

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

وزارة التعليم والبحث العلمي

**UNIVERSITÉ DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **Doctorat 3eme Cycle LMD**

Option : Chimie analytique et environnement

Présentée Par

Mr. Mohamed El Amine KRIBÉCHE

Thème

**Dégradation photocatalytique des composés organiques en
solution aqueuse en présence de TiO_2 et des oxydes de fer.
Influence des acides carboxyliques.**

Soutenue le 21 Septembre 2016 devant le jury composé de

Pr K. Djebbar
Pr T. Sehili
Pr S. Brosillon
Pr M.F. Ghorab
Dr G.Plantard
Pr M. Cretin

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Université des frères Mentouri Constantine
Université des frères Mentouri Constantine
Université de Montpellier
Université de Badji Mokhtar Annaba
Université de Perpignan
Université de Montpellier

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en cotutelle (dans le cadre d'une bourse de formation Averroès) entre le Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, sous la direction du Professeur T. SEHILI et l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, sous la direction du Professeur P. MIELE. Je tiens à les remercier vivement de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions. Ma reconnaissance au programme AVERROES qui m'a permis de réaliser mon travail en finançant mon séjour de 19 mois à l'Institut Européen des Membranes, Université Montpellier et en particulier à Mme A. GONZALEZ d'avoir créé les meilleures conditions d'accueil à Montpellier.

Je tiens à remercier Monsieur K. Djebbar, Professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1 de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

J'adresse mes remerciements à Messieurs M.F. Ghorab, Professeur à l'université de Badji Mokhtar Annaba, M. Cretin, Professeur à l'Université de Montpellier et G. Plantard, Maître de Conférences à l'Université de Perpignan d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes vifs et sincères remerciements à monsieur Stephan BROSILLON, Professeur à l'Université Montpellier et à l'Institut Européen des Membranes qui a dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de compétences, d'efficacité et d'une grande disponibilité dont il a fait preuve au cours de la réalisation de ma thèse.

Tous mes remerciements vont à Tahar SEHILI, Professeur à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, qui a dirigé mes travaux de recherche avec un grand professionnalisme, et l'aide précieuse qui m'a apporté durant la réalisation du présent travail.

Je tiens à remercier les membres des deux laboratoires IEM et LSTE. Merci aux doctorants des deux équipes GPM et IP2. Merci aux collègues du Département de chimie de l'université des Frères Mentouri Constantine et aux collègues de l'école nationale supérieure de chimie de Montpellier.

Un remerciement spécial pour Marc CRETIN et Stefano DEABATE de m'avoir intégré dans plusieurs projets de recherche et d'enseignement supérieur.

Merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail de proche ou de loin, merci Eddy PETIT et Valérie BONNIOL.

Je tiens à remercier vivement les membres de ma famille pour leur soutien durant les périodes les plus difficiles, chacun à sa manière de près ou de loin. Merci à mes parents qui ont toujours pensé que j'allais réussir mes longues études, Merci à ma sœur, à mon frère et à ma fiancée.

Sommaire

Liste des figures	
Liste de tableaux	
Introduction générale	16
Chapitre I Étude bibliographique	20
I.1. Les pesticides	21
I.1.1. Définition	21
I.1.2. Classification des pesticides par famille	21
I.1.2.1. Les herbicides	21
I.1.2.2. Les fongicides	22
I.1.2.3. Les insecticides	22
I.1.3. Devenir des herbicides dans la nature	22
I.1.3.1. Les produits de dégradation des herbicides	23
I.1.4. Les herbicides phénylurées	24
I.1.5. La Pollution aquatique par les pesticides	26
I.2. Techniques de traitement des eaux	26
I.2.1. Les procédés de traitement classiques	26
I.2.1.1. Procédés physico-chimiques	26
I.2.1.2. Procédés biologiques	27
I.2.1.3. Incinération	27
I.2.2. Les procédés d'oxydation avancée	27
I.2.2.1. Les Radicaux hydroxyle	29
I.2.2.2. Inhibiteur des radicaux hydroxyle	30
I.2.2.3. Action des radicaux hydroxyle sur les composés organiques	31
I.3. Procédés d'oxydation avancée non adaptés à la lumière solaire	31

I.3.1. La Photolyse directe (UV)	32
I.3.2. La Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂ /UV)	33
I.3.3. Ozonolyse (O ₃ /UV)	34
I.3.4. La photoperoxonation (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	34
I.3.5. Ozonation	35
I.3.6. Peroxonation H ₂ O ₂ /O ₃	35
I.3.7. Procédé de Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	36
I.4. Procédés d'oxydation avancée adaptés à la lumière solaire	37
I.4.1. La photocatalyse hétérogène	37
I.4.1.1. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse	38
I.4.1.2. Principe de la photocatalyse hétérogène	39
I.4.1.3. Paramètres influençant le procédé photocatalytique	40
I.4.1.3.1. Taille et structure cristalline des particules du semi-conducteur	40
I.4.1.3.2. Position énergétique de la bande interdite	41
I.4.1.3.3. Intensité lumineuse et longueur d'onde de l'irradiation	42
I.4.1.3.4. Influence de la température de la solution	42
I.4.1.3.5. pH de la solution	43
I.4.1.3.6. Effet des ions en solution	43
I.4.1.3.7. Influence de la présence de donneurs et d'accepteurs d'électron	44
I.4.2. Procédés de photo-Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ /UV)	44
I.4.3. Procédé de Photo-Fenton-like (Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	45
I.5. Photocatalyseurs	46
I.5.1. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	46
I.5.2. Les oxyde de fer	47
I.5.2.1. Structure cristalline des oxydes de fer	48

I.5.2.2. Propriétés des oxy(hydroxy)des de fer	49
I.5.2.3. Dissolution des oxy(hydroxy)des de fer	49
I.5.3. Hématite	51
I.5.3.1. Structure cristalline	52
I.5.3.2. Morphologie	52
I.5.3.3. Stabilité de l'hématite	53
I.5.4. Propriétés semi-conductrices des oxydes de fer	53
I.6. Procédé Fe^{3+} /Acides polycarboxylique / UV	54
I.6.1. Système Ferrioxalate/UV	56
I.7. Conclusion/ Stratégies	61
Références bibliographiques	63
Chapitre II Matériels et méthodes	72
II.1. Préparation des solutions	73
II.2. Polluants (phénylurées)	73
II.3. Spectre d'absorption UV-Visible des herbicides	74
II.4. Réactifs	76
II.5. Démarches expérimentales	76
II.6. Réacteurs photochimiques	77
II.6.1. Lampes à vapeur de mercure	77
II.6.2. Irradiation monochromatique	77
II.6.2.1. Réacteur d'irradiation monochromatique à 254 nm	77
II.6.2.2. Réacteur Irradiation monochromatique à 365 nm	78
II.6.3. Irradiation solaire	81
II.7. Radiométrie	82

II.8. Mesure et caractérisation des réactifs	83
II.8.1. Caractérisation de l'oxyde de fer naturel	83
II.8.1.1. Analyses DRX	83
II.8.1.2. Analyse de la Fluorescence X	84
II.8.1.3. Analyses Raman	84
II.8.1.4. Analyses BET	85
II.8.2. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	86
II.8.3. Dosage du Fe ²⁺	86
II.8.4. Dosage de H ₂ O ₂	87
II.8.5. Mesure de l'oxygène dissous	89
II.9. Mesure des paramètres globaux de pollution	89
II.9.1. Demande chimique en oxygène (DCO)	89
II.9.2. Analyse du COT (Carbone organique totale)	90
II.9.3. Demande biologique en oxygène (DBO ₅)	91
II.9.4. Mesure de la toxicité	92
II.10. Analyse des polluants et des photoproduits	95
II.10.1. Chromatographie liquide à haute performance HPLC-UV	95
II.10.2. Chromatographie liquide ultra performance couplée à la masse (UPLC/MS/MS)	97
II.10.3. Chromatographie ionique	98
II.10.3.1. Dosage des ions chlorures et nitrates	99
II.10.3.2. Dosage des Acides carboxyliques	100
II.11. Détermination du coefficient de transfert d'oxygène k _{L,a}	101
Références bibliographiques	104

Chapitre III Étude photochimique	105
III.1. Étude des interactions : Polluant-Matériau et Polluant-irradiation UV	106
III.1.1. Interaction Polluant-Matériau (Adsorption)	106
III.1.2. Interaction Polluant-Lumière UV (Photolyse directe)	107
III.1.2.1. Photolyse directe à 365 nm	107
III.1.2.2. Photolyse directe à 254 nm	107
III.1.3. Conclusion	108
III.2. Étude de la dégradation photocatalytique du fenuron en solution aqueuse	109
III.2.1. Étude photochimique du système TiO ₂ /UV	109
III.2.1.1. Effet de la masse du TiO ₂ P25	109
III.2.1.2. Influence de la concentration initiale du fenuron	111
III.2.1.3. Influence du pH	112
III.2.1.4. Influence de la température de la solution	113
III.2.2. Étude photochimique du système Hématite/UV	114
III.2.2.1. Influence de la concentration de l'hématite	114
III.2.2.2. Influence de la concentration du fenuron	116
III.2.2.3. Influence de la température de la solution	118
III.2.2.4. Evidence de la formation des radicaux hydroxyle	118
III.2.2.5. Conclusion	119
III.3. Étude photochimique du système Hématite/Acide oxalique/UV	121
III.3.1. Principe du système photochimique	121
III.3.2. Optimisation des conditions opératoires	122
III.3.2.1. Optimisation de la concentration de l'acide oxalique	122
III.3.2.2. Optimisation de la concentration de l'hématite en présence de l'oxalate	124

III.3.2.3. Influence de la concentration de fenuron	126
III.3.2.4. Étude de l'évolution du pH du milieu	127
III.3.2.5. Transformation des ions Fe(II) et Fe(III)	129
III.3.2.6. Influence du pH initial de la solution	131
III.3.2.7. Effet des acides polycarboxyliques	133
III.3.2.8. La mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyle dans le système	136
III.3.2.9. Effet de la température	137
III.3.2.10. Irradiation solaire	137
III.3.2.11. Application du système aux trois herbicides	141
III.3.2.12. Dégradation d'un mélange des trois herbicides	142
III.4. Conclusion	145
Références bibliographiques	148
Chapitre IV Étude analytique et mécanisme de dégradation	152
IV.1. Minéralisation	153
IV.2. Taux d'abattement du carbone organique total (COT)	153
IV.3. Minéralisation ; Suivi de la DCO	155
IV.4. Photoproduits et mécanisme de dégradation	156
IV.4.1. Mécanisme de dégradation par photolyse directe à 254 nm	156
IV.4.2. Mécanisme de dégradation par le procédé Photo-Fenton-like à 365 nm	158
IV.5. Mécanisme de dégradation des phénylurées substitués	166
IV.6. Conclusion	168
Références bibliographiques	169

Chapitre V Rôle de l'oxygène dissous dans le processus photochimique	171
Introduction	172
V.1. Mise en évidence des besoins du système en oxygène	172
V.2. Effet de concentration de l'oxygène dissous sur l'efficacité de processus	174
V.3. Évolution du carbone organique totale et de la demande chimique en oxygène	176
V.4. Rôle de l'oxygène dissous en photo-Fenton-like	184
V.5. Régénération des ions Fe (II) sous irradiation	185
V.6. Effet de l'oxygénation sur la production du peroxyde de l'hydrogène	188
V.7. Détermination du coefficient de transfert d'oxygène $k_{l,a}$	192
V.8. Consommation des réactifs	195
V.9 Réduction de toxicité par le traitement photochimique	197
V.10. Conclusion	198
Références bibliographiques	199
Conclusion générale et perspectives	201

Liste des figures

- Figure I.1 Devenir des herbicides dans l'environnement
- Figure I.2 Structure chimique des phénylurées
- Figure I.3 Evolution du nombre de travaux publiés sur les POA
- Figure I.4 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyle
- Figure I.5 Classification des rayonnements selon la longueur d'onde
- Figure I.6 Schéma du mécanisme de dégradation par ozonolyse
- Figure I.7 Schéma du mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone
- Figure I.8 Spectre d'absorption de TiO_2 et spectre solaire reçu sur terre
- Figure I.9 Schéma du Principe de la photocatalyse hétérogène
- Figure I.10 Position énergétique de la bande gap des différents semi-conducteurs
- Figure I.11 La nature multidisciplinaire des oxydes de fer
- Figure I.12 Structure cristalline de l'hématite
- Figure I.13 Morphologies (lamellaire et rhomboédrique) de l'hématite
- Figure I.14 Schéma de la réaction de photolyse des complexes fer(III)-polycarboxylates
- Figure I.15 Diagramme de prédominance des espèces issues de la dissolution de l'acide oxalique ($2 \cdot 10^{-1}$ M)
- Figure I.16 Schéma du cycle de fer et des réactions principales de la photolyse directe de Ferrioxalate
- Figure I.17 Situation géographique du gisement de fer Chaabet El Balout
-
- Figure II.1 Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Fenuron (10^{-4} M)
- Figure II.2 Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Monuron (10^{-4} M)
- Figure II.3 Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Diuron (10^{-4} M)
- Figure II.4 Dispositif d'irradiation à 254 nm
- Figure II.5 Spectre d'émission de la lampe émettant à 254 nm
- Figure II.6 Dispositif d'irradiation monochromatique 1 à 365 nm
- Figure II.7 Spectre de l'émission de la lampe 365 nm
- Figure II.8 Schéma du dispositif d'irradiation monochromatique 2 à 365 nm
- Figure II.9 Schéma du dispositif d'irradiation monochromatique à 365 nm utilisé durant l'étude du rôle de l'oxygène dissous dans le mécanisme photochimique du système photo-Fenton-like
- Figure II.10 Schéma du réacteur en mode solaire
- Figure II.11 Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX
- Figure II.12 Spectre DRX du minerai naturel utilisé comme photocatalyseur
- Figure II.13 (A) Spectre Raman de l'oxyde de fer naturel collecté à température ambiante à 785nm et une puissance laser de 1mW, (B) Spectre Raman de l'hématite collecté à 632.8 nm et une puissance laser de 1mW
- Figure II.14 Courbe d'étalonnage pour dosage de Fe^{2+}
- Figure II.15 Courbe d'étalonnage pour dosage de H_2O_2

- Figure II.16 Oxymètre WTW- Oxi 340i équipé d'une sonde à oxygène Cellox 325
- Figure II.17 Photographie de l'analyseur Shimadzu TOC-V_{CSN}
- Figure II.18 Le type de bouteille Oxitop utilisée lors de la mesure de la DBO₅
- Figure II.19 Microtox analyser 5000
- Figure II.20 Chromatogrammes d'une solution du fénuron 10⁻⁴ M, phase mobile 45% MeOH et 55% eau, longueur d'onde de détection 238 nm
- Figure II.21 Exemples de courbes d'étalonnage CLHP obtenu pour le dosage des différents pesticides étudiés a) fénuron ; b) Mouron ; c) Diuron
- Figure II.22 Principe du système MS/MS
- Figure II.23 Exemples de courbes d'étalonnage CI obtenu pour le dosage des a) ammonium, b) nitrate
- Figure II.24 Droite d'étalonnage pour dosage des ions chlorures
- Figure II.25 Exemples de courbes d'étalonnages CI obtenu pour le dosage des acides : a) Acétique, b) formique, c) oxalique
- Figure II.26 Evolution de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu pendant la réaction de l'oxydation du sulfite par l'oxygène apporté au liquide en présence de 400 mg L⁻¹ de sulfite de sodium et 10 mg L⁻¹ du bichlorure de cobalt dans les systèmes a) aéré par agitation magnétique et b) oxygéné.
- Figure II.27 Détermination des droites ln (C_∞^{*} - C_{L0}) en fonction tu temps dans les systèmes, a) aéré, b) oxygéné
- Figure III.1 Évolution du spectre d'absorption UV du fénuron durant l'étude de l'adsorption sur hématite naturelle (a) 1g L⁻¹ et sur TiO₂ P25 (b) 1g L⁻¹ à pH libre
- Figure III.2 Cinétiques de photodégradation du fénuron (10⁻⁴ M) par photolyse directe à λ=365nm et λ=254 nm
- Figure III.3 Constante de vitesse de la dégradation du fénuron en fonction de la masse de TiO₂
- Figure III.4 Évolution de la concentration du fénuron sous irradiation monochromatique à 365 nm en présence de 1g L⁻¹ de TiO₂, [fénuron]= 10⁻⁴ M
- Figure III.5 Evolution de la vitesse initiale de dégradation du fenuron en fonction de sa concentration dans le milieu. [TiO₂]₀= 1 g L⁻¹
- Figure III.6 Modification de la charge du TiO₂ en fonction du pH
- Figure III.7 Cinétiques de dégradation du fénuron en fonction de la concentration de l'hématite. [fénuron]₀= 10⁻⁴ M (λ=365nm)
- Figure III.8 Constante apparente de vitesse de dégradation du fénuron en fonction de la masse de l'oxyde de fer naturel
- Figure III.9 Cinétiques de dégradation du fenuron à différentes concentrations par photocatalyse hétérogène, [hématite]₀= 1g L⁻¹ (λ=365nm). (■ 10⁻⁴M, ■ 5.10⁻⁵M et ■ 10⁻⁵M)
- Figure III.10 Influence du tertio-butanol (2%) sur la dégradation photocatalytique du fénuron en présence d'une suspension fénuron-Hématite, [fénuron]₀=10⁻⁴ M, [Hématite]₀= 1 g L⁻¹
- Figure III.11 Evolution de la concentration du fénuron en présence de différentes

- concentrations initiales de l'acide oxalique en présence de l'hématite naturelle 1 g L^{-1} sous irradiation UV à 365 nm à 20°C . $[\text{Fénuron}]_0=10^{-4} \text{ M}$
- Figure III.12 Evidence spectroscopique de la formation du complexe entre le fer et oxalate à l'obscurité en fonction du temps $[\text{Hématite}]_0=0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Oxalate}]_0=10^{-3} \text{ M}$
- Figure III.13 (a) Cinétiques de dégradation du fénuron en présence de différentes concentrations initiales de l'hématite naturelle en présence d'acide oxalique 10^{-3} M sous irradiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$) $[\text{Fénuron}]_0=10^{-4} \text{ M}$. (b) Évolution de la constante de vitesse de dégradation de fénuron en fonction de la dose de l'oxyde de fer naturel
- Figure III.14 Évolution du pH des solutions de fénuron 10^{-4} M sous irradiation à 365 nm en présence de l'acide oxalique 10^{-3} M et de différentes concentrations de l'hématite naturelle
- Figure III.15 Cinétiques de disparition de l'oxalate pendant l'irradiation monochromatique à 365 nm dans le système hématite/UV/Oxalate en présence et en absence du fénuron, $[\text{Oxalate}]_0=10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Hématite}]_0=0.1 \text{ g L}^{-1}$
- Figure III.16 (a) Cinétique de formation du fer (II) en présence de 0.1 g L^{-1} d'hématite et de 10^{-3} M d'acide oxalique. (b) Influence de la concentration initiale de l'hématite sur la quantité de Fe(II) formé après deux heures d'irradiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$)
- Figure III.17 Effet du pH de la solution sur la photodégradation du fénuron 10^{-4} M en présence de l'acide oxalique 10^{-3} M sous irradiation UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$). (pH ajusté à l'acide sulfurique)
- Figure III.18 Effet des acides carboxyliques a) sur la photodégradation de fénuron, b) sur la formation de Fe(II), en présence de l'hématite naturelle 0.1 g L^{-1} . $[\text{Acide carboxylique}]_0=10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fénuron}]_0=10^{-4} \text{ M}$. pH initial imposé par les acides
- Figure III.19 Cinétiques de dégradation du fénuron 10^{-4} M par le système hématite/oxalate/UV dans les conditions optimales et en présence du tertio-butanol
- Figure III.20 Cinétiques de photodégradation du fénuron sous irradiation à 365 nm à différentes températures dans le système hématite/oxalate/UV dans les conditions optimales, $[\text{Fénuron}]_0=10^{-4} \text{ M}$, pH=3
- Figure III.21 Cinétiques de dégradation du fénuron par le système Hématite-Oxalate sous irradiation UV₃₆₅ et sous irradiation solaire $[\text{Fénuron}]_0=10^{-4} \text{ M}$
- Figure III.22 Cinétiques de formation du fer (II) en présence de 0.1 g L^{-1} d'hématite et 10^{-3} M d'acide oxalique sous irradiation solaire et UV
- Figure III.23 Cinétiques de dégradation des trois herbicides (fénuron, monuron et diuron) par le système photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle et sous irradiation UV à 365 nm, $[\text{herbicide}]_0=10^{-4} \text{ M}$
- Figure III.24 Chromatogrammes d'une solution mélange de 3 herbicides à 10^{-4} M (a) $t=00 \text{ min}$ et (b) 360 min , phase mobile 45% MeOH et 55% eau, longueur d'onde de détection 248 nm
- Figure III.25 Cinétiques de dégradation d'un mélange de trois herbicides fénuron, monuron et diuron par le système photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle, sous irradiation UV à 365 nm
- Figure III.26 (a) Cinétiques de dégradation des trois herbicides fénuron, monuron et diuron

dans le mélange par le système photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle et sous irradiation UV à 365 avec ajout de l'oxalate à 120 min. (b) évolution de la concentration de l'oxalate dans le milieu

