p. 22-30.
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., and Hanna, K., 2012b, Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation: *Appl. Catal., B*, v. 117, p. 10-17.
- Usman, M., Martin, S., Cimetiere, N., Giraudet, S., Chatain, V., and Hanna, K., 2014, Sorption of nalidixic acid onto micrometric and nanometric magnetites: Experimental study and modeling: *Appl. Surf. Sci.*, v. 299, p. 136-145.
- Valentine, R. L., and Wang, H. C. A., 1998, Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide: *J. Environ. Eng., Asce*, v. 124 no. 1, p. 31-38.
- van Vyncht, G., Janosi, A., Bordin, G., Toussaint, B., Maghui-Rogister, G., De Pauw, E., and Rodriguez, A. R., 2002, Multiresidue determination of (fluoro)quinolone antibiotics in swine kidney using liquid chromatography-tandem mass spectrometry: *J. Chromatogr., A*, v. 952 no. 1-2, p. 121-129.
- Vargas, F., and Rivas, C., 1997, Mechanistic studies on phototoxicity induced by antibacterial quinolones: *Toxic Substance Mechanisms*, v. 16 no. 1, p. 81-85.
- Vargas, F., Rivas, C., and Machado, R., 1991, Decarboxylation and singlet oxygen production in the photolysis of Nalidixic-acid: *J. Photochem. Photobiol., B*, v. 11 no. 1, p. 81-85.
- Venkatadri, R., and Peters, R. W., 1993, Chemical oxidation technologies - Ultraviolet-light hydrogen-peroxide, Fenton reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis: *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, v. 10 no. 2, p. 107-149.
- Venny, Gan, S. Y., and Ng, N. K., 2012, Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils: *Chem. Eng. J.*, v. 213, p. 295-317.
- Vikesland, P. J., Heathcock, A. M., Rebodos, R. L., and Makus, K. E., 2007, Particle size and aggregation effects on magnetite reactivity toward carbon tetrachloride: *Environ. Sci. Technol.*, v. 41 no. 15, p. 5277-5283.

- Vikesland, P. J., and Valentine, R. L., 2002, Iron oxide surface-catalyzed oxidation of ferrous iron by monochloramine: Implications of oxide type and carbonate on reactivity: *Environ. Sci. Technol.*, v. 36 no. 3, p. 512-519.
- Vione, D., Merlo, F., Maurino, V., and Minero, C., 2004, Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol: *Environ. Chem. Letters*, v. 2 no. 3, p. 129-133.
- Wada, K., Saniabadi, A. R., Umemura, K., Takiguchi, Y., and Nakashima, M., 1994, UV-dependent quinolone-induced human erythrocyte-membrane lipid-peroxidation - Studies on the phototoxicity of Y-26611, a new quinolone derivative: *Pharmacol. Toxicol.*, v. 74 no. 4-5, p. 240-243.
- Wagai, N., and Tawara, K., 1992a, Possible direct role of reactive oxygens in the cause of cutaneous phototoxicity induced by 5 quinolones in mice: *Arch. Toxicol.*, v. 66 no. 6, p. 392-397.
- Wagai, N., and Tawara, K., 1992b, Possible reasons for differences in phototoxic potential of 5 quinolone antibacterial agents - generation of toxic oxygen: *Free Radical Res. Commun.*, v. 17 no. 6, p. 387-398.
- Walling, C., 1975, Fenton's reagent revisited: *Acc. Chem. Res.*, v. 8 no. 4, p. 125-131.
- Walling, C., and Goosen, A., 1973, Mechanism of ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen-peroxide - effect of organic substrates: *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95 no. 9, p. 2987-2991.
- Wang, C., Liu, H., and Sun, Z., 2012, Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment: *Int. J. Photoenergy*.p.1-10.
- Wang, Y., Morin, G., Ona-Nguema, G., Juillot, F., Calas, G., and Brown, G. E., Jr., 2011, Distinctive Arsenic(V) Trapping Modes by Magnetite Nanoparticles Induced by Different Sorption Processes: *Environ. Sci. Technol.*, v. 45 no. 17, p. 7258-7266.