- Figure IV.1 Évolution du taux d'abattement du carbone organique totale en fonction du temps. $[\text{TOC}]_0 = 34 \text{ mg L}^{-1}$
- Figure IV.2 Évolution de la DCO pendant l'irradiation en présence de l'hématite et l'oxalate, $[\text{DCO}]_0 = 62.86 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, $[\text{féuron}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$
- Figure IV.3 Schéma de la déméthylation des chloro-phénylurées par photolyse directe proposé par Jirkovsky et al.
- Figure IV.4 Mécanisme de formation de composés 4-et 2-amino-N, Ndimethylbenzamide sous irradiation à 254 nm
- Figure IV.5 Chromatogramme UPLC obtenu après 4h d'irradiation d'une solution 10^{-4} M de féuron en présence de l'oxalate 10^{-3} M et l'oxyde de fer naturel 0.1 g L^{-1} . Longueur d'onde de détection 238 nm
- Figure IV.6 a) Evolution de la concentration de l'oxalate sous irradiation en absence du féuron, b) Evolution de la concentration des acides carboxyliques produits lors de la dégradation du féuron 10^{-4} M par le procédé de photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle
- Figure IV.7 Evolution de la concentration des ions ammonium produits lors de la dégradation du féuron 10^{-4} M par le procédé de photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle
- Figure IV.8 Mécanisme de dégradation du féuron par les radicaux hydroxyle issus du système Photo-Fenton-Like
- Figure IV.9 Mécanisme de formation du sous-produit P6
- Figure IV.10 Cinétiques de formation des produits de dégradation du féuron 10^{-4} M durant le traitement par le système photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle à 0.1 g L^{-1} et de l'acide oxalique à 10^{-3} M
- Figure IV.11 Cinétiques des ions chlorures pendant la dégradation du monuron et du diuron 10^{-4} M par le système Photo-Fenton-Like, $[\text{hématite naturelle}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{acide oxalique}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$.
- Figure V.1 Cinétique de disparition du féuron (■) et de consommation de l'oxygène dissous (■) dans le milieu aéré par agitation, $\text{pH}=3$, $[\text{Féuron}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Hématite naturelle}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$
- Figure V.2 Evolution de la concentration du féuron dans le système photo-Fenton-like sous irradiation à 365 nm dans les quatre systèmes ; (■) système désoxygéné, (●) système oxygéné, (◆) système aéré et (▲) Système avec aération forcé
- Figure V.3 Evolution du taux d'abattement du COT dans le système photo-Fenton-like sous irradiation à 365 nm dans quatre systèmes différents (■) Système désoxygéné (●) Système oxygéné, (◆) Système aéré et (▲) Système avec aération forcé. $[\text{TOC}]_0 = 34 \text{ mg L}^{-1}$
- Figure V.4 Chromatogrammes des échantillons rassemblés après 360 minutes de traitement dans les systèmes aéré et oxygéné. $\lambda_{\text{détection}} = 238 \text{ nm}$

- Figure V.5 Evolution du pH de la solution mélange fenuron-oxalate (10^{-3}M - 10^{-4}M) sous irradiation monochromatique à 365 nm dans (■) Système désoxygéné (●) Système oxygéné, (◆) Système aéré et (▲) Système avec aération forcée
- Figure V.6 Évolution de la DCO durant le traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like dans ; (●) système oxygéné, (◆) système aéré. $[\text{DCO}]_0 = 62.86 \text{ mg O}_2/\text{L}$
- Figure V.7 Évolution du ratio DCO/ DBO_5 durant le traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like dans le système oxygéné. $[\text{DBO}_5]_0 = 24 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{DCO}]_0 = 62,86 \text{ mg L}^{-1}$
- Figure V.8 Évolution de l'AOSC associé a) au fenuron et aux produits de dégradation, b) au le mélange fenuron, photoproduits et oxalate durant le traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like dans le système aéré et oxygéné
- Figure V.9 Évolution de la concentration des ions Fe(II) dans le mélange oxalate-hématite (10^{-3} M , 0.1 g L^{-1}) sous irradiation UV à 365 nm. a) en présence de l'oxygène ;(◆) système aéré, (●) système oxygéné. b) en absence de l'oxygène (■) système désoxygéné
- Figure V.10 Évolution de la concentration de l'oxalate sous irradiation par (■) photolyse directe et dans le mélange oxalate-Hématite (10^{-3} M , 0.1 g L^{-1}) sous irradiation UV à 365 nm, en présence de l'oxygène ;(■) Système oxygéné, (■) Système aéré et en absence de l'oxygène ; (■) Système Désoxygéné
- Figure V.11 Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène sous irradiation à 365 nm dans le procédé photo-Fenton-like en utilisant une hématite naturelle dans les systèmes (◆) Aéré, (●) Oxygéné et (■) Désoxygéné
- Figure V.12 La consommation des espèces chimiques pendant la dégradation du Fenuron par le procédé photo-Fenton-like avec une aération assurée uniquement par agitation magnétique à ($t = 360$ minute). $[\text{Fenuron}]_0 = 10^{-4}\text{M}$, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{OFN}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ avec OFN; oxyde de fer naturel et TOT; transfert d'oxygène total
- Figure V.13 Évolution de la toxicité de la solution sous irradiation dans système oxygéné

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physico-chimiques et toxicité du fenuron, du monuron et du diuron
Tableau I.2	Pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques
Tableau I.3	Propriétés des principaux oxydes et oxy-hydroxyde de fer
Tableau I.4	Constantes d'acidité des oxydes et oxy-hydroxyde de fer
Tableau I.5	Caractéristiques morphologiques de l'hématite
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques et toxicité du fenuron, du monuron et du diuron
Tableau II.2	Liste des Réactifs utilisés, fournisseur et pureté
Tableau II.3	Fractions de la composition chimique de l'oxyde de fer naturel obtenues par Fluorescence X
Tableau II.4	Nombre de gouttes de l'inhibiteur de nitrification par flacon DBO en fonction de la plage de mesure estimée
Tableau II.5	Conditions chromatographiques d'analyse CLHP des composés
Tableau II.6	Caractéristiques de la droite d'étalonnage de chaque herbicide
Tableau II.7	Conditions d'analyses en chromatographie ionique
Tableau II.8	Caractéristiques des droites d'étalonnage des ions nitrates, ammonium et chlorures
Tableau II.9	Caractéristiques des droites d'étalonnage des acides carboxyliques
Tableau III.1	Vitesses initiales de dégradation du fenuron à différentes concentrations
Tableau III.2	Vitesse initiale de la dégradation du fenuron par photocatalyse hétérogène, [Hématite]= 1g.L ⁻¹
Tableau III.3	pH, constante de vitesse, coefficient de corrélation et le taux de dégradation du fenuron en présence de 1g L ⁻¹ d'oxyde de fer naturelle en fonction de différentes concentrations de l'acide oxalique
Tableau III.4	Vitesse initiale de la dégradation du fenuron par le système Hématite-oxalate-UV _{365nm} , [Hématite]=1g L ⁻¹ , [Oxalate] ₀ =10 ⁻³ M
Tableau III.5	Constante de vitesse, coefficient de corrélation et le taux de dégradation et le temps de demi-vie du fenuron
Tableau III.6	Constante de vitesse, coefficient de corrélation, le taux de dégradation et le temps de demi-vie du fenuron
Tableau III.7	Constante de vitesse, coefficient de corrélation, taux de dégradation et temps de demi-vie du mélange fenuron, monuron, diuron. [Herbicide] ₀ =10 ⁻⁴ M
Tableau IV.1	Liste des photoproduits détectés par UPLC-MS haute résolution, temps de rétention, la masse du pic, fragment observé et la masse du fragment
Tableau V.1	Constante de vitesse, coefficient de corrélation, et temps de demi-vie associés à la disparition du fenuron dans les quatre systèmes
Tableau V.2	Valeurs du coefficient de transfert d'oxygène k _L .a dans le système aéré et le système oxygéné

Publications

M.E. Kribeche, H. Mechakra, T. Sehili, S. Brosillon, Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide α -Fe₂O₃, influence of polycarboxylic acids, *Environ Technol*, 37 (2016) 172-182.

H. Mechakra, T. Sehili, M.A. Kribeche, A.A. Ayachi, S. Rossignol, C. George, Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways, *J Photoch Photobio A*, 317 (2016) 140-150.

M E A. Kribéche, T. Sehili, G. Lesage, J. Mendret, S. Brosillon, Insight into photochemical oxidation of Fenuron in water using iron oxide and oxalate : the roles of the dissolved oxygen, *Journal Photochem and Photobio A: Chemistry* 329, (2016) 120–129

Communications orales

Role of dissolved oxygen in the degradation of fenuron herbicide by photo-Fenton-like system, **10th European Congress of Chemical Engineering**, Nice 2015.

Phototransformation du fenuron (3-phenyl-1,1-diméthylurea) en présence d'une suspension d'hématite naturelle (Fe₂O₃) en solution aqueuse. Influence de l'acide oxalique, **Journée nationale de chimie Annaba**, Annaba 2013.

Communication par Poster

Adsorption and photocatalytic degradation of azo dye (orange methyl), **International Symposium on Catalysis and Speciality Chemicals**, Tlemcen 2012.

Introduction générale

Aujourd'hui, l'humanité est confrontée à un grave problème lié à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. En effet, depuis des années, plusieurs polluants organiques issus des activités humaines liées à son mode de vie moderne sont rejetés quotidiennement dans l'environnement aquatique, certains de ces polluants possèdent un caractère cancérigène tandis que la majorité écrasante des autres sont toxiques. Avec la prise de conscience des risques liés à ce problème, la réglementation internationale dans le domaine de l'eau n'a pas cessé d'évoluer. La directive européenne cadre eau (DCE) avait pour objectif général d'atteindre en 2015 le bon état des différents milieux aquatiques sur tout le territoire européen. Cette réglementation impose aujourd'hui aux gouvernements l'amélioration de leurs systèmes d'épuration.

Le secteur agricole a connu un développement considérable en faisant un usage important de pesticides et de produits phytosanitaires, grâce à ces substances, les parasites et les mauvaises herbes sont détruites et les récoltes sont améliorées en garantissant la disponibilité et la qualité des produits agricoles. L'Algérie utilise environ 6000 à 10000 tonnes de pesticides par an [1]. La consommation des pesticides en France est estimée à 110 000 tonnes par an, soit 100 000 tonnes utilisées en agriculture, auxquelles il faut ajouter environ 10 000 tonnes pour les autres utilisations, ce chiffre fait de la France le troisième consommateur mondial après les Etats-Unis et le Japon et de loin, le premier utilisateur de pesticides en Europe [2]. Une enquête du magazine 'UFC-Que choisir' parue en mars 2012 montre que l'agriculture est à l'origine de la pollution des deux tiers de l'eau potable en France, par diffusion dans l'environnement de pesticides et de nitrates.

En mars 2015, l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC) a évalué la cancérogénicité des pesticides et a identifié cinq pesticides organophosphorés ayant un caractère cancérigène [3].

Les herbicides sont les pesticides les plus utilisés dans le monde de l'agriculture [4]. Ces pesticides et leurs résidus sont détectés aujourd'hui partout dans l'environnement ; dans les fruits, dans les légumes et même dans le corps humain. Les 15 substances pesticides les plus quantifiées dans les cours d'eau en France métropolitaine en 2011 sont en majorité des herbicides ou leurs dérivés. Il, s'agit de deux métabolites et trois substances interdites d'utilisation : l'atrazine et le métolachlore (utilisation interdite depuis 2003) et le Diuron (utilisation interdite depuis fin 2008) [5].

Avec la prise de conscience des risques que les pesticides peuvent porter à la santé humaine et à l'environnement, plusieurs études se sont intéressées à l'identification et à la quantification de ces molécules dans l'environnement. Les résultats de ces études ont montré la présence des résidus de ces pesticides dans les produits alimentaires et dans les eaux souterraines et les eaux de surface [6], [7]. Les herbicides Fenuron, Monuron et Diuron présentant des risques humains et environnementaux ont été détectés dans les eaux de surface et les eaux de ruissellement urbain parfois à des concentrations de plusieurs microgrammes par litre, cette situation impose le développement de nouvelles approches pour les procédés de traitement des eaux permettant l'élimination de ces molécules toxiques et non biodégradables.

Les stations de traitement biologiques ne permettent pas le traitement des substances difficilement biodégradables ou toxiques, ces systèmes présentent de nombreuses contraintes au niveau économique mais aussi au niveau technique pour respecter la nouvelle réglementation d'où la nécessité de la mise au point de procédés de traitement spécifiques.

L'oxydation présente une alternative pas ou peu productrice de pollution secondaire, la dégradation oxydative permet de rendre les effluents biodégradables ou moins toxiques ce qui permet par la suite l'application d'un éventuel traitement biologique. Depuis des années, de nombreuses études réalisées à l'échelle de laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité d'une nouvelle classe de techniques d'oxydation ; les procédés d'oxydation avancée (POA) pour le traitement de divers effluents. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyle. Les radicaux hydroxyle sont des espèces hautement actives et qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, ils sont capables de réagir rapidement et d'une manière non sélective avec la plupart des composés organiques indésirables, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

Le développement de ces procédés d'oxydation avancée dans les filières de traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés. On distingue plusieurs groupes de (POA) : des procédés d'oxydation chimique en phase homogène, des procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène et qui peuvent permettre l'exploitation de l'énergie solaire, des procédés d'oxydation sonochimique et finalement des procédés d'oxydation électrochimique.

L'objectif de cette étude est la mise en place d'un procédé de traitement photochimique pour l'élimination des pesticides et leurs résidus dans l'eau, en utilisant un matériau naturel non toxique vis-à-vis de l'homme et de l'environnement et permettant la collecte de l'énergie solaire. L'exploitation de la lumière solaire permet de réduire le coût du traitement.

Ce travail de thèse porte sur la dégradation photocatalytique des herbicides phénylurées en solution aqueuse en présence d'un oxyde de fer naturel de phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ provenant d'un gisement situé au nord est d'Algérie et/ou en présence d'un photocatalyseur classique (TiO_2). L'hématite naturelle peut être un bon candidat potentiel pour la photocatalyse hétérogène. En l'occurrence, ce matériau est stable, pas cher, respecte l'environnement et possède une bande interdite suffisamment petite (2.2 eV) pour absorber 45% de la radiation solaire incidente ce qui permet éventuellement de réduire le coût énergétique du traitement.

Plusieurs études ont montré le potentiel de ces oxydes purs ou dopés en tant que photocatalyseurs. Cependant, rares sont celles qui sont allées jusqu'à l'étude de l'activité photocatalytique des oxydes de fer naturels et jusqu'à la compréhension du rôle des différentes espèces dans le mécanisme photochimique.

Il est bien connu aujourd'hui que les oxydes de fer existent largement dans la nature et qu'ils sont photochimiquement actifs [8]. Les réactions photochimiques impliquées par les oxydes de fer sont omniprésentes dans l'eau naturelle [9]. Dans la nature, l'acide oxalique, le fer et la lumière solaire peuvent établir un système Photo-Fenton-Like homogène si le fer existe en forme dissoute ou un système photo-Fenton-like hétérogène quand le fer se trouve sous une forme solide (oxyde de fer) [10], [11], [12].

En effet, les acides mono ou di-carboxyliques peuvent induire la dissolution des oxydes de Fe(III) présents en suspension et former des complexes photo-actifs. L'irradiation de ces suspensions mène à la photo-dissolution réductrice des complexes de fer et les radicaux hydroxyle sont produits dans ce cas via la réaction de Fenton.

Le but de ce travail était d'observer la photodégradation des herbicides phénylurées et notamment la photodégradation du fenuron en utilisant un oxyde de fer naturel comme source de Fe(III). Le rôle des acides carboxyliques et les différentes espèces photoactives dans ce processus photochimique sera également examiné. Le rôle de l'oxygène dissous dans le mécanisme photochimique du procédé photo-Fenton-like reste malgré l'importance de cette

question très peu étudié, une partie importante de ce travail servira à éclairer ce point. Le mécanisme de dégradation du fenuron sera également mis en évidence.

La thèse est présentée en cinq grands chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les pesticides, la contamination des eaux naturelles par ces molécules, une description des méthodes de traitement classiques et des principaux procédés d'oxydation avancée et notamment le procédé photo-Fenton-like.

Le second chapitre s'attache à expliquer la démarche expérimentale suivie durant la thèse. Les techniques de caractérisation des matériaux, les techniques d'analyse des échantillons, les conditions expérimentales ainsi que le matériel utilisé durant la réalisation de ce projet. La caractérisation de l'oxyde de fer naturel figure également dans ce deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude photochimique de la photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO_2 ou l'oxyde de fer naturel et à l'étude photochimique du procédé photo-Fenton-like en utilisant notre oxyde de fer naturel comme source de fer et différents acides carboxyliques comme agents complexant, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions. L'étude des interactions entre le polluant (fenuron) et les matériaux et des interactions entre le polluant et la lumière UV figure au début de ce chapitre.

Le quatrième chapitre porte sur le mécanisme de dégradation du fenuron par le système photo-Fenton-like et sur l'identification des produits de dégradation issus de l'oxydation du fenuron par les radicaux hydroxyle.

Le cinquième chapitre se focalise précisément sur l'étude du rôle de l'oxygène dissous dans le mécanisme photochimique du système photo-Fenton-like. Cette partie de thèse est très originale vue le nombre négligeable des travaux réalisés sur cette problématique. L'efficacité du système est évaluée à la fin par la mesure de plusieurs paramètres tels que la DBO_5 et la toxicité des solutions traitées.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les pesticides

I.1.1. Définition

Les molécules appelées pesticides regroupent l'ensemble des substances chimiques utilisées souvent dans le secteur agricole et destinées à la destruction des parasites, des mauvaises herbes et toutes les espèces indésirables de nature végétale ou animale, cette dénomination concerne les substances appliquées avant ou après la récolte, pendant le stockage et pendant le transport des récoltes.

Cette appellation provient du nom anglais "pests", ce nom signifie les insectes ou les plantes nuisibles. Ce sont des substances utilisées par les agriculteurs pour combattre les ravageurs, les maladies et les mauvaises herbes [13]. L'utilisation de ces substances est inévitable car les mauvaises herbes développent une grande compétition en matière d'éléments nutritifs avec les plantes cultivées [14].