- Watts, R. J., Udell, M. D., Kong, S. H., and Leung, S. W., 1999, Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals: *Environ. Eng. Sci.*, v. 16 no. 1, p. 93-103.
- Wei, X., Chen, J., Xie, Q., Zhang, S., Ge, L., and Qiao, X., 2013, Distinct Photolytic Mechanisms and Products for Different Dissociation Species of Ciprofloxacin: *Environ. Sci. Technol.*, v. 47 no. 9, p. 4284-4290.
- Weissleder, R., Lee, A. S., Khaw, B. A., Shen, T., and Brady, T. J., 1992, Antimyosin-labeled monocrystalline iron-oxide allows detection of myocardial infarct - MR antibody imaging: *Radiology*, v. 182 no. 2, p. 381-385.
- Wetzstein, H. G., Stadler, M., Tichy, H. V., Dalhoff, A., and Karl, W., 1999, Degradation of ciprofloxacin by basidiomycetes and identification of metabolites generated by the brown rot fungus *Gloeophyllum striatum*: *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 65 no. 4, p. 1556-1563.
- White, A. F., Peterson, M. L., and Hochella, M. F., 1994, Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58 no. 8, p. 1859-1875.
- Xia, S., Gu, Z., Zhang, Z., Zhang, J., and Hermanowicz, S. W., 2014, Removal of chloramphenicol from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron particles: *Chem. Eng. J.*, v. 257, p. 98-104.

- Xiao, X., Sun, S.-P., McBride, M. B., and Lemley, A. T., 2013, Degradation of ciprofloxacin by cryptomelane-type manganese(III/IV) oxides: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 20 no. 1, p. 10-21.
- Xiao, Y., Chang, H., Jia, A., and Hu, J., 2008, Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry: *J. Chromatogr., A*, v. 1214 no. 1-2, p. 100-108.
- Xue, X., Hanna, K., Abdelmoula, M., and Deng, N., 2009a, Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations: *Appl. Catal., B*, v. 89 no. 3-4, p. 432-440.
- Xue, X., Hanna, K., and Deng, N., 2009b, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide: *J. Hazard. Mater.*, v. 166 no. 1, p. 407-414.
- Yang, X., Roonasi, P., Jolstera, R., and Holmgren, A., 2009, Kinetics of silicate sorption on magnetite and maghemite: An in situ ATR-FTIR study: *Colloids Surf., A*, v. 343 no. 1-3, p. 24-29.
- Yap, C. L., Gan, S., and Ng, H. K., 2011, Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils: *Chemosphere*, v. 83 no. 11, p. 1414-1430.
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H. J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., and Colvin, V. L., 2006, Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals: *Science*, v. 314 no. 5801, p. 964-967.
- Zapata, A., Velegraki, T., Sanchez-Perez, J. A., Mantzavinos, D., Maldonado, M. I., and Malato, S., 2009, Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability: *Appl. Catal., B*, v. 88 no. 3-4, p. 448-454.
- Zeng, X., Hanna, K., and Lemley, A. T., 2011, Cathodic Fenton degradation of 4,6-dinitro-o-cresol with nano-magnetite: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 339 no. 1-2, p. 1-7.
- Zhang, D., Niu, H., Zhang, X., Meng, Z., and Cai, Y., 2011, Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles: *J. Hazard. Mater.*, v. 192 no. 3, p. 1088-1093.
- Zhang, H., Chen, W.-R., and Huang, C.-H., 2008, Kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by manganese oxide: *Environ. Sci. Technol.*, v. 42 no. 15, p. 5548-5554.
- Zhang, H. C., and Huang, C. H., 2005, Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide: *Environ. Sci. Technol.*, v. 39 no. 12, p. 4474-4483.
- Zhang, J., Li, Z., Ge, G., Sun, W., Liang, Y., and Wu, L., 2009a, Impacts of soil organic matter, pH and exogenous copper on sorption behavior of norfloxacin in three soils: *J. Environ. Sci., China*, v. 21 no. 5, p. 632-640.
- Zhang, S., Zhao, X., Niu, H., Shi, Y., Cai, Y., and Jiang, G., 2009b, Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds: *J. Hazard. Mater.*, v. 167 no. 1-3, p. 560-566.