I.1.2. Classification des pesticides par famille

Aujourd'hui il existe plus de 800 substances actives utilisées pour les traitements des cultures, ces substances sont classées dans trois grandes familles, ce classement est basé sur la nature de l'espèce nuisible contre laquelle la substance est utilisée. On distingue les herbicides, les fongicides et les insecticides.

I.1.2.1. Les herbicides : Cette classe est la plus importante des pesticides car elle est la plus utilisée lors du traitement des cultures, ces molécules qui possèdent des structures chimiques complexes sont destinés à la destruction des mauvaises herbes. Les herbicides sont aujourd'hui classés en 35 familles chimiques, bien que chaque molécule possède des propriétés particulières, les herbicides de la même famille présentent des structures chimiques semblables et de nombreuses caractéristiques communes. Les familles les plus connues sont les phénylurées substituées (Fenuron, Monuron, Diuron), les carbamates, les triazines et les chlorophenoxyalcanoïques.

Les herbicides peuvent être de nature organique de synthèse comme ils peuvent être de nature inorganique, ils peuvent être sélectifs impliquant un seul type de mauvaises herbes ou non sélectif impliquant le désherbage total.

La caractérisation d'un herbicide signifie la détermination de la nature et la teneur en matière active, le mode et la dose de son emploi. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à

l'étude de la dégradation photochimique des herbicides phénylurées (fenuron, monuron et diuron).

I.1.2.2. Les fongicides : cette classe de pesticides est destinée à combattre la prolifération des champignons pathogènes et à lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Ces dommages sont souvent causés par l'invasion du mycélium de champignons microscopiques. Les fongicides les plus utilisés sont de nature organique : carbamates ou triazoles alors qu'à l'époque, c'était principalement des sels cupriques ; le soufre et certains de ses dérivés minéraux.

I.1.2.3. Les insecticides : cette classe de pesticides est destinée à détruire les insectes nuisibles aux végétations cultivées. Selon leurs natures chimiques, ils se répartissent en trois groupes : substances minérales, substances organiques naturelles et produits organiques de synthèse. Ces produits organiques de synthèse sont actuellement les plus utilisés dans le secteur agricole.

I.1.3. Devenir des herbicides dans la nature

La dispersion des pesticides dans les différents compartiments de l'écosystème (eau-sol-air) est très rapide. Dans ces milieux, plusieurs processus biogéochimiques déterminants le devenir de ces herbicides dans l'environnement sont mis en jeu (figure I.1). Ces mécanismes peuvent être d'une part abiotiques, de nature physique (volatilisation, adsorption sur les sols, lessivage) ou de nature chimique (hydrolyse, photodégradation), et d'une autre part biotiques lorsqu'il s'agit de l'absorption et de la métabolisation par les différents microorganismes vivants dans le milieu.

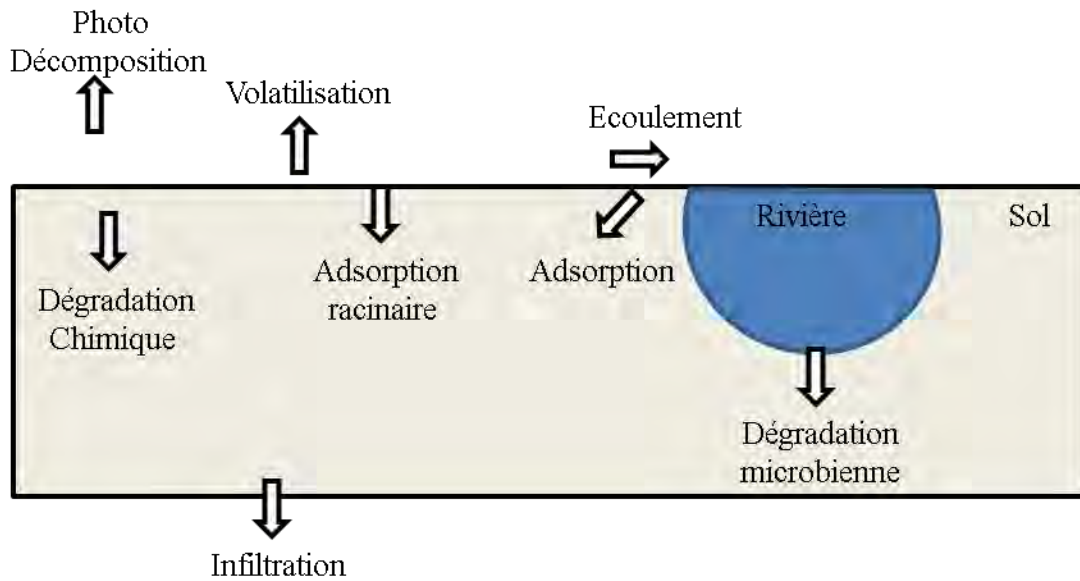


Figure I.1 : Devenir des herbicides dans l'environnement.

Les trois principales voies d'élimination des pesticides sont :

- Dégradation chimique, microbiologique ou photochimique.
- Fixation par les plantes.
- Ruissellement ou infiltration en profondeur.

Ces molécules restent soit emprisonnées dans les sols et se dégradent très lentement sous l'action des bactéries (le temps de demi-vie du diuron dans le sol est estimé à 90 jours), soit elles sont transportées par ruissellement vers les eaux de surface en provoquant leur contamination.

I.1.3.1. Les produits de dégradation des herbicides

La détermination des produits de dégradation des herbicides s'est avérée très importante car cela permet de connaître et d'évaluer leur toxicité vis-à-vis de la santé des hommes, des animaux et de l'environnement. En général, les produits de dégradation sont moins toxiques que leurs composés parents sauf pour certaines exceptions [15]. En effet, dans les circonstances naturelles, plusieurs processus microbiologiques peuvent avoir lieu dans le sol. La N-oxydation de certains composés mène directement à la formation des composés nitroso, ces composés possèdent une grande toxicité et une haute cancérogénicité. D'autre part, les ions nitrate ou nitrite du sol peuvent réagir avec ces composés nitroso en formant des

composés N-nitroso-amines qui sont encore plus toxiques et cancérigènes que les composés nitroso [16].

I.1.4. Les herbicides phénylurées

Le fenuron, le monuron et le diuron sont des herbicides de la famille chimique des phénylurées substitués, ils se différencient entre eux par le nombre des atomes de chlore portés par le cycle aromatique, ils sont sélectifs et largement utilisés dans le secteur agricole. Ces herbicides phénylurées sont utilisés pour le traitement des cultures ainsi que pour le désherbage des bordures de voirie [17], [18]. Aujourd'hui on les détecte partout dans l'environnement, leurs présences dans les eaux de surface et de ruissellement urbaine a été mise en évidence parfois à plusieurs microgrammes par litre [19], ces herbicides sont potentiellement toxiques ce qui fait que leur élimination est une réelle nécessité.

Les composés de type phénylurées ont en commun une fonction phényle sur l'un des atomes de l'azote, ils sont tous dérivés de l'urée ($H_2N-CO-NH_2$), cependant ils se différencient entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique.

On distingue deux principaux groupes d'herbicides phénylurées selon la fonction N-terminale substituée, soit une fonction méthyles et une fonction méthoxy soit deux fonctions méthyles (figure I.2).

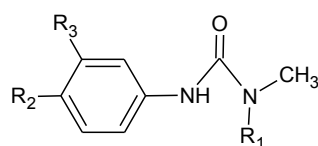


Figure I.2 : Structure chimique des phénylurées.

Dans le cadre de notre travail nous avons choisi trois herbicides phénylurées qui appartiennent au groupe des pesticides N-diméthyles et qui se différencient entre eux par le nombre de substituants portés par le cycle aromatique : le diuron, le monuron et le fenuron.

La solubilité d'une molécule est un paramètre très important influençant les réactions chimiques. D'après le tableau I.1, la solubilité de ces phénylurées diminue avec l'augmentation du nombre des atomes de chlore portés par le groupement phényle.

La polarité de ces phénylurées a été mesurée en fonction du coefficient de partage n-octanol/eau ($\text{Log } K_{\text{Oct-eau}}$) qui mesure la distribution à l'équilibre de ce composé entre l'eau et un solvant faiblement polaire (le n-octanol).

La dose létale 50 (DL₅₀) présente un paramètre permettant d'évaluer la toxicité des molécules vis-à-vis des mammifères, elle représente la dose provoquant la mort de 50% d'une population animale. Les phénylurées étudiées ne présentent pas une grande toxicité aiguë. Les principaux effets chroniques semblent consister en une tendance à l'anorexie et l'anémie [20]. En plus de ces effets chroniques, le monuron possède des propriétés carcinogènes.

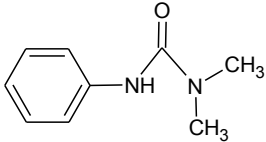
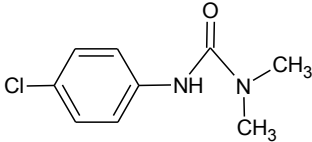
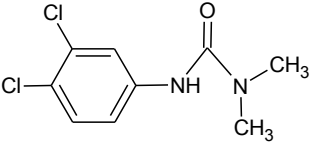
Nom	Fenuron	Monuron	Diuron
R ₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ₂	H	H	Cl
R ₃	H	Cl	Cl
Structure Chimique			
Nom chimique	3-phényl-1,1-diméthylurée	3-(4-Chlorophényl)-1,1-diméthylurée	3-(3,4-Dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
Masse molaire	164,2	198,7	233,1
Solubilité dans l'eau (mg L ⁻¹ à 25°C)	3850	230	42
DL ₅₀ rat ingestion (mg/kg)	7500	3600	3400
Polarité	1.8	2.0	2.9

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques et toxicité du fenuron, du monuron et du diuron.

I.1.5. La Pollution aquatique par les pesticides

La pollution par les pesticides est principalement due à leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Les eaux de surface véhiculent la totalité des polluants provenant des activités humaines telles que les pesticides et les produits phytosanitaires, d'un point de vue environnemental, l'utilisation agricole des pesticides pourrait poser de graves problèmes de pollution liés à la faible sélectivité des cibles et à la dispersion de ces molécules dans les autres compartiments de l'environnement. La présence de ces pesticides dans les eaux de surface et de ruissellement urbaine a été mise en évidence parfois par plusieurs microgrammes par litre [19]. En 2011, la concentration totale moyenne en pesticide dans les cours d'eau et les eaux souterraines dans certaines régions en France métropolitaine a été estimée à plus de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ et plus de 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivement [21].

I.2. Techniques de traitement des eaux

Les techniques de traitement des eaux n'ont pas cessé de se développer depuis des dizaines d'années, les recherches se sont concentrées sur le développement de nouvelles techniques permettant la dégradation de ces polluants et le recyclage des eaux usées ou polluées par un certain type de molécule chimique. On distingue aujourd'hui deux types de procédés ; les procédés classiques qui sont souvent utilisés pour les traitements primaires des eaux usées et les procédés d'oxydation avancée qui se sont avérés très avantageux et qui mènent souvent à la minéralisation des molécules organiques présentes dans le milieu aquatique.

I.2.1. Les procédés de traitement classiques

I.2.1.1. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques sont des procédés classiques regroupant les techniques de séparation solide-liquide, précipitation, coagulation, floculation, décantation et les techniques de l'adsorption [22], les techniques d'échange d'ions [23], l'adsorption sur charbon actif [24] et les technologies membranaires [17].

Ces techniques transforment les polluants de la phase aqueuse vers une autre phase et par conséquent un traitement secondaire est nécessaire, leur principe est basé sur la concentration et sur la séparation des polluants, puis les incinérés ou les mettre en décharge.

I.2.1.2. Procédés biologiques

Les procédés biologiques ne peuvent pas être toujours applicables au traitement des rejets industriels à cause de leurs grandes teneurs en polluants organiques et de leur très faible biodégradabilité. En revanche ces techniques peuvent être appliquées au traitement des eaux résiduaires urbaines [26], [27].

L'inconvénient majeur de ces techniques est la génération de grandes quantités de boues biologiques à retraiter et avec un coût supplémentaire élevé.

I.2.1.3. Incinération

L'incinération est un procédé de traitement efficace mais qui est économiquement très coûteux [28], [29]. Cette technique est très pratique dans les cas des petits volumes présentant une forte concentration de polluant, elle est soumise à une réglementation très stricte en raison de la possibilité de la production de dioxines provenant des fumées d'incinération toxiques.

De nouvelles techniques de traitement ont vu le jour ces deux dernières décennies, il s'agit d'un ensemble de techniques prometteuses qui ont été développées dans le domaine du traitement des eaux et qui sont appelées "Procédés d'Oxydation Avancée". Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) sont des techniques alternatives aux techniques du traitement classiques et qui se sont révélées très intéressantes pour l'élimination des polluants organiques non biodégradables. Ces techniques reposent sur un principe commun. Parmi les POA, l'oxydation photochimique peut conduire à la minéralisation complète et non sélective des polluants organiques en CO₂ et en ions inorganiques.

I.2.2. Les procédés d'oxydation avancée

L'appellation "procédés d'oxydation avancée" (POA) est une appellation commune qui regroupe plusieurs techniques d'oxydation chimique capables de dégrader les substances qui sont fortement résistantes aux techniques de traitement classiques.

La variété des procédés d'oxydation avancée (POA) diffère des façons de produire des radicaux hydroxyle qui réagissent d'une façon non sélective avec la matière organique. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) se sont avérés efficaces pour l'élimination des polluants organiques dans l'eau, ils représentent une alternative hautement efficace aux techniques de traitement conventionnelles. Le développement de ces procédés pour le

traitement des eaux contaminées est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $\cdot\text{OH}$.

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation et propres. De plus, elles ont la particularité de pouvoir traiter les contaminants organiques résistant aux techniques de traitement classiques.

Pendant ces 30 dernières années, le nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydation avancée a connu une croissance significative. La figure I.3 illustre le nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989. La quantité de ces travaux est si importante car ces procédés ont la capacité de dégrader non sélectivement tous les types de polluants organiques dans n'importe quel état physique (liquide solide ou gazeux). Cet avantage a permis l'application de ces procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées ainsi que les effluents contenant plusieurs polluants organiques réfractaires. Bien que l'oxydation des polluants puisse être totale, une oxydation partielle peut permettre de diminuer la toxicité des composés réfractaires pour pouvoir les traiter par traitement biologique conventionnel.

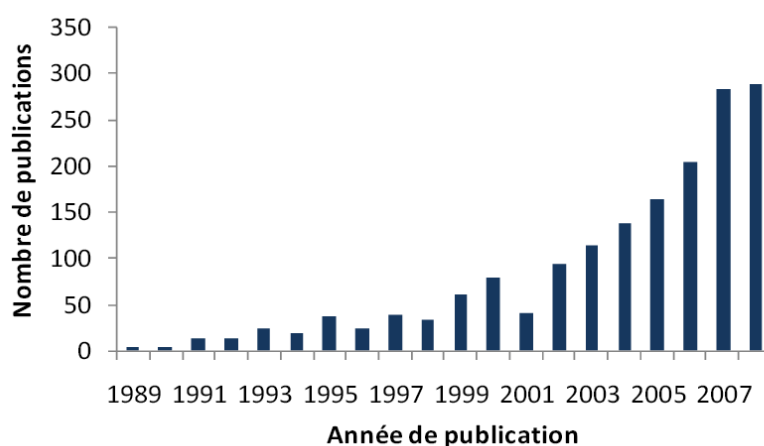


Figure I.3 : Évolution du nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989 [30].

Les radicaux hydroxyle sont des espèces oxydantes extrêmement réactives vis-à-vis des polluants organiques, ils ont la capacité de réagir avec les polluants organiques réputés difficilement oxydables par les voies de traitement classiques avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à 10^{10} $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ [31].

Les radicaux hydroxyle sont produits par différents procédés d'oxydation comme l'irradiation par les ultraviolet (UV) (Marsilla et *al.*, 1997) [32], la combinaison du peroxyde d'hydrogène

et l'irradiation ultraviolet ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), le procédé de Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$) (Walling, 1974) [33], le procédé de photo-Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (Pignatello, 1992) [34], l'ozonation (O_3), l'ozonolyse (O_3/UV) (Baxendale et Wilson, 1957) [35], la photocatalyse hétérogène, le matériau le plus utilisé dans ce domaine est le dioxyde de titane (TiO_2/UV) (Ollis et Al-Ekabi, 1993) [36] et le processus de photo-Fenton-like. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire les radicaux $\cdot\text{OH}$ par différentes techniques (figure I.4).

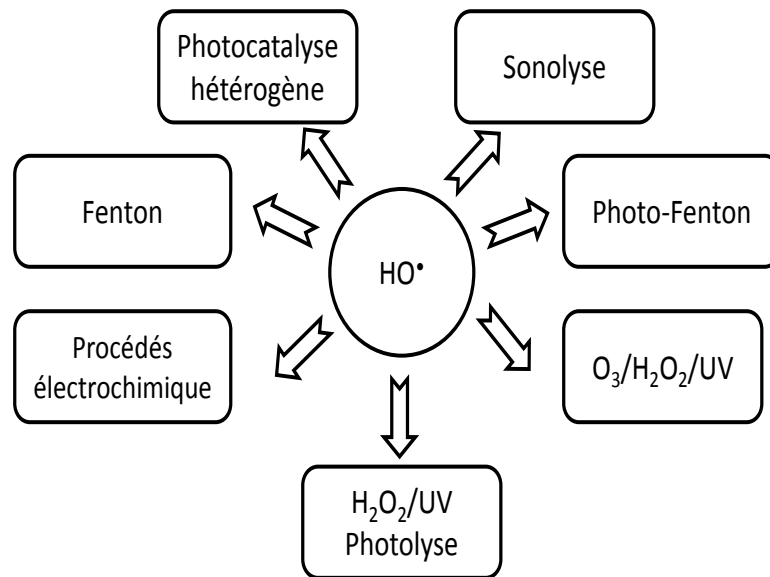


Figure I.4 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyle.

Les POA présentent les avantages suivants :

- L'exploitation de l'énergie solaire ce qui peut diminuer le coût de traitement.
- Faciles à mettre en œuvre.
- Ne produisent pas des boues à la fin du traitement.
- Permettent la dégradation totale des polluants organiques.

I.2.2.1. Les Radicaux hydroxyle

Le radical hydroxyle est une molécule composée de deux atomes ; un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène, ce radical possède sur son orbitale externe un électron célibataire. Le radical hydroxyle se produit par une rupture homolytique d'une liaison covalente ; les deux électrons de cette liaison se partagent sur chaque atome. Cette caractérisation lui confère un caractère fortement polaire, et par conséquent, il est très réactif vis-à-vis des composés

organiques, inorganiques et même bactériens, ces radicaux hydroxyle sont caractérisés par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec.

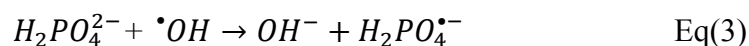
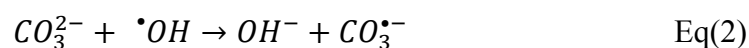
Le pouvoir d'oxydation approprié à plusieurs oxydants chimiques est présenté sur le tableau I.2, les valeurs montrent que les radicaux hydroxyle sont l'espèce chimique possédant le pouvoir d'oxydation le plus important parmi tous les oxydants à base d'oxygène, le radical hydroxyle est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor.

Oxydant	Réaction	Potentiel standard, E_0 (V/ESH)
Radical hydroxyle	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
Ion permanganate	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Oxygène	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

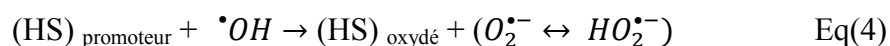
Tableau I.2 : Pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques.

I.2.2.2. Inhibiteur des radicaux hydroxyle

Certains éléments qui peuvent être présents dans une eau pourraient limiter la production des radicaux hydroxyle ou inhiber leur action, ce sont les inhibiteurs des radicaux hydroxyle, ils réagissent avec ces radicaux $\cdot\text{OH}$ sans toutefois générer de radical superoxyde. Dans les eaux naturelles, les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates et les hydrogénophosphates :



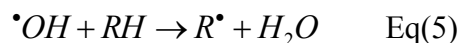
Il est également possible de rencontrer dans les eaux naturelles des espèces appelées promoteurs de radicaux libres (ions formiates, alcools et acides humiques) qui génèrent un nouveau radical actif (ion radical superoxyde) en consommant un radical hydroxyle :



I.2.2.3. Action des radicaux hydroxyle sur les composés organiques

En présence des composés organiques, les radicaux hydroxyle peuvent réagir de trois façons différentes :

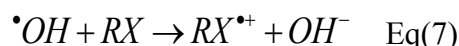
1. Par arrachement d'un atome d'hydrogène :



2. Par addition électrophile sur les liaisons π ou des cycles aromatiques :



3. Par un transfert électronique :



En milieu alcalin fort, les radicaux $\cdot OH$ existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène $O^{\bullet-}$ ($pK_a = 11,9$) réagissant plus lentement vis-à-vis des composés organiques par attaque nucléophile, à pH acide (proche de 3), c'est la forme acide qui prédomine, la réaction vis-à-vis de la matière organique se fait par attaque électrophile.

Les procédés d'oxydation avancée reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyle $\cdot OH$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques.

On distingue deux types de procédés d'oxydation avancée ; des procédés adaptés à l'utilisation de lumière solaire et des procédés non adaptés à l'utilisation de la lumière solaire. Selon la longueur d'onde d'irradiation requise ; les procédés d'oxydation photochimiques nécessitent soit une irradiation UV soit la lumière solaire naturelle.

I.3. Procédés d'oxydation avancée non adaptés à la lumière solaire

On distingue deux types de procédés d'oxydation avancée, des procédés photochimiques qui nécessitent une source lumineuse pour le déroulement de la réaction (Photocatalyse hétérogène) et des procédés non photocatalytiques (Fenton). Certains procédés d'oxydation avancée photochimiques ne sont pas adaptés à la lumière solaire mais nécessitent une irradiation par les rayons ultraviolets, ces procédés ne peuvent avoir une compatibilité avec la lumière solaire en raison de la faible énergie des rayonnements solaires reçus sur la terre.

Les rayonnements ultraviolets sont d'une grande importance dans le domaine du traitement des eaux, soit seuls (UVC désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques,

(peroxyde d'hydrogène et/ou ozone), ou avec des catalyseurs (dioxyde de titane et les oxydes de fer).

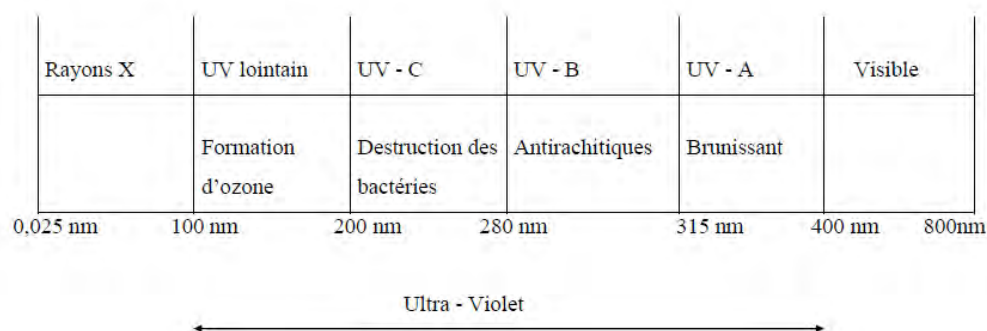


Figure I.5 : Classification des rayonnements selon la longueur d'onde.

Les rayonnements UV sont classés en trois classes selon la longueur d'onde, on distingue les UV-A qui correspondent aux longueurs d'onde allant de 315 à 400 nm. Ils représentent 95% des ultraviolets solaires parvenant à la surface de la Terre. Les UV-B correspondent aux longueurs d'onde allant de 280 à 315 nm. Ils représentent 5% des UV solaires parvenant à la surface de la Terre. Cependant, les UV-C correspondent aux longueurs d'onde allant de 200 à 280 nm. Ce sont les ultraviolets les plus agressifs, ils sont en principe totalement filtrés et absorbés à haute altitude au niveau des régions les plus élevées de la couche d'ozone.

I.3.1. La Photolyse directe (UV)

Le principe de la photolyse directe est très simple, il s'agit d'apporter à la molécule une énergie sous forme d'irradiation pour atteindre un état excité. En générale, le niveau énergétique des rayons solaires reçus sur terre n'est pas suffisant d'où l'importance de l'irradiation par des rayons ultraviolets plus énergétiques que les photons solaires reçu sur terre et spécifiquement par des UVC de courtes longueurs d'ondes. La décomposition de la molécule se fait par des interactions directes entre le photon et la molécule cible. Plusieurs études ont montré que la dégradation des composés organiques toxiques est possible par oxydation basée sur l'irradiation UV, Mokriani *et al.* ont observé la dégradation du phénol sous irradiation UV [37]. Beltrán *et al.* ont étudié le traitement de deux eaux usées rassemblées d'une distillerie et d'une usines de traitement des tomates par irradiation UV à 254 nm [38].

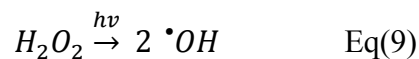
La photolyse de l'eau, équation Eq(8) pourrait contribuer à la dégradation des molécules organiques en solution aqueuse, cette réaction est considérée comme une source importante des radicaux $\bullet OH$. Cependant, le rendement quantique est très bas.



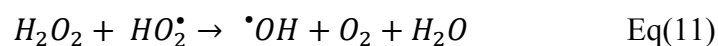
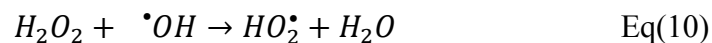
I.3.2. La Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂/UV)

L'absorption d'un photon possédant une énergie suffisante par une molécule pourrait conduire à son excitation, cette excitation met la molécule dans le besoin de gagner ou de perdre un électron, cela explique comment une espèce fortement réactive comme les radicaux hydroxyle pourrait être produite par un processus de transfert électronique au niveau de la molécule de H₂O₂ excitée.

Le mécanisme le plus accepté de la réaction de production des $\cdot OH$ par une simple irradiation UV de H₂O₂ à une longueur d'onde inférieure à 360 nm (UV/H₂O₂) est la rupture de la liaison chimique O-O sous l'action des ultraviolets en formant deux radicaux hydroxyle selon l'équation Eq(9) [38].

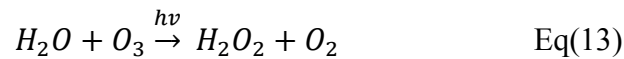


Il s'est révélé que le taux de photolyse du peroxyde d'hydrogène dépend du pH de la solution irradiée, l'acidification du milieu est préférée car $HO_2\cdot$ possède probablement un coefficient d'absorption molaire plus élevé à 254 nm, les radicaux hydroxyle peuvent attaquer le peroxyde d'hydrogène menant à la séquence suivante :



I.3.3. Ozonolyse (O₃/UV)

L'ozonolyse est une technique d'oxydation très efficace permettant la destruction des molécules organiques toxiques et réfractaires dans l'eau. Le principe sur lequel est basé ce processus est simple ; en présence d'une molécule d'eau, la molécule de l'ozone se décompose en une molécule d'oxygène et une molécule du peroxyde d'hydrogène [39], le mécanisme réactionnel est expliqué par la séquence suivante :



La production des radicaux hydroxyle par ce système nécessite la coprésence de trois éléments, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'irradiation UV, le mécanisme de dégradation par ozonolyse est schématisé par la figure I.6.

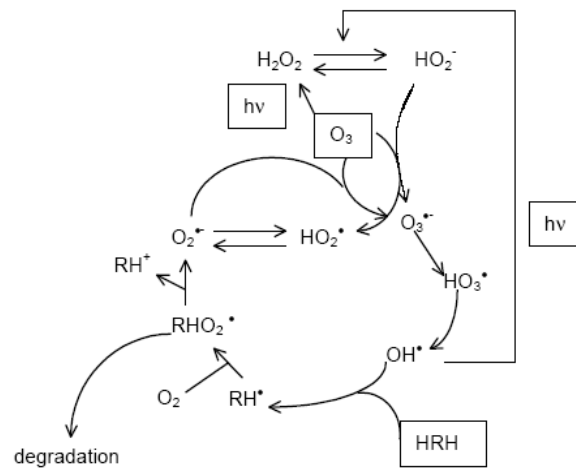


Figure I.6 : Schéma du mécanisme de dégradation par ozonolyse [31].

I.3.4. La photoperoxonation (O₃/H₂O₂/UV)

L'irradiation de l'ozone en présence du peroxyde de l'hydrogène à une longueur d'onde au voisinage de 254 nm permet la photolyse de H₂O₂ et de l'ozone à la fois [39]. La photolyse de H₂O₂ sous l'effet de la lumière UV est souvent utilisée pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, en faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancée. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 3\,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus élevé que celui de H₂O₂ ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ce qui permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H₂O₂/UV.

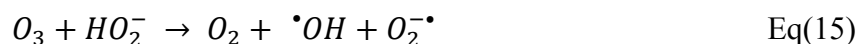
I.3.5. Ozonation

L'ozone est un gaz qui possède une très grande instabilité car il est constitué de trois atomes d'oxygène. Cette grande instabilité lui confère une capacité oxydante très importante vis-à-vis des composés organiques (pesticides et organismes pathogènes).

L'ozonation des composés organiques dissous dans l'eau fait partie des procédés d'oxydation avancée car les radicaux hydroxyle sont produits lors de la décomposition de l'ozone. La combinaison des deux mécanismes de dégradation des composés dépendra du pH du milieu et de la dose de l'ozone [38], l'ozone moléculaire peut réagir directement avec des composés organiques en solution aqueuse par une attaque électrophile aux endroits possédant une densité électronique importante. Ce mécanisme peut avoir lieu avec certains polluants tels que le phénol. Le taux d'attaque des radicaux hydroxyle est 100 fois plus important que celui de la réaction de l'ozone moléculaire, la réactivité de l'ozone avec les composés organiques et inorganiques a été élucidée par Hoigné et Bader en 1983 [40]. Vittenet et *al.* ont étudié la dégradation du 2,4-DMP par simple ozonation et en présence des zéolithes SOD, LTA et FAU X, ils ont montré que la présence de ces zéolithes augmente le taux de minéralisation de la solution traitée [41]. En plus du processus de l'oxydation, l'ozone diminue la couleur et la turbidité de l'eau et constitue un désinfectant très puissant.

I.3.6. Peroxonation H_2O_2/O_3

Le principe de ce procédé repose sur la combinaison de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène afin de produire une quantité importante des radicaux hydroxyle, ce procédé possède une efficacité plus importante que celle du procédé d'ozonation car le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionique avec l'ozone ce qui mène à la formation des radicaux hydroxyle selon l'équation Eq(15).



Les radicaux hydroxyle libérés de cette réaction, initient la suite du mécanisme radicalaire de décomposition de H_2O_2 , ces réactions ont été optimisées par Paillard en 1988 à pH 7.7, le ratio H_2O_2/O_3 est égal à 0,5. Ce mécanisme radicalaire est schématisé par la figure I.7 [42].

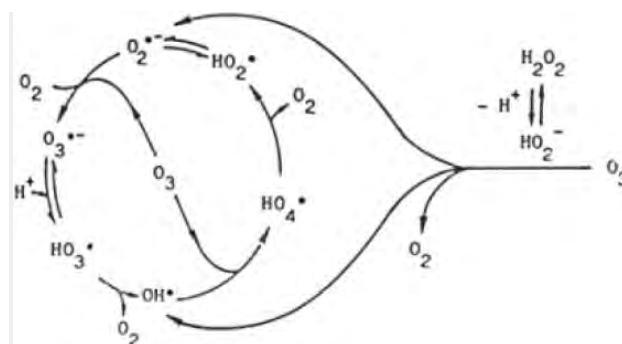


Figure I.7 : Schéma du mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone [42].

I.3.7. Procédé de Fenton

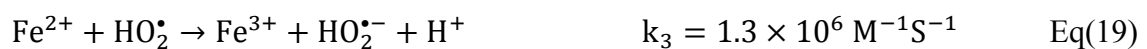
La réaction de Fenton a été découverte par H.J.H Fenton en 1894 lors de son étude de l'oxydation des acides poly-carboxyliques par le peroxyde de l'hydrogène, il a noté qu'il y avait une forte promotion en présence des ions ferreux.

Quarante ans plus tard Haber-Weiss (1934) a expliqué le mécanisme en révélant que l'agent oxydatif efficace de cette réaction de Fenton était le radical hydroxyle ($\text{HO}\cdot$), avec M comme métal de transition, le Fer ou le cuivre [43] Eq(16).



La réaction de Fenton est considérée comme une technologie physico-chimique, elle est définie comme la génération catalytique des radicaux hydroxyle résultant des réactions en chaîne entre l'ion ferreux et le peroxyde de l'hydrogène, l'oxydation des composés organiques implique l'activité fortement oxydative des radicaux hydroxyle capables de dégrader et même de minéraliser la plupart des solutions contenant les composés organiques (polluants organiques) d'une manière non sélective. Le procédé de Fenton est un procédé d'oxydation catalytique en milieu homogène, ce procédé nécessite la coprésence d'un agent oxydant (H_2O_2) et un catalyseur (Fe^{+2}) pour la production des radicaux hydroxyle.

En absence de la lumière et des agents complexant, le mécanisme le plus accepté de la décomposition de H_2O_2 dans la solution aqueuse homogène à une acidité contrôlée, implique la formation de hydroxyperoxyl ($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$) et les radicaux hydroxyle [44], [45]. La régénération des ions métalliques peut suivre différents chemins. En revanche, pour les ions de Fe^{2+} , le mécanisme le plus accepté a été décrit par les équations ci-dessous [46].



Durant le déroulement du processus de Fenton, les ions de Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} , ces ions de fer ferrique sont par la suite réduits en Fe^{2+} et ainsi de suite, c'est pourquoi le fer est considéré comme catalyseur. Grace à sa haute efficacité bien établie, La réaction de Fenton a attiré beaucoup d'attention. En revanche, on distingue deux inconvénients lors de la mise en

œuvre de la réaction Fenton dans le domaine de traitement des eaux. D'abord, le pH optimal pour la réaction est limité à 2.0 - 4.0 ; la plus haute efficacité est obtenue au pH 2.8-3.0 [47], [48]. À pH supérieure à 4.0, la réaction de Fenton semble défavorisée en raison de la précipitation du Fe^{3+} .

La gamme du pH peut être élargie dans le cas où la réaction de Fenton se développe dans un milieu hétérogène qui utilise des oxydes de fer solides comme un catalyseur au lieu des ions libres de fer [48]. Les nanoparticules des oxydes de fer améliorent fortement l'activité catalytique de la réaction grâce à leur grande surface spécifique, qui fournit potentiellement des sites plus actifs pour la génération des radicaux hydroxyle [49], [50]. Une source lumineuse peut aussi améliorer l'efficacité de la réaction en améliorant la génération des radicaux hydroxyle et le recyclage des ions Fe(II)/Fe(III) , il s'agit de la réaction de photo-Fenton.

I.4. Procédés d'oxydation avancée adaptés à la lumière solaire

Parmi les procédés d'oxydation avancée photochimiques, certains sont adaptés à l'exploitation de la lumière solaire :

I.4.1. La photocatalyse hétérogène

La pollution de l'environnement et l'insuffisance des ressources énergétiques dans le monde constituent deux défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. La photocatalyse hétérogène est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire et l'élimination des contaminants organiques dans l'eau.

I.4.1.1. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Les oxydes métalliques sont des matériaux très résistants à la photo-corrosion, ils possèdent une structure électronique à bande interdite réduite et par conséquent, ils sont très utilisés en photocatalyse hétérogène. La stabilité et le caractère non toxique sont des critères importants du choix d'un photocatalyseur pour son utilisation dans le domaine de traitement des eaux. Le dioxyde de titane (TiO_2) est aujourd'hui le photocatalyseur le plus utilisé dans ce domaine avec l'inconvénient majeur d'une bande interdite d'environ (3.1 eV), donc, il n'absorbe qu'une petite proportion de la lumière visible (5%) (Figure I.8).

L'hématite est un oxyde de fer qui peut être un bon candidat potentiel pour la photocatalyse hétérogène, en l'occurrence, ce matériau est stable, pas cher, respecte l'environnement et possède une bande interdite suffisamment petite (2.1 eV) pour absorber 45% de la radiation solaire incidente.

L'irradiation lumineuse est nécessaire à l'excitation d'un semi-conducteur. La photocatalyse hétérogène ne pourra pas avoir lieu sauf si le rayonnement est absorbable par le semi-conducteur. Les rayonnements peuvent-être fournis par une source artificielle, tels que les lampes à vapeur de mercure (basse, moyenne ou haute pression) ou par une source naturelle, tels que la lumière solaire, plusieurs études ont montré que l'utilisation de la lumière solaire pour le traitement des eaux par le procédé photocatalytique augmente le rendement de la réaction de dégradation et diminue le coup du traitement.

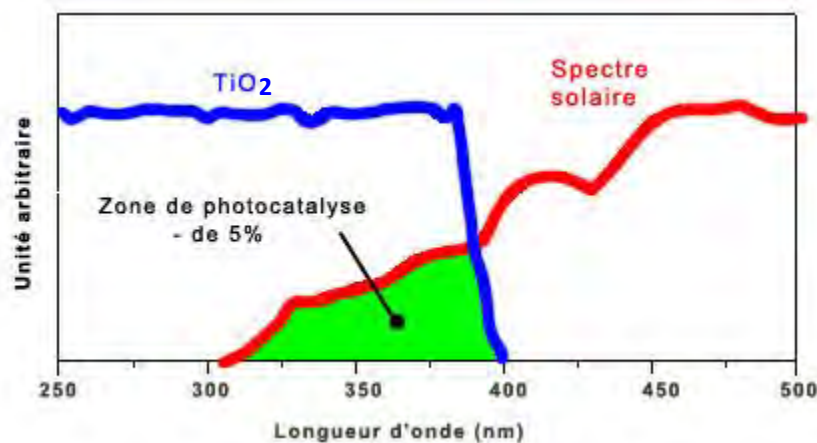


Figure I.8 : Comparaison du spectre d'absorption de TiO_2 et du spectre solaire reçu sur terre.

I.4.1.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique qui repose sur le principe de l'irradiation d'un catalyseur, généralement un semi-conducteur, avec une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur, ce semi-conducteur s'excite sous l'effet de la lumière pour former des sites de réduction électro-donneurs et des sites d'oxydation électro-accepteurs d'électrons et ainsi induit des réactions d'oxydoréduction. Ces sites sont très oxydatifs et capables d'oxyder tout type de composés organiques dans l'eau en raison de la formation des radicaux hydroxyle [51].

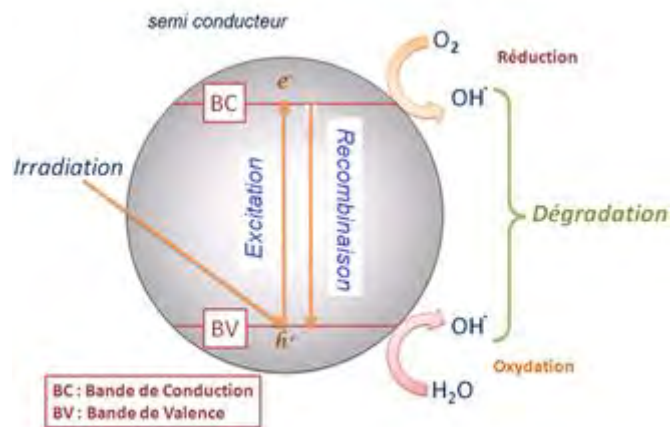
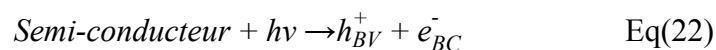


Figure I.9 : Schéma du Principe de la photocatalyse hétérogène.

Il est clair d'après la figure I.9 que sous excitation lumineuse, l'électron (e^-) de la bande de valence (BV) du semi-conducteur est éjecté vers la bande de conduction (BC) en laissant une charge positive appelée trou positif noté (h^+) dans la BV selon l'équation Eq(22). En absence d'accepteurs d'électron, ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur Eq(23). En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O, OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyle $\cdot OH$ (potentiel d'oxydation 2,8V).

a- Excitation :



b- Recombinaison :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend principalement de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Il a été montré que si l'intensité lumineuse est trop importante, un maximum de production des radicaux hydroxyle est atteint.

Dans le système de photo-oxydation TiO_2/UV deux voies de réactions sont prévues : la première concerne les réactions d'oxydation causées par les trous positifs conduisant à la formation des radicaux hydroxyle et la deuxième concerne les réactions de réduction résultant du transfert de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Généralement

les meilleures performances photocatalytiques observées ont été toujours obtenues avec le dioxyde de titane. En outre, l'anatase est la forme allotropique la plus active parmi les différentes formes disponibles de TiO₂.

La photocatalyse apparaît bien appropriée non seulement à la décoloration des effluents aqueux, mais aussi à la minéralisation jusqu'à la formation des produits de minéralisation CO₂, H₂O, NO₃⁻, SO₄²⁻ [52]. L'efficacité de cette dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension, l'intensité lumineuse, la concentration en O₂ dissous, la température du milieu, le pH de la solution et la concentration en polluants [53]. Elle peut dépendre également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [52], [53].

Durant le traitement photocatalytique des solutions aqueuses, les molécules organiques sont minéralisées en petites molécules inorganiques selon l'équation Eq(24) :



I.4.1.3. Paramètres influençant le procédé photocatalytique

Les réactions photocatalytiques sont des processus complexes avec beaucoup de facteurs influençant leurs cinétiques.

I.4.1.3.1. Taille et structure cristalline des particules du semi-conducteur

Il a été montré que la taille des particules du semi-conducteur joue un rôle très important en photocatalyse hétérogène et notamment dans le phénomène de la recombinaison des charges [54]. Si le transfert des charges obéit au modèle de WALK, le temps moyen pour le transfert de charge pour migrer de l'intérieur à la surface de la particule du photocatalyseur peut être exprimé comme suit Eq(25) [55].

$$T_d = r^2 / \pi^2 D_e \quad \text{Eq(25)}$$

Où r est le rayon de la particule et D_e est le coefficient de diffusion ; c'est une propriété intrinsèque du photocatalyseur. La formule montre que la réduction de la taille des particules (r) est favorable pour le transfert de charge et pour une efficacité plus importante des photons.

La diminution des tailles des particules augmente le rapport surface-volume du catalyseur et par conséquent, la concentration des sites actifs augmente ce qui produit une réactivité plus

importante, En revanche, une taille des particules inférieure à une certaine valeur critique mène à des effets non favorisés [56].

La haute cristallinité des nanoparticules ou des films des semi-conducteurs a montré l'amélioration de leurs photo-activités [57]. La décomposition de H_2O_2 a été récemment étudiée en irradiant des oxydes de fer de différentes cristallinités [58]. Les résultats ont montré que l'efficacité photocatalytique des nanoparticules de l'oxyde de fer a été fortement influencée par la cristallinité des particules ainsi que leur superficie.

I.4.1.3.2. Position énergétique de la bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur est définie comme la différence d'énergie entre la limite de sa bande de conduction et celle de sa bande de valence. Elle indique les limites thermodynamiques des réactions photochimiques provoquées par le transfert des charges.

La réaction d'oxydation est possible si l'emplacement de la bande interdite du photocatalyseur est favorable au potentiel d'oxydation de la molécule adsorbé à sa surface. Cependant, pour la réaction de réduction, la limite de la bande de conduction du semi-conducteur doit être dans une position supérieure que le potentiel de la molécule cible. La position énergétique de la bande interdite des différents semi-conducteurs est présentée sur la figure I.10 [59], [60].

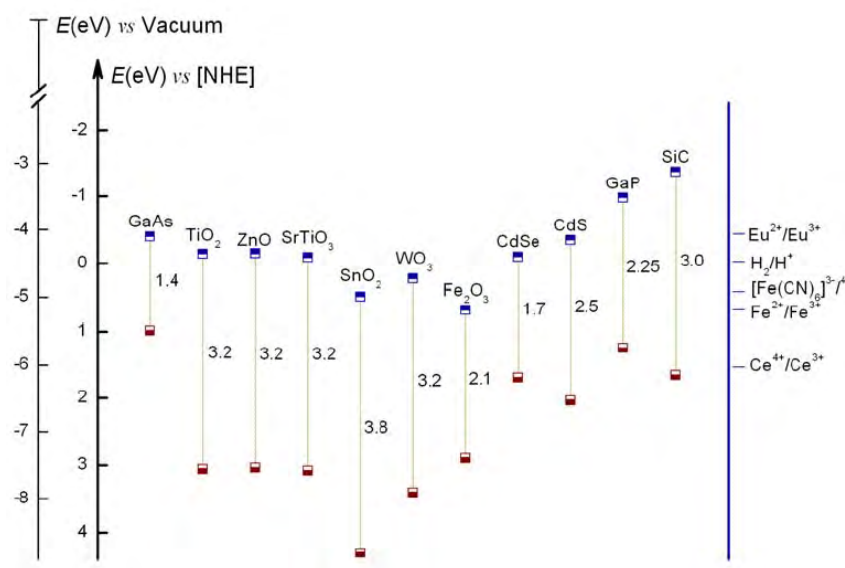


Figure I.10 : Position énergétique de la bande gap des différents semi-conducteurs d'après Gratzel et al. [59].

I.4.1.3.3. Intensité lumineuse et longueur d'onde de l'irradiation

Les rayons incidents fournissent l'énergie aux réactions photocatalytiques, le taux de dégradation de ces réactions a montré une dépendance linéaire par rapport au flux photonique avant d'atteindre un palier pour TiO_2 [60]. Seuls les photons d'une énergie supérieure à la bande gap peuvent être absorbés par le semi-conducteur, cela signifie qu'il existe des longueurs d'ondes critiques pour les photocatalyseurs. Par exemple les longueurs d'onde d'absorbance caractéristiques pour TiO_2 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont respectivement 400 et 560 nm.

I.4.1.3.4. Influence de la température de la solution

Les réactions photocatalytiques ne requièrent pas une énergie thermique, en revanche l'activation photonique est nécessaire pour la mise en évidence de la réaction. La photocatalyse fait intervenir divers phénomènes fortement influencés par la température de la solution tels que les réactions chimiques et l'adsorption- désorption à la surface du catalyseur. Lorsque la température du milieu réactionnel augmente, les réactions chimiques sont accélérées, mais il est également noté que la quantité des polluants adsorbés à la surface du catalyseur diminue car l'adsorption est un phénomène exothermique. La concentration de l'oxygène dissous diminue suite à cette augmentation de température ce qui peut être défavorable pour certains procédés photochimiques.

Cependant, Hermann et *al.* [61] et Malato et *al.* [62] précisent que de petites modifications de température entre 20 et 70°C n'ont pas vraiment d'impact sur la réaction de la photocatalyse hétérogène. Quand la température dépasse 80°C, l'adsorption des polluants est défavorisée, la réaction sera limitée par ce phénomène (Hermann, 1999). A l'inverse, lorsque la température est inférieure à 0°C, le processus de désorption devient alors le phénomène limitant et implique une diminution de l'activité photocatalytique [61], [62].

I.4.1.3.5. pH de la solution

Il s'est avéré que le pH de la suspension de photocatalyseur influence le rendement du processus photocatalytique. Il a été rapporté que le taux de la photodégradation de CHCl_3 à pH 8-9 durant 10 minutes et plus important que celui obtenu à pH 3,8 [63], des observations similaires sur plusieurs réactions photocatalytiques ont prouvé l'existence d'une valeur optimale de pH pour les meilleurs rendements photocatalytiques, le meilleur taux de dégradation du méthyle orange a été obtenue à pH=2.4 en présence du bismuth de titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [64]. Cependant, une meilleure dégradation de la même molécule a été obtenue à

pH 3 suivi par le pH 9 en présence de TiO₂ [65]. L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique des colorants (RB5) et (RY145) en présence du TiO₂ déposé sur des fibres de cellulose indique que la dégradation de ces deux molécules est favorisée à pH inférieur à 4, dans ce domaine d'acidité, la quantité de ces colorants adsorbée sur le photocatalyseur est plus importante que dans la zone du pH basique. L'adsorption de ces colorants à pH basique est empêchée par les forces de répulsion électrostatiques entre SO₃⁻ et TiO⁻/SiO⁻ qui prédominent à pH basique [66].

La dépendance de la photoactivité au pH peut être interprétée par quatre aspects :

- a) Interactions électrostatiques entre les nanoparticules chargées du semi-conducteur et le polluant.
- b) Variation du potentiel des bandes du semi-conducteur.
- c) Piégeage des charges par H₂O et OH⁻.
- d) Structure des molécules organiques en solution.

I.4.1.3.6. Effet des ions en solution

Certains anions inhibent partiellement la minéralisation des composés organiques par les procédés d'oxydation avancée photochimiques, en suivant l'ordre d'inhibition : NO₃⁻ > HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻. L'effet négatif observé lors de la présence de ces ions proviendrait de leur compétition avec les polluants vis-à-vis des espèces oxydantes (•OH, O₂^{•-}) et de leur adsorption sur les sites actifs à la surface du semi-conducteur [67]. Cependant, il a été montré que la présence des cations dans la solution augmente le taux d'adsorption du colorant (RB5) à la surface du TiO₂/SiO₂, en corrélation avec cette amélioration du taux d'adsorption, une augmentation du taux de dégradation du colorant été observée en suivant l'ordre Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ ≈ Li⁺ [68].

I.4.1.3.7. Influence de la présence de donneurs et d'accepteurs d'électron

L'accepteur d'électron le plus connu est le dioxygène. Il s'adsorbe à la surface du TiO₂ et permet la formation des ions superoxydes qui réagissent avec les composés organiques [69].

Malato et *al.* ont montré que la présence d'O₂ n'affecte pas l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur mais favorise la minéralisation complète des molécules à traiter, ils ont constaté qu'avec l'injection d'un gaz de composition proche de l'air (21% d'O₂), la vitesse de dégradation est estimée à 75 % de celle obtenue lors de l'utilisation de 55 % d'O₂. Ils mettent également en évidence que la cinétique de dégradation croît avec la croissance de la

concentration de l'oxygène jusqu'à atteindre une valeur limite où elle devient indépendante de la teneur en dioxygène.

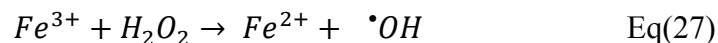
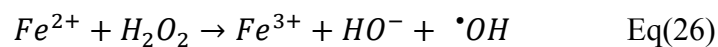
Il existe d'autres accepteurs d'électrons, le peroxyde de l'hydrogène est reconnu comme étant un accepteur d'électron plus efficace que l'oxygène. En absence de l'oxygène dissous ou tout autre accepteur d'électron, les porteurs de charge du TiO₂ se recombinent et il y a diminution de l'efficacité de la photocatalyse.

I.4.2. Procédés de photo-Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂/UV)

Il s'est révélé que le taux de dégradation par la réaction classique de Fenton a été beaucoup amélioré par l'ajout de l'irradiation UV/visible [70], [71].

Sous irradiation UV ou solaire, les oxydes de fer subissent des réactions de dissolution réductive des ions de fer(III) en fer (II) et mènent à l'oxydation des contaminants organiques à la surface solide liquide [72], ces réactions de photo-Fenton hétérogènes dans lesquelles on utilise les oxydes de fer solide comme des catalyseurs peuvent être appliquées dans le domaine du traitement des eaux. Il a été rapporté que certains oxydes de fer interviennent lors de la réaction photo-Fenton [73].

Pour obtenir les propriétés désirées, des oxydes de fer sont souvent préparés artificiellement, beaucoup d'efforts ont été exercés pour la synthèse des oxydes de fer cette dernière décennie. Le mécanisme photochimique est expliqué par la réaction des ions du fer ferreux avec H₂O₂ en générant un radical hydroxyle et l'ion ferrique Eq(26), cette réaction est suivie par la régénération des ions du fer ferreux (Fe²⁺) et un second radical hydroxyle par photoréduction des ions du fer ferriques (Fe³⁺) Eq(27) [74].



Dans ces conditions, on peut considérer le fer comme un vrai catalyseur, cette réaction dépend fortement de la longueur d'onde d'irradiation, le rendement quantique de la formation des radicaux hydroxyle et du fer ferreux diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde d'irradiation, par exemple le rendement quantique de la réaction de la formation des radicaux hydroxyle est égale à 0.14 à 313 nm et 0.017 à 360 nm [74]. En plus des radicaux hydroxyle produits par la réaction de photo-Fenton, les ions du Fe(II) photo-produits peuvent participer à la réaction de Fenton en produisant des radicaux hydroxyle supplémentaires, accélérant ainsi le taux de dégradation des polluants organiques en solution aqueuse.

I.4.3. Procédé de Photo-Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

La réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) implique la décomposition catalytique du peroxyde de l'hydrogène par les ions ferreux sous des conditions de pH acide, tandis que les processus de Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et le Photo-Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) sont des versions photochimiquement améliorées de la réaction de Fenton [71], [34].

L'utilisation du fer ferrique pour ce système photochimique est préférable car il a été montré par (I. Arslan et *al.* 1999) que la consommation du peroxyde de l'hydrogène est plus efficace dans le procédé de photo-Fenton-like que dans le procédé de photo-Fenton [75]. Le procédé de photo-Fenton-like peut être affecté par un certain nombre de paramètres comme la concentration du catalyseur qui est le fer ferrique, la concentration de l'oxydant qui est le H_2O_2 , le pH de la solution et la concentration du polluant (teneur en carbone organique totale). Les conditions de travail de ce processus sont très spécifiques et nécessitent d'être soigneusement optimisées.

Dans la nature, les oxydes de fer, l'oxalate et la lumière solaire peuvent établir un système Photo-Fenton-Like homogène si le fer existe en forme dissoute ou bien un système Photo-Fenton-Like hétérogène si le fer est sous forme solide [76]. Dans les eaux naturelles, les ligands forts tels que les carboxylates peuvent induire la dissolution des oxydes de Fe(III) présents en suspension ou dans les sédiments. En effet, sous irradiation et en présence des composés acides mono ou di-carboxyliques (acide oxalique), une photo-dissolution réductrice des oxydes de fer et une production du peroxyde d'hydrogène ont été observée durant plusieurs travaux.

I.5. Photocatalyseurs

I.5.1. Le dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane est l'un des matériaux les plus basiques dans notre vie. Il est utilisé dans une grande variété de peintures, de cosmétiques etc... Aujourd'hui, la consommation mondiale annuelle en dioxyde de titane est de trois millions de tonnes. Naturellement, le type de TiO_2 qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du TiO_2 joue un rôle positif pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritant, la dégradation des produits toxiques et la désinfection des bactéries.

Dans de nombreux travaux, de hauts rendements de dégradation photocatalytique ont été observés lors de l'utilisation de TiO_2 en photocatalyse hétérogène, C'est un matériau de grande importance [77], [78].

Le TiO_2 possède trois formes cristallines selon la température de cristallisation, l'anatase (forme quadratique), le rutile (forme tétragonale), la brookite (forme orthorhombique). La photoactivité de l'anatase est généralement supérieure à celle du rutile, cependant le TiO_2 P25-Degusa qui est un mélange d'anatase et de rutile, est le plus utilisé dans la plupart des applications environnementales. Sa couleur blanche est due à son coefficient de diffusion très important : 96% de la lumière visible est réfléchi.

Le TiO_2 est très stable chimiquement grâce à des liaisons fortes entre les cations Ti^{4+} et les anions O_2^- . Il est insoluble dans les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et de l'acide fluorhydrique chaud. Sa structure cristalline dépend comme c'est déjà mentionné de la température de préparation. Ainsi le TiO_2 amorphe cristallise sous la forme anatase à 400°C . La transition de phase anatase-rutile a lieu à une température de 650°C .

L'avènement des nanomatériaux à base de TiO_2 a permis ainsi de modifier complètement les réactivités en faveur de ces derniers. Les travaux de Cappelletti *et al.* ont démontré que la synthèse de nouveaux matériaux ayant une grande surface spécifique, et une faible taille des particules assure une grande photo-réactivité [79].

Le TiO_2 est un semi-conducteur avec une bande interdite d'environ 3.2 (eV). Donc, il n'absorbe que 5% de la lumière visible ce qui ne permet pas une bonne exploitation de cette énergie renouvelable et gratuite dans le domaine du traitement photocatalytique des eaux. En revanche, il existe d'autres matériaux tels que les oxydes de fer qui sont des bons candidats potentiels pour la photocatalyse.

Plusieurs oxydes de titane sont commercialisés. Le Degussa P25 en poudre est l'oxyde de titane le plus employé et qui sert de référence dans les études photocatalytiques, il s'agit d'un mélange de l'anatase et du rutile dans des proportions 80%/20%. D'après Bacsa et Kiwi (1998), il s'est avéré que les mélanges anatase/rutile sont plus actifs que les formes pures [80].

Bien que le TiO_2 soit le photocatalyseur le plus utilisés dans le monde, l'utilisation des oxydes de fer comme l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la goëthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) comme semiconducteur à propriétés photocatalytiques a vu le jour.

I.5.2. Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont des composés communs qui sont présents dans la nature et qui peuvent être facilement synthétisés dans les laboratoires. Ils sont présents presque dans tous les compartiments du système global. La figure I.11 montre la nature plurielle des oxydes de fer.

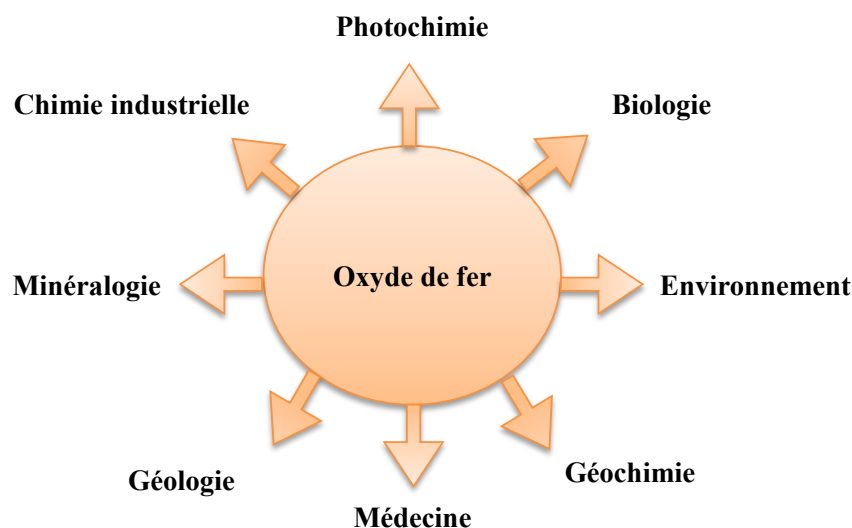


Figure I.11 : La nature plurielle des oxydes de fer.

Les oxydes de fer sont les composés à base de fer les plus répandus dans la nature. On trouve l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [81]. Parmi ces trois oxydes de fer, l'hématite (de couleur rouge vif) a été découverte la première, elle demeure la plus connue car très présente dans l'écorce terrestre. Elle est extrêmement stable dans les conditions ambiantes et est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer. La magnétite (de couleur noire) est également présente dans la nature, elle contient l'oxyde métallique de transition qui possède le magnétisme le plus important [81], [82]. La maghémite qui est aussi présente dans le sous-sol est métastable, elle peut être obtenue par un traitement thermique des autres types des oxydes de fer.

I.5.2.1. Structure cristalline des oxydes de fer

La structure cristalline de l'hématite est rhomboédrique ; elle est constituée des ions d'oxygène occupant un arrangement hexagonal avec des ions Fe^{3+} occupant des sites octaédriques (Figure I.12). En ce qui concerne la magnétite et la maghémite, les ions oxygènes sont présents dans un arrangement cubique. La magnétite possède une structure spinelle avec des ions Fe^{+3} distribués aléatoirement entre les sites octaédriques et

tétraédriques, et les ions Fe^{2+} occupant uniquement les sites octaédriques [83]. La structure spinelle est composée d'un assemblage compact cubique à faces centrées d'ions O^{2-} délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille. La maghémite possède une structure spinelle similaire à celle de la magnétite mais on note en différence la présence des lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique (sites octaédriques) [84].

La structure de l'hématite a été déterminée par Pauling et *al.* en 1925 [85], cette structure a été révisée par Blake en 1970, c'est un iso type du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [86].

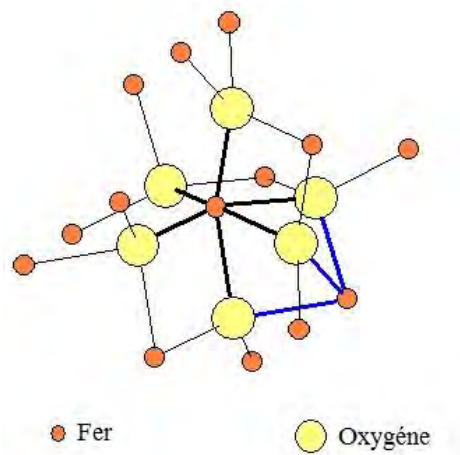


Figure I.12 : Structure cristalline de l'hématite.

I.5.2.2. Propriétés des oxy(hydroxy)des de fer

Ils existent plusieurs types d'oxyde de fer dans la nature, le tableau I.3 résume les propriétés des principaux oxydes et oxy-hydroxyde de fer.

Minerai		Couleur	Pics intenses DRX (nm)	Bandes IR cm^{-1}
Hématite	Oxyde	Rouge	0,270 ; 0,368 ; 0,252	345 ; 470 ; 540
Maghémite	Oxyde	Rouge-Marron	0,252 ; 0,295	400 ; 450 ; 570 ; 590 ; 630
Magnétite	Oxyde	Noir	0,253 ; 0,297	400 ; 590
Goethite	Oxyde hydroxyde	Marron-Rouge Jaune	0,418 ; 0,245 ; 0,269	890 ; 797

Tableau I.3 : Propriétés des principaux oxydes et oxy-hydroxyde de fer.

La formation des oxydes et des oxy-hydroxydes de fer dans les systèmes aqueux commence par la polymérisation des ions Fe(III)-aqueux pour former des hydroxydes peu solubles à travers la déprotonation. Leurs valeurs de pK_a sont considérablement différentes, le tableau I.4 présente les constantes d'acidité des oxydes et oxy-hydroxydes de fer [87].

Oxyde métallique		pK_a	pK_a
Hématite	Oxyde	5.8 - 8.86	10.1 - 11.1
Magnétite	Oxyde	5.6	-
Goethite	Oxyde hydroxyde	4.2 - 7.47	9.0 - 11.11
Lepidocrocite	Oxyde hydroxyde	5.7 - 6.45	7.7 - 8.3
Ferrihydrite	Oxyde hydroxyde	6.6 - 7.29	8.12 - 9.1

Tableau I.4 : Constantes d'acidité des oxydes et oxy-hydroxyde de fer [87].

I.5.2.3. Dissolution des oxy-(hydroxy)des de fer

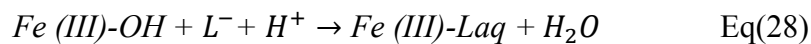
Les principaux réactifs participant à la dissolution des solides minéraux sont H^+ , OH^- et H_2O ainsi que des ligands comme les acides carboxyliques et notamment l'oxalate.

Dans la plupart des études munis sur les oxydes de fer, la principale réaction de surface était l'accrochage de ces espèces sur des sites polarisés en surface, entraînant un affaiblissement des liaisons entre le métal et l'oxygène (M-O) et par conséquent l'accroissement de la vitesse de détachement du métal de la surface. On montre alors que la dépendance au pH est due au

fait que les oxydes de surface en contact avec l'eau sont transformés en oxyde hydraté ou en hydroxydes. La charge (qui dépend du pH) de cette surface hydroxylée est la conséquence d'un transfert de protons à la surface mais l'interaction entre la surface et ces espèces réactives ne peut être considérée que via des interactions chimiques. La dissolution des oxydes de fer se produit selon ces 3 mécanismes :

- Par complexation

Lors de la dissolution des oxydes par complexation, les ligands organiques s'adsorbent à la surface de l'oxyde, ce qui affaiblit la liaison Fe-O et provoque la libération du complexe ligand-Fe(III) en solution :

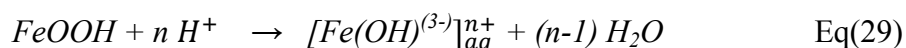


La présence de l'oxalate permet la dissolution de la goethite et l'hématite dans une gamme de pH comprise entre 3 et 5 alors qu'en l'absence du ligand, la dissolution se produit à pH nul [88].

Les protons facilitent la dissolution des groupements OH par protonation, affaiblissant ainsi la liaison Fe-O et dans une moindre mesure augmentent la charge négative à la surface de l'oxyde facilitant l'adsorption du ligand. Si le pH diminue, la protonation des ligands en solution augmente, ce qui diminue l'adsorption du ligand et donc la formation du complexe *Fe(III)-Laq*. Ainsi, le taux de dissolution des oxydes de fer par complexation diminue. Par conséquent, la désorption par complexation en présence de ligands organiques est maximale à un pH donné. Par exemple, la dissolution de l'hématite par l'acide citrique est maximale entre pH 4 et 5 alors que la dissolution de la goethite par l'acide oxalique est maximale à pH 2,6 [89].

- Par protonation

Le mécanisme de dissolution des oxydes de fer par protonation a été proposé et détaillé par Stumm et Furrer en 1987 [90]. Il s'agit d'une adsorption de protons sur les groupements hydroxyle à la surface des oxydes. L'adsorption du proton affaiblit la liaison Fe-O conduisant à la libération du fer en solution. L'équation de dissolution par protonation est la suivante :



- Par réduction

La dissolution des oxydes de fer par réduction est le mécanisme le plus important dans le milieu naturel. La réduction du Fe(III) en Fe(II) déstabilise la sphère de coordination du fer

par perte de charge et parce que la taille du Fe(II) est plus grande que celle du Fe(III) (0,078 vs 0,064 nm) [91]. Le Fe(II) est donc libéré en solution.

La dissolution des oxydes de fer par réduction augmente lorsque l'activité des électrons augmente c'est-à-dire lorsque le potentiel d'oxydo-réduction du milieu diminue. La réduction peut se faire par des réactifs chimiques réducteurs synthétiques ou naturels tels que le dithionite ou l'hydroquinone [91] mais également par photochimie et surtout par voie bactérienne.

La réduction par photochimie est initiée lors de l'apport d'énergie par transfert de charge dans les groupes Fe(III)-OH de surface. Des ligands, tels que l'oxalate ou le citrate, impliqués dans la dissolution par complexation peuvent, après avoir été activés photochimiquement, réduire les oxydes de fer dissous. Un exemple de réduction photochimique est la formation des ions Fe^{2+} dans les eaux de surface comme étant le résultat d'alternance jour-nuit avec une augmentation de la concentration en Fe^{2+} [92].

La réduction biologique des oxydes de fer fait intervenir des microorganismes "Ferri réducteurs" vivant en milieu anaérobie [93]. Les oxydes de fer servent d'accepteurs terminaux dans leur chaîne respiratoire.

I.5.3. Hématite

L'hématite $\alpha-Fe_2O_3$ est l'oxyde de fer le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Il se trouve en abondance dans la nature. Sa couleur rouge à l'état pulvérulent, est à l'origine de son nom (du grec haima : sang), cependant les cristaux ont une couleur gris métallique sombre.

L'hématite est un matériau antiferromagnétique caractérisé par une température de Curie de $675^\circ C$ et par une aimantation à saturation de $0.4 A.m^2/kg$ soit $\sim 0,5 \%$ de l'aimantation de la magnétite. En plus de sa température de Curie, l'hématite possède une transition à la température $\sim -13^\circ C$ appelée la transition de Morin à partir de laquelle l'axe de facile aimantation change d'orientation. Au-dessous de cette température, le matériau gagne son comportement antiferromagnétique tandis qu'au-dessus de la température de Morin, le matériau présente un comportement de faible ferromagnétisme [94].

L'hématite pure contient 69.94% de fer et 30.06% d'oxygène, sa dureté est de 6.5 et sa densité est en générale entre 5.2 et 5.3 (supérieure à celle de la goéthite).

I.5.3.1. Structure cristalline

La structure cristalline de l'hématite est iso type du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette structure doit son nom à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui cristallise dans le système rhomboédrique [86]. L'hématite est constituée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène, les cations Fe^{3+} occupant les 2/3 des sites octaédriques. La structure peut ainsi être décrite comme un empilement d'octaèdres, les cations étant aux centres et les atomes d'oxygène aux sommets. Les paramètres de mailles donnés dans une maille hexagonale sont $a_H = 5.03 \text{ \AA}$ et $c_H = 13.75 \text{ \AA}$ [95].

Dans les conditions normales de températures et de pression, cet oxyde de fer est le plus stable du point de vue thermodynamique, il est donc souvent le produit final des transformations des oxydes de fer. Les défauts structuraux dans la phase hématite ont été peu étudiés, cependant certains auteurs (Catlow. 1988) ont montré que cette phase pouvait présenter un défaut d'oxygène, qui conduirait à une phase $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ [96].

I.5.3.2. Morphologie

En général, les cristaux de l'hématite ont une morphologie rhomboédrique, lamellaire et arrondis, la figure I.13 montre les différentes morphologies (lamellaire et rhomboédrique) rencontrées pour les particules de l'hématite et les répartitions des faces cristallographiques qui composent les cristallites.

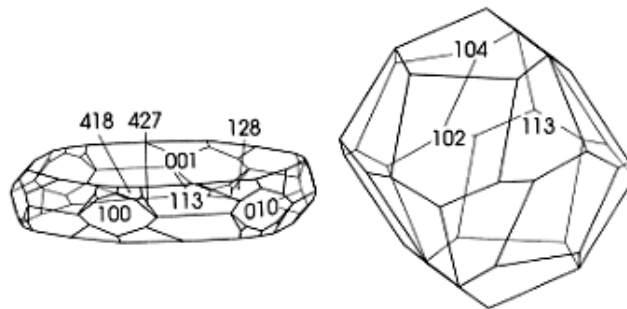


Figure I.13 : Morphologies (lamellaire et rhomboédrique) de l'hématite.

Les plaques varient en épaisseur et peuvent être hexagonales, rondes ou de forme irrégulières, les principales formes sont présentées sur le tableau I.5 qui résume les caractéristiques morphologiques de l'hématite.

Axe	Face	Angle
1 triplé	{001}	101/001 12,42
	{101}	012/001 57,64
	{101}	
	{110}	104/001 38,28
	{012}	113/001 61,25
	{104}	116/001 42,34
	{018}	
	{113}	
	{223}	
	{247}	

Tableau I.5 : Caractéristiques morphologiques de l'hématite.

I.5.3.3. Stabilité de l'hématite

D'après Junta-Rosso *et al.*, à température ambiante l'hématite et la goethite sont très stables [97]. Cependant à haute température la goethite montre une stabilité moins importante que celle de l'hématite, une transformation de la goethite en hématite est attendue entre 150 et 325 °C [98]. Yapp et Schwertmann [99], [100] concluent qu'en dessous d'une température de 100°C et une pression de 1 atm, l'hématite ne se transforme pas en goethite en présence d'eau ou d'air à moins qu'il ne se produise une dissolution initiale de l'hématite et ensuite une reprecipitation [101]. D'autres auteurs suggèrent que l'hématite en solution peut se transformer en goethite [102].

I.5.4. Propriétés semi-conductrices des oxydes de fer

Une énergie supérieure à celle de la bande gap d'un semi-conducteur est indispensable pour promouvoir l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans le cas des oxydes de fer ayant des propriétés semi-conductrices, l'excitation de l'électron peut être réalisée par irradiation avec la lumière visible (naturelle) de longueur d'onde appropriée (photoconductivité).

L'absorption de la lumière entraîne la formation de la paire électron-trou positif : (e^- , h^+) à l'interface du solide et en présence d'un champ électrique (le solide est maintenu dans l'électrolyte), les électrons migrent à l'intérieur vers la plus grande partie du solide.

Les trous migrent à la surface et réagissent avec les groupes Fe-OH, c'est-à-dire il y'a séparation de charges.



S : surface

La particularité des oxydes de fer est la recombinaison rapide des charges e^- / h^+ , plusieurs électrons se recombinent avec les trous, ce qui diminue l'activité photocatalytique du solide. La recombinaison dépend en partie du pH de la solution et son effet à la proportion de groupes Fe-OH à la surface.

L'activité photocatalytique des oxydes de fer ayant des propriétés semi-conductrices se fait de deux manières : les trous qui sont présents à la surface du solide peuvent oxyder les espèces adsorbées à cette surface ou bien se recombinent avec les électrons pour induire la dissolution de la phase solide.

De nombreuses études ont montré que la magnétite et l'hématite sont utilisées comme catalyseur pour de nombreuses réactions industrielles [84], [103], [104], comme la synthèse de l'ammoniac, la désulfurisation du gaz naturel et l'oxydation des alcools. L'hématite (α -Fe₂O₃), la maghémite (γ -Fe₂O₃), la goethite (α -FeOOH), et la lepidocrocite présentent des propriétés photocatalytiques, une bande gap entre 2.0–2.3 eV et peuvent être photosensible sous l'irradiation solaire [105].

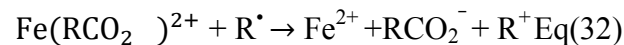
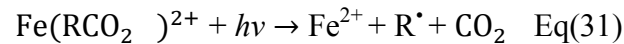
De nombreuses études ont montré que la dégradation photocatalytique des polluants organiques en solution aqueuse ou sur les sols en utilisant les oxydes de fer est très utile [106]. Il est considéré que les oxydes de fer et les acides carboxyliques forment un système photochimique à grande efficacité, c'est le système photo-Fenton-like, et puisque les acides polycarboxyliques sont aussi abondants dans l'environnement naturel [107], [108], ce processus d'oxydation photochimique peut être directement développé en utilisant des matériaux naturels comme les oxydes de fer, les acides polycarboxyliques et l'énergie solaire ou artificielle pour la dégradation économique des polluants organiques.

I.6. Procédé Fe³⁺/Acide polycarboxylique / UV

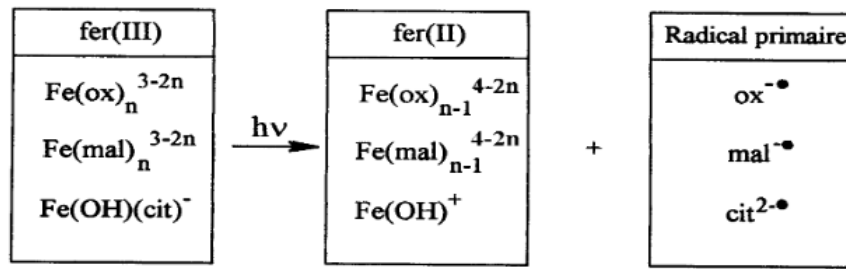
Dans les eaux de surface naturelles, les oxydes de fer sont très peu solubles, leur solubilité dépend généralement de l'acidité du milieu, plus le pH du milieu est bas, plus la solubilité de ces oxydes est importante. La présence des agents complexants du fer tels que les acides (poly)carboxyliques peut avoir un double rôle ; ils peuvent augmenter la dissolution du fer comme ils peuvent avoir un rôle important sur la capacité photo-oxydante du milieu. Les complexes formés entre les ligands organiques et le fer possèdent une absorption qui s'étend jusqu'au domaine de la lumière visible.

Ces complexes subissent des transformations photochimiques rapides [109]. L'irradiation de ces complexes conduit à la formation des espèces radicalaires qui sont capables d'attaquer et de dégrader d'autres composés chimiques présents dans le milieu.

En général, la photolyse des complexes carboxylates de fer(III) conduit à la formation de fer(II) par photoréduction, cette photolyse conduit également à la formation de CO₂ et un photoproduit dû à l'oxydation de ligand via les équations Eq(31,32).



Puisque le radical formé peut réduire par la suite un autre poly-carboxylate de fer(III), Faust et *al.* ont proposé le processus de dégradation globale de ces complexes [109] (figure I.14). Pour ces raisons, ces complexes sont parmi les composants les plus réactifs chimiquement vis-à-vis de la matière en suspension dans le compartiment aquatique [110]. Ces complexes organiques possèdent dans le domaine du spectre visible des coefficients d'absorption molaires plus élevés que les coefficients d'absorption molaires des complexes aqueux de fer.



avec:
 ox = oxalate, mal = malonate et cit = citrate

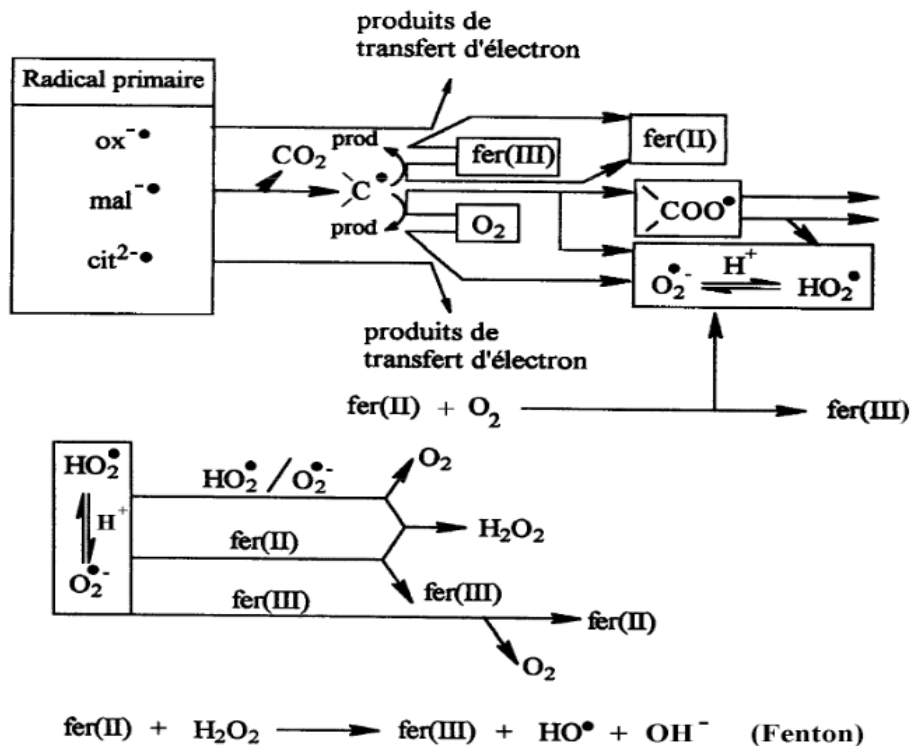


Figure I.14 : Schéma de la réaction de photolyse des complexes fer(III)-polycarboxylates proposé par Faust et al [109].

I.6.1. Système Ferrioxalate/UV

Dans la nature, le fer, les acides carboxyliques et la lumière solaire peuvent établir un système Photo-Fenton-Like homogène si le fer existe sous une forme dissoute ou un système Photo-Fenton-Like hétérogène si le fer existe sous une forme solide (oxyde de fer) [111], [12]. Dans le cas de l'hématite, la dissolution se produit par un processus électrochimique résumé comme suit : l'oxalate agit à la fois comme un donneur d'électron et comme un complexant de surface qui favorise le détachement des centres métalliques à la surface.

La distribution des différentes espèces de l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) est illustrée sur la figure I.15, cette figure montre la raison pour laquelle la vitesse de la réaction est la plus élevée pour des valeurs de pH comprises entre 2,5 et 3 où l'espèce HC_2O_4^- est prédominante.

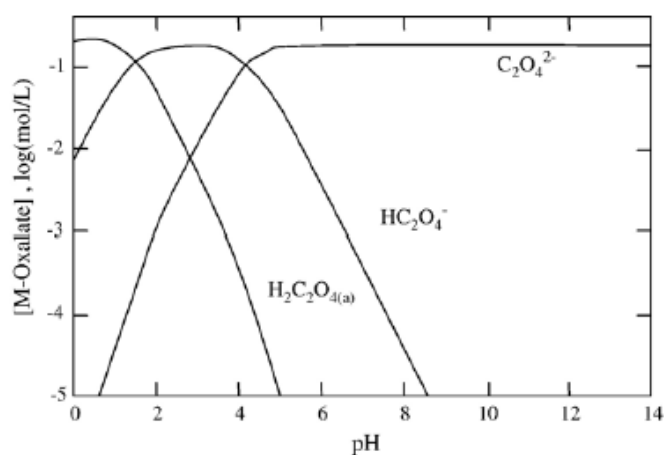
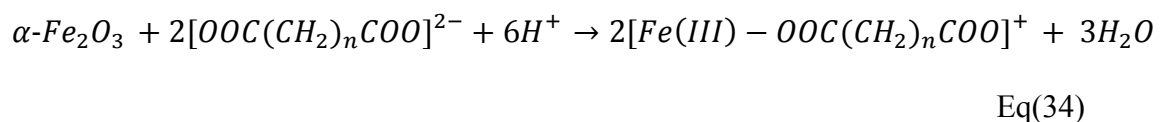
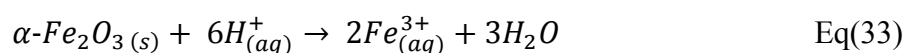


Figure I.15 : Diagramme de prédominance des espèces issues de la dissolution de l'acide oxalique ($2 \cdot 10^{-1}$ M).

Lan et *al.* ont étudié la dégradation du pentachlorophenol (PCP) dans les systèmes l'hématite/oxalate/UV et goethite/oxalate/UV, les résultats ont montré que la présence de l'oxalate améliore la dégradation du PCP dans les deux cas, ils ont montré également que le système hématite/oxalate/UV est plus efficace que le système goethite/oxalate/UV. Une concentration optimale de l'acide oxalique pour la dégradation du PCP a été déterminée à 1.2 mM, il a été noté qu'une concentration supérieure à cette valeur diminue le taux de dégradation du PCP car l'acide oxalique devient lui-même un piège à radicaux hydroxyle [76]. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est le complexe de fer qui domine en absence de l'oxalate (pH 2,5-5), ce complexe est photolysable dans le domaine de l'UV-vis (jusqu'à 400 nm) mais avec un rendement quantique relativement faible ($\Phi_{\cdot\text{OH}} = 0.195 \pm 0.033$ à 310 nm [112]; $\Phi_{\text{Fe(II)}} = 0.14 \pm 0.04$ à 313 nm [113]). Cependant, le rendement quantique du Fe(II) subit une augmentation significative lorsque le Fe(III) est complexé par un anion carboxylique tel que l'oxalate ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 1.24$ à 300 nm, pH~2 et 6 mM ferrioxalate [114]). Le complexe ferrioxalate $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ est fortement photosensible, il est souvent utilisé comme actinomètre chimique [115]. Le transfert de charge du ligand vers le métal dans les complexes Fe(III)/oxalate $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ peut avoir lieu dans le domaine de l'ultraviolet et le visible (jusqu'à ~ 550 nm).

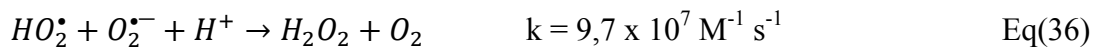
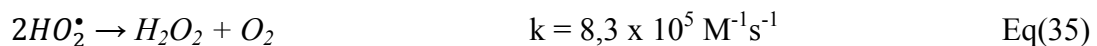
En présence d'une quantité suffisante d'oxalate, chaque ion de Fe (III) coordonnera avec deux ou trois ligands d'oxalate, l'irradiation du complexe ferrioxalate sous les conditions idéales mène à la production des ions Fe (II). Plusieurs auteurs ont montré l'existence d'un pH optimal pour le système Fe(III)/Oxalate/UV. Le procédé devient moins efficace lorsque le pH augmente. Zepp *et al.* ont calculé le rendement quantique de la production des ions Fe(II) et des radicaux hydroxyle par irradiation des complexes Fe(III)-oxalate et Fe(III)-citrate en présence du peroxyde d'hydrogène, ils ont montré que à pH entre 3 et 5, chaque ion de Fe(II) produit par photoréduction du complexe Fe(III)-oxalate réagira avec une molécule de H₂O₂ via la réaction de Fenton pour produire une molécule de $\cdot\text{OH}$ ($\Phi_{\cdot\text{OH}} / \Phi_{\text{Fe(II)}} \approx 1$). Cependant, ce ratio est obtenu à pH entre 5 et 8 pour le complexe Fe(III)-citrate [116]. Balmer *et al.* ont étudié les différents facteurs influençant la dégradation de l'atrazine dans système Fe(III)/oxalate sous irradiation, ils ont montré que le pH de la solution et la concentration de l'oxalate contrôlent la spéciation des espèces de fer (III) et influencent la photolyse du complexe, ils ont montré qu'à pH 3, le Fe(III) est présent essentiellement sous la forme Fe(C₂O₄)₂⁻ et Fe(C₂O₄)₃³⁻. Sachant que Fe(C₂O₄)₂⁻ et Fe(C₂O₄)₃³⁻ sont plus photoactives que Fe(C₂O₄)⁺ et Fe(OH)²⁺, la formation du Fe(II) et de H₂O₂ est plus rapide en présence de l'oxalate en quantité suffisante à pH 3,2. L'efficacité de la dégradation diminue à pH > 4 à cause de la faible photoactivité du complexe Fe(C₂O₄)⁺ [117]. En revanche, l'ion Fe(II) sous la forme Fe(C₂O₄)₂²⁻ peut réagir beaucoup plus rapidement avec H₂O₂ que lorsqu'il est sous sa forme libre Fe²⁺ [117]. Belaidi *et al.* ont montré également que le pH optimal pour la dégradation du 2,6-diméthylphénol en utilisant une hématite naturelle en présence de l'oxalate et l'irradiation UV se situe entre 3 et 4. Ils ont montré que la concentration optimale de l'oxalate pour la dégradation de 2,6-diméthylphénol était égale à 5.10⁻³ M, cette étude a montré également que l'augmentation de la concentration de l'oxalate dans le milieu augmente la production des ions Fe(II) produits par la photoréduction du complexe, une tendance similaire a été noté lors de la quantification de H₂O₂ généré par le système photochimique [12].

Il a été rapporté que la dissolution de l'hématite catalysée par des protons est moins rapide que la dissolution observée en présence des ligands [118] ; Eq (33,34).



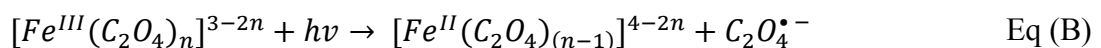
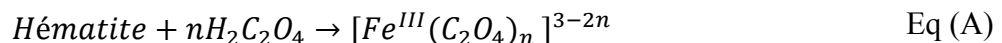
Plusieurs études (*Faust et Zeep, Balmer et Sulzberger, Parker et Hatchard*) ont montré que le ferrioxalate formé via l'équation (A) subit sous irradiation une photo-oxydoréduction intramoléculaire, qui conduit à la formation des espèces radicalaires $C_2O_4^{\bullet-}$ et $CO_2^{\bullet-}$ via l'équation (B) [115], [116], [117].

En effet, le radical $C_2O_4^{\bullet-}$ se décompose rapidement en formant le radical CO_2 et $CO_2^{\bullet-}$ [119], Eq(C). Ce dernier réagit avec l'oxygène moléculaire Eq(D) pour donner $O_2^{\bullet-}$ qui est en équilibre avec HO_2^{\bullet} (pKa= 4,8) Eq(E) [120]. La formation de $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ peut donner lieu à la génération de H_2O_2 via les réactions suivantes



Il faut noter que HO_2^{\bullet} peut réagir en milieu acide avec les ions de Fe(II) issus de la photoréduction du complexe pour produire H_2O_2 et des ions du Fe(III) via Eq(G), ceci crée un cycle redox du fer. Les ions de Fe(III) générés par cette réaction forment de nouveau le complexe ferrioxalate.

Le peroxyde d'hydrogène formé à partir du couple $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$ entre en réaction avec Fe^{2+} issue de la photoréduction de complexe donnant lieu à la réaction de Fenton. La constante de vitesse de l'oxydation du Fe^{2+} par HO_2^{\bullet} et par H_2O_2 dépend essentiellement de la spéciation du Fe(II).



Le mécanisme réactionnel de dégradation du complexe ferrioxalate peut se schématiser ainsi figure I.16. L'intérêt de ce procédé réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaires, la production du peroxyde d'hydrogène et la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement de pH. En contrepartie, l'addition de composés organiques comme $C_2O_4^{2-}$ dans un

procédé destiné à éliminer ou réduire une pollution carbonée peut apparaître contradictoire mais ce procédé a déjà montré une efficacité significative.

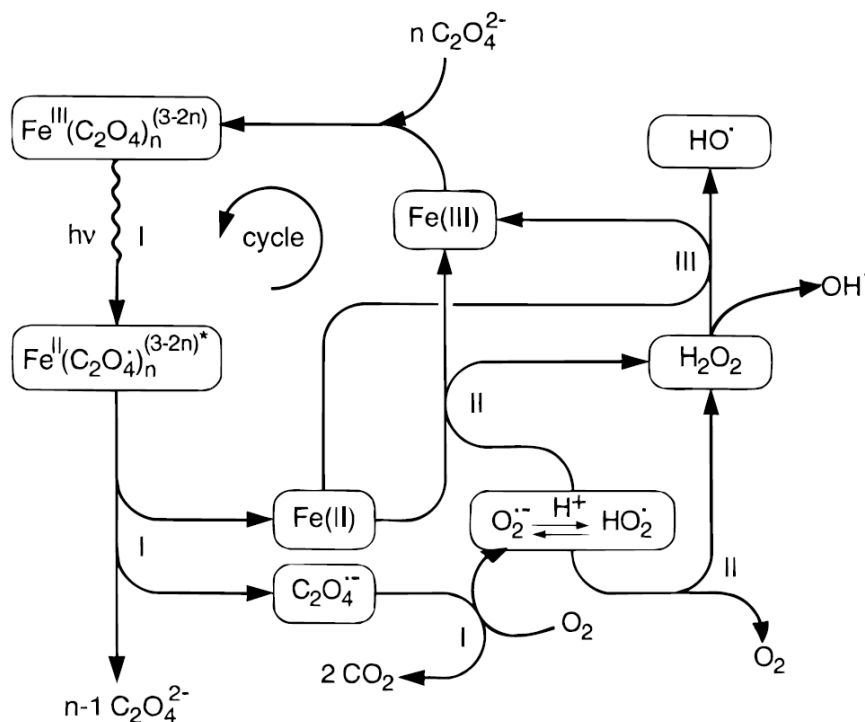


Figure I.16 : Schéma du cycle de fer et des réactions principales de la photolyse directe de Ferrioxalate [117].

L'oxalate est l'acide polycarboxylique le plus simple, il appartient au groupe des α -hydroxy-carboxylique ; ceci explique la bonne photoactivité du complexe oxalate ferrique. Sous irradiation, les complexes ferrioxalate subissent des processus de photoréduction intramoléculaires par le mécanisme LMCT menant à formation du Fe(II) et des espèces radicalaires $C_2O_4^{\bullet-}$ et $CO_2^{\bullet-}$ [121], [122]. $C_2O_4^{\bullet-}$ est rapidement décomposé en $CO_2^{\bullet-}$ et CO_2 .

Sous irradiation, le complexe libère des radicaux primaires. L'évolution de ces radicaux primaires dépend de plusieurs paramètres comme la concentration de l'oxygène et celle du Fe(II). Cependant, le radical primaire est souvent susceptible de subir un processus de décarboxylation. Le produit de décarboxylation réagit par conséquent avec l'oxygène moléculaire et donne naissance à un radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$. En conformité avec le schéma (figure I.16), nous pouvons assumer que la photolyse du complexe ferrioxalate forme un cycle redox de Fe(III)/Fe(II) qui joue un rôle important dans le renouvellement des réactifs pendant l'irradiation.

Santos-Juanes et *al.* ont étudié la variation de la concentration de l'oxygène dissous lors de la dégradation du paracétamol par le procédé photo-Fenton, ils ont montré que l'augmentation de la concentration d'oxygène dissous observée pendant la réaction de photo-Fenton est un signal de décomposition de H_2O_2 [123].

L'utilisation d'un oxyde de fer naturel (hématite) comme source de fer en présence de l'oxalate et la lumière UV ou solaire permettra la production de H_2O_2 nécessaire à la production des radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton. L'utilisation de l'irradiation solaire permettra de réduire le coût énergétique du traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like.

Le rôle de l'oxygène dissous dans le mécanisme photochimique du procédé photo-Fenton-like n'a pas été évoqué, Belaidi et *al.* ont montré que la dégradation du 2,6-diméthylphénol subit une amélioration significative dans un milieu saturé en oxygène [12] mais le rôle d'oxygène dissous dans le mécanisme photochimique du procédé reste jusqu'aujourd'hui très mal étudié. L'explication de ce phénomène fera une partie importante de ce travail de thèse.

I.7. Conclusion/ Stratégies

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique des herbicides phénylurées (fenuron, monuron, diuron) en solution aqueuse en utilisant comme semi-conducteur un oxyde de fer naturel algérien constitué essentiellement de l'hématite et qui provient du gîte de fer de Chaabet-El-Ballout.

Le but de ce travail était d'observer la photodégradation des herbicides phénylurées en solution aqueuse et notamment la photodégradation du fenuron en utilisant un oxyde de fer naturel comme source de Fe(III). Le rôle des acides carboxyliques et les différentes espèces photoactives dans le processus Hématite/Acide carboxylique/UV sera également examiné.

L'utilisation d'un oxyde de fer naturel (hématite) comme source de fer en présence de l'oxalate et la lumière UV ou solaire permettra la production de H_2O_2 nécessaire à la production des radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton. L'utilisation de l'irradiation solaire permettra de réduire le coût énergétique du traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like.

Le rôle de l'oxygène dissous dans le mécanisme photochimique du procédé photo-Fenton-like reste malgré l'importance de cette question très peu étudié, une partie importante de ce travail

servira à éclairer ce point. Le mécanisme de dégradation du fenuron sera également mis en évidence.

Les études ont montré que la minéralisation du gisement de Chaabet-El-Balout est principalement constitué de l'hématite, avec une faible présence de la goethite, de la limonite et très rarement la sidérite. Les sulfures y sont représentés essentiellement par le cuivre gris, ils se trouvent en placage sur le minerai. Les carbonates de cuivre se présentent sous forme de malachite (couleur verte) et d'azurite (couleur bleu).

Le gîte de fer de Chaabet-El-Balout est localisé dans le Nord-Est algérien et plus précisément dans la partie constantinoise des monts de la haute Medjerda. Cette dernière est une importante chaîne montagneuse qui se prolonge vers le Nord-Est en Tunisie. Elle est limitée à l'Ouest par la ligne méridienne passant par la Ras-El-Allia et à l'Est par la frontière tunisienne, sa limite septentrionale est Ouest-Est est aligné sur la vallée de Seybouse entre Guelma et Bouchegouf. Ce gisement de fer de Chaabet-El-Balout s'étend sur une surface de 5 Km².



Figure I.17 : Situation géographique du gisement de fer Chaabet El Balout.

Références

- [1] K.M. Moussaoui, R. Boussahe, Y. Tchoulak, O. Haouchine, M. Benmami, N. DalachiA, 2001. Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie. Ecole Nationale Polytechnique, en 2004.
- [2] UIPP - Rapport annuel 2001.
- [3] IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides, 20 March 2015.
- [4] M. Thiollet-Scholtus, 2004. Construction d'un indicateur de qualité des eaux de surface vis-à-vis des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant viticole. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1 (p 13-20).
- [5] Commissariat général au développement durable-Service de l'observation et des statistiques, N°436, juillet 2013.
- [6] Sun, Y, Pignatello, J.J., 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂ / UV. Environ. Sci. Technol., 27, 304-310.
- [7] Brillas, E., Sirès, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chem. Rev., 109, 6570-6631.
- [8] J.K. Leland, A.J. Bard, Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron-Oxide Polymorphs, J Phys Chem-U.S, 91 (1987) 5076-5083.
- [9] F. Wu, N.S. Deng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview, Chemosphere, 41 (2000) 1137-1147.
- [10] F.B. Li, X.Z. Li, X.M. Li, T.X. Liu, J. Dong, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, J Colloid Interf Sci, 311 (2007) 481-490.
- [11] Q. Lan, F.B. Li, C.X. Sun, C.S. Liu, X.Z. Li, Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination, J Hazard Mater, 174 (2010) 64-70.
- [12] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, K. Djebbar, Photodegradation kinetics of 2,6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution, J Photoch Photobio A, 237 (2012) 31-37.
- [13] F. Fdil, 2004. Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse (docteur de l'Université de Marne-La-Vallée). Chapitre 1 (p 8-25).
- [14] M.C. Edelahi, 2004. Contribution à l'étude de dégradation un situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse (docteur de l'Université de Marne la Vallée). Chapitre 1 (p22-25).

- [15] C.J. Sinclair, A.B.A. Boxall, Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products, *Environ Sci Technol*, 37 (2003) 4617-4625.
- [16] K. Lanyi, Z. Dinya, Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides, *Microchem J*, 80 (2005) 79-87.
- [17] Cluzeau S. Index phytosanitaire. Paris : 33 éditions ACTA, 1997.
- [18] Torstenson L, Cederlund H, Borjesson E and Stenstrom J. Environmental problems with the use of diuron on swedish railways. *Pesticide Outlook*, 2003, 3, 108-111.
- [19] Cohen.Z.Z, Eiden.C and Lober .M.N. Evaluation of pesticide in groundwater. Washington DC: American Chemical Society, 1986.
- [20] C. Tixier, P. Bogaerts, M. Sancelme, F. Bonnemoy, L. Twagilimana, A. Cuer, J. Bohatier, H. Veschambre, Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites, *Pest Manag Sci*, 56 (2000) 455-462.
- [21] Agence de l'eau et office de l'eau, 2013-MEDDE, BD Carthege®, 2012.
- [22] E. Barbot, P. Moulin, Swimming pool water treatment by ultrafiltration-adsorption process, *J Membrane Sci*, 314 (2008) 50-57.
- [23] Y. Berbar, M. Amara, H. Kerdjoudj, Anion exchange resin applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte, *Desalination*, 223 (2008) 238-242.
- [24] M.P. Ormad, N. Miguel, A. Claver, J.M. Matesanz, J.L. Ovelleiro, Pesticides removal in the process of drinking water production, *Chemosphere*, 71 (2008) 97-106.
- [25] J.S. Kim, Z.X. Cai, M.M. Benjamin, Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter, *J Membrane Sci*, 310 (2008) 356-364.
- [26] T. Vroumsia, R. Steiman, F. SeigleMurandi, J.L. BenoitGuyod, A. Khadrani, Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlorotoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study., *Chemosphere*, 33 (1996) 2045-2056.
- [27] M.L. Daumer, F. Beline, F. Guiziou, M. Sperandio, Influence of pH and biological metabolism on dissolved phosphorus during biological treatment of piggery wastewater, *Biosyst Eng*, 96 (2007) 379-386.
- [28] B. Ahling, K. Wiberger, Incineration of Pesticides Containing Phosphorus, *J Environ Qual*, 8 (1979) 12-13.
- [29] Lide D.R, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 72ème édition (1991-1992).
- [30] M. HADDOU, 2010. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse (docteur de l'Université de Toulouse). Chapitre 1 (p 20).

- [31] B. Balci, N. Oturan, R. Cherrier, M.A. Oturan, Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study, *Water Res*, 43 (2009) 1924-1934.
- [32] H.D. Mansilla, M.C. Yeber, J. Freer, J. Rodriguez, J. Baeza, Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry, *Water Sci Technol*, 35 (1997) 273-278.
- [33] C. Walling, Fenton's reagent revisited. *Acc Chem Res*, 8 (1974) 125-131.
- [34] J.J. Pignatello, Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen-Peroxide, *Environ Sci Technol*, 26 (1992) 944-951.
- [35] J.H. Baxendale, J.A. Wilson, The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities, *T Faraday Soc*, 53 (1957) 344-356.
- [36] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science, Amsterdam, 1993.
- [37] A. Mokrini, D. Ousse, E. Esplugas, Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci Technol*, 35 (1997) 95-102.
- [38] F.J. Beltran, M. Gonzalez, J.F. Gonzalez, Industrial wastewater advanced oxidation .1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide, *Water Res*, 31 (1997) 2405-2414.
- [39] G.R. Peyton, W.H. Glaze, Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet-Radiation .3. Photolysis of Aqueous Ozone, *Environ Sci Technol*, 22 (1988) 761-767.
- [40] J. Hoigne, H. Bader, Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic-Compounds in Water .2. Dissociating Organic-Compounds, *Water Res*, 17 (1983) 185-194.
- [41] J. Vittenet, J. Rodriguez, E. Petit, D. Cot, J. Mendret, A. Galarnau, S. Brosillon, Removal of 2,4-dimethylphenol pollutant in water by ozonation catalyzed by SOD, LTA, FAU-X zeolites particles obtained by pseudomorphic transformation (binderless), *Micropor Mesopor Mat*, 189 (2014) 200-209.
- [42] H. Paillard, R. Brunet, M. Dore, Optimal Conditions for Applying an Ozone-Hydrogen Peroxide Oxidizing System, *Water Res*, 22 (1988) 91-103.
- [43] F.Haber, J.Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc Roy Soc of London A* 147 (1934) 332-351.
- [44] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling, *Environ Sci Technol*, 33 (1999) 2726-2732.
- [45] H. Gallard, J. De Laat, Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound, *Water Res*, 34 (2000) 3107-3116.

- [46] AY. Sychev, VG. Isak, Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the activation of organic substrates. *Russian Chemical Reviews*, **64** (1995) 1105-1129.
- [47] H. Zhang, D.B. Zhang, J.Y. Zhou, Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method, *J Hazard Mater*, **135** (2006) 106-111.
- [48] H. Zhang, H.J. Choi, C.P. Huang, Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *J Hazard Mater*, **125** (2005) 166-174.
- [49] X.L. Liang, Y.H. Zhong, S.Y. Zhu, L.Y. Ma, P. Yuan, J.X. Zhu, H.P. He, Z. Jiang, The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite, *J Hazard Mater*, **199** (2012) 247-254.
- [50] A. Jitianu, M. Crisan, A. Meghea, I. Rau, M. Zaharescu, Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the Fe₂O₃-SiO₂ system, obtained by sol-gel method, *J Mater Chem*, **12** (2002) 1401-1407.
- [51] R. Munter, S. Preis, J. Kallas, M. Trapido, Y. Veressinina, Advanced oxidation processes (AOPs)- a water treatment technology for the twenty-first century, *Kemia-Kemi* **28** (2001) 354-362.
- [52] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *J Photoch Photobio A*, **168** (2004) 23-30.
- [53] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal Today*, **53** (1999) 115-129.
- [54] Z.B. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *J Phys Chem B*, **102** (1998) 10871-10878.
- [55] M. Graetzel, A.J. Frank, Interfacial electron-transfer reactions in colloidal semiconductor dispersions. Kinetic analysis. *J Phys Chem*, **86**(15) (1982) 2964-2967.
- [56] C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chem Rev*, **105** (2005) 1025-1102.
- [57] J.M. Wu, T.W. Zhang, Y.W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity, *Langmuir*, **21** (2005) 6995-7002.
- [58] M. Hermanek, R. Zboril, N. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor, Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles, *J Am Chem Soc*, **129** (2007) 10929-10936.
- [59] M. Gratzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*, **414** (2001) 338-344.
- [60] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review, *Ind Eng Chem Res*, **43** (2004) 7683-7696.

- [61] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal Today*, 53 (1999) 115-129.
- [62] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal Today*, 147 (2009) 1-59.
- [63] D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO_2 Suspensions, *Sol Energ Mater*, 24 (1991) 564-583.
- [64] W.F. Yao, X.H. Xu, H. Wang, J.T. Zhou, X.N. Yang, Y. Zhang, S.X. Shang, B.B. Huang, Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate, *Appl Catal B-Environ*, 52 (2004) 109-116.
- [65] S. Al-Quadawi, S.R. Salman, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, *J Photoch Photobio A*, 148 (2002) 161-168.
- [66] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E.K. Lhadi, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Appl Catal B-Environ*, 57 (2005) 55-62.
- [67] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabane, Y. Ait-Ichou, TiO_2 photocatalytic mineralization of beta-naphthol: Influence of some inorganic ions, ethanol, and hydrogen peroxide, *Cr Chim*, 10 (2007) 1187-1194.
- [68] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E.K. Lhadi, Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO_2 coated on non woven paper with SiO_2 as a binder, *J Hazard Mater*, 150 (2008) 250-256.
- [69] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Properties of $\text{O}(2)(\text{center dot})$ and $\text{OH}(\text{center dot})$ formed in TiO_2 aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H_2O_2 and some ions, *Langmuir*, 18 (2002) 3247-3254.
- [70] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, The Photo-Fenton Reaction - an Effective Photochemical Waste-Water Treatment Process, *J Photoch Photobio A*, 73 (1993) 75-78.
- [71] Y.F. Sun, J.J. Pignatello, Photochemical-Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Uv}$ (Vol 27, Pg 304, 1993), *Environ Sci Technol*, 27 (1993) 1696-1696.
- [72] U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, John Wiley & Sons, 2008.
- [73] E. Exposito, C.M. Sanchez-Sanchez, V. Montiel, Mineral iron oxides as iron source in electro-Fenton and photoelectro-fenton mineralization processes, *J Electrochem Soc*, 154 (2007) E116-E122.
- [74] B.C. Faust, J. Hoigne, Photolysis of $\text{Fe}(\text{III})$ -Hydroxy Complexes as Sources of OH Radicals in Clouds, Fog and Rain, *Atmos Environ a-Gen*, 24 (1990) 79-89.

- [75] I. Arslan, I.A. Balcioglu, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes Pigments*, 43 (1999) 95-108.
- [76] Q. Lan, F.B. Li, C.X. Sun, C.S. Liu, X.Z. Li, Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination, *J Hazard Mater*, 174 (2010) 64-70.
- [77] D. Bahnemann, Photocatalytic detoxification of Polluted Waters, *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 2 Part L*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.
- [78] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- [79] G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone, Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI) The role of the different TiO₂ polymorphs, *Appl Catal B-Environ*, 78 (2008) 193-201.
- [80] R.R. Bacsa, J. Kiwi, Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid, *Appl Catal B-Environ*, 16 (1998) 19-29.
- [81] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [82] P. Majewski, B. Thierry, Functionalized magnetite nanoparticles - Synthesis, properties, and bio-applications, *Crit Rev Solid State*, 32 (2007) 203-215.
- [83] S. Klotz, G. Steinle-Neumann, T. Strassle, J. Philippe, T. Hansen, M.J. Wenzel, Magnetism and the Verwey transition in Fe₃O₄ under pressure (vol 77, art no 012411, 2008), *Phys Rev B*, 77 (2008).
- [84] C. Pecharroman, T. Gonzalezcarreno, J.E. Iglesias, The Infrared Dielectric-Properties of Magnetite, Gamma-Fe₂O₃, from Reflectance Measurement on Pressed Powders, *Phys Chem Miner*, 22 (1995) 21-29.
- [85] L. Pauling, S.B. Hendricks, The crystal structures of hematite and corundum, *J Am Chem Soc*, 47 (1925) 781-790.
- [86] R.L. Blake, T. Zoltai, R.E. Hessevick, L.W. Finger, Refinement of hematite crystal structure. Report of investigation, US Bureau of Mines 7384 (1970).
- [87] U. Schwertmann and R.M. Cornell. *Iron oxides in the laboratory preparation and characterization* Second, Edition Germany Wiley-VCH, (2000).
- [88] W. Stumm, G. Furrer, E. Wieland, B. Zinder, The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates, J.J (ed.), *The chemistry of weathering*, (1985) 55-74.
- [89] R.M. Cornell, P.W. Schindler, Photochemical Dissolution of Goethite in Acid Oxalate Solution, *Clay Clay Miner*, 35 (1987) 347-352.

- [90] W. Stumm, G. Furrer, (1987), The dissolution of oxides and aluminum silicates: Examples of surface-coordination-controlled kinetics. In *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface* (ed. W. Stumm), pp.197–220. John Wiley & Sons, Inc.
- [91] R.M. Cornell, U. Schwertmann, (2003), *The Iron Oxides*, Wiley-VCH 2nd edition.
- [92] D.M. Mcknight, B.A. Kimball, K.E. Bencala, Iron Photoreduction and Oxidation in an Acidic Mountain Stream, *Science*, 240 (1988) 637-640.
- [93] D.R. Lovley, Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction, *Microbiol Rev*, 55 (1991) 259-287.
- [94] D.L. Williamson, E.L. Venturini, R.A. Graham, B. Morosin, Morin Transition of Shock-Modified Hematite, *Phys Rev B*, 34 (1986) 1899-1907.
- [95] L.W. Finger, R.M. Hazen, Crystal-Structure and Isothermal Compression of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , and V_2O_3 to 50 Kbars, *J Appl Phys*, 51 (1980) 5362-5367.
- [96] C.R.A. Catlow, J. Corish, J. Hennessy, W.C. Mackrodt, Atomistic Simulation of Defect Structures and Ion-Transport in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, *J Am Ceram Soc*, 71 (1988) 42-49.
- [97] J.L. JuntaRosso, M.F. Hochella, The chemistry of hematite {001} surfaces, *Geochim Cosmochim Acta*, 60 (1996) 305-314.
- [98] D. Myriam., Thèse de doctorat, Ecole centrale Paris, Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : application aux cas des apatites et des oxy(hydroxy)des (2002).
- [99] C.J. Yapp, Effects of AlOOH-FeOOH Solid-Solution on Goethite-Hematite Equilibrium, *Clay Clay Miner*, 31 (1983) 239-240.
- [100] U. Schwertmann, Goethite and Hematite Formation in the Presence of Clay-Minerals and Gibbsite at 25-Degrees-C, *Soil Sci Soc Am J*, 52 (1988) 288-291.
- [101] Schwertm.U, Transformation of Hematite to Goethite in Soils, *Nature*, 232 (1971) 624-&.
- [102] G.Y. Onoda, P.L. Bruyn, Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface. I-A Kinetic study of adsorption, *Surf. Sci*, 4 (1996) p 48-63.
- [103] L.J.E. Hofer, E.M. Cohn, Saturation Magnetizations of Iron Carbides, *J Am Chem Soc*, 81 (1959) 1576-1582.
- [104] C.Y. Li, Y.N. Shen, M. Jia, S.S. Sheng, M.O. Adebajo, H.Y. Zhu, Catalytic combustion of formaldehyde on gold/iron-oxide catalysts, *Catal Commun*, 9 (2008) 355-361.
- [105] J.K. Leland, A.J. Bard, Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron-Oxide Polymorphs, *J Phys Chem-US*, 91 (1987) 5076-5083.

- [106] M.A.A. Schoonen, Y. Xu, D.R. Strongin, An introduction to geocatalysis, *J Geochem Explor*, 62 (1998) 201-215.
- [107] B.W. Strobel, Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - a review, *Geoderma*, 99 (2001) 169-198.
- [108] J.F. Ma, S.J. Zheng, H. Matsumoto, S. Hiradate, Detoxifying aluminium with buckwheat, *Nature*, 390 (1997) 569-570.
- [109] B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of Aqueous Iron(II) Polycarboxylate Complexes - Roles in the Chemistry of Atmospheric and Surface Waters, *Environ Sci Technol*, 27 (1993) 2517-2522.
- [110] K.M. Cunningham, M.C. Goldberg, E.R. Weiner, Mechanisms for Aqueous Photolysis of Adsorbed Benzoate, Oxalate, and Succinate on Iron Oxyhydroxide (Goethite) Surfaces, *Environ Sci Technol*, 22 (1988) 1090-1097.
- [111] F.B. Li, X.Z. Li, X.M. Li, T.X. Liu, J. Dong, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, *J Colloid Interf Sci*, 311 (2007) 481-490.
- [112] H.J. Benkelberg, P. Warneck, Photodecomposition of Iron(II) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous-Solution - Wavelength Dependence of OH and SO_4 - Quantum Yields, *J Phys Chem-U.S.*, 99 (1995) 5214-5221.
- [113] Faust, B. C.; Hoigne, J. *Atmos. Environ.* **1990**, 24A, 79-89.
- [114] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, *Handbook of photochemistry*, 2nd ed; CRC Press, 1993; pp 299-305
- [115] C.G. Hatchard, C.A. Parker, A New Sensitive Chemical Actinometer .2. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer, *Proc R Soc Lon Ser-A*, 235 (1956) 518-536.
- [116] R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Hoigne, Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (Ph 3-8) of Iron(II) with Hydrogen-Peroxide - the Photo-Fenton Reaction, *Environ Sci Technol*, 26 (1992) 313-319.
- [117] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: Effects of pH and oxalate, *Environ Sci Technol*, 33 (1999) 2418-2424.
- [118] O.W. Duckworth, S.T. Martin, Surface complexation and dissolution of hematite by C-1-C-6 dicarboxylic acids at pH=5.0, *Geochim Cosmochim Acta*, 65 (2001) 4289-4301.
- [119] Q.G. Mulazzani, M. Dangelantonio, M. Venturi, M.Z. Hoffman, M.A.J. Rodgers, Interaction of Formate and Oxalate Ions with Radiation-Generated Radicals in Aqueous-Solution - Methylviologen as a Mechanistic Probe, *J Phys Chem-U.S.*, 90 (1986) 5347-5352.
- [120] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous-Solution, *J Phys Chem Ref Data*, 14 (1985) 1041-1100.

[121] C.A. Parker, C.G. Hatchard, Photodecomposition of Complex Oxalates - Some Preliminary Experiments by Flash Photolysis, *J Phys Chem-U.S.*, 63 (1959) 22-26.

[122] G.D. Cooper, B.A. Degraff, Photochemistry of Monoxalatoiron(II) Ion, *J Phys Chem-U.S.*, 76 (1972) 2618-&.

[123] L. Santos-Juanes, J.L.G. Sanchez, J.L.C. Lopez, I. Oller, S. Malato, J.A.S. Perez, Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process, *Appl Catal B-Environ*, 104 (2011) 316-32.

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1. Préparation des solutions

Durant ces travaux, tous les solvants utilisés sont de qualité analytique, les solutions sont préparées par de l'eau ultra pure. L'eau est purifiée par un appareil Milli-Q (Millipore) contrôlée par son pH et sa résistivité ($18.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Le pH des solutions a été mesuré par un pH-mètre de type HANNA équipé d'une électrode en verre combinée.

Les solutions mères des herbicides sont préparées par la dissolution d'une quantité du produit en milieu aqueux (eau pure) tout en tenant compte de leurs solubilités, les solutions filles sont obtenues par des dilutions successives jusqu'à l'obtention de la concentration désirée.

II.2. Polluants (phénylurées)

Les molécules ciblées par la dégradation photocatalytique durant cette étude sont trois herbicides de la famille chimiques des phénylurées : le fenuron (FN), le monuron (MN) et le diuron (DN).

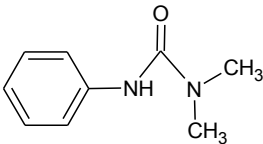
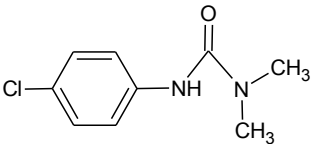
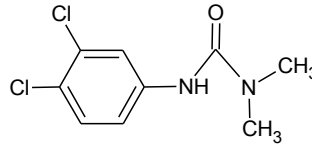
	Fénuron	Monuron	Diuron
Nom chimique	1,1-diméthyl-3-phenyl-urée	3-(4-chlorophényl) -1,1-diméthyl-urée	3-(3,4-dichlorophényl) -1,1-diméthyl-urée
Structure chimique			
Fournisseur	Reidel-de Haën	Reidel-de Haën	Reidel-de Haën
Pureté	99.6 %	99%	98%
Masse molaire (g mol ⁻¹)	164,2	198,7	233,1
Solubilité dans l'eau (mg L ⁻¹ à 25°C)	3850	230	42
DL ₅₀ rat ingestion (mg/kg)	7500	3600	3400

Tableau II.1 : propriétés physico-chimiques et toxicité du fenuron, du monuron et du diuron.

II.3. Spectre d'absorption UV-Visible des herbicides :

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Fenuron (10^{-4} M) à pH expérimental (pH=5,8) présente un maximum d'absorption situé à 238 nm avec un épaulement vers 275 nm, il ne présente aucune absorption au-delà de 300 nm.

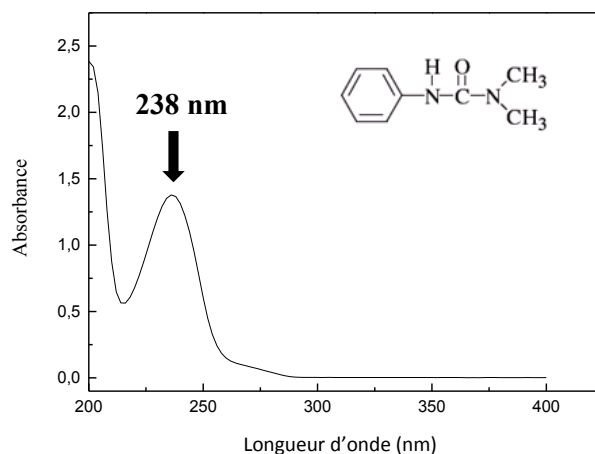


Figure II.1 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Fenuron (10^{-4} M).

Le pH n'affecte pas le comportement du Fenuron en milieu aqueux, l'étude ne montre aucun déplacement de la bande d'absorption maximale lors de la variation du pH de la solution, notre produit est stable à différents pH.

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du Monuron (10^{-4} M) présente un maximum d'absorption situé à 244 nm avec un épaulement vers 280 nm, il ne présente aucune absorption au-delà de 300 nm.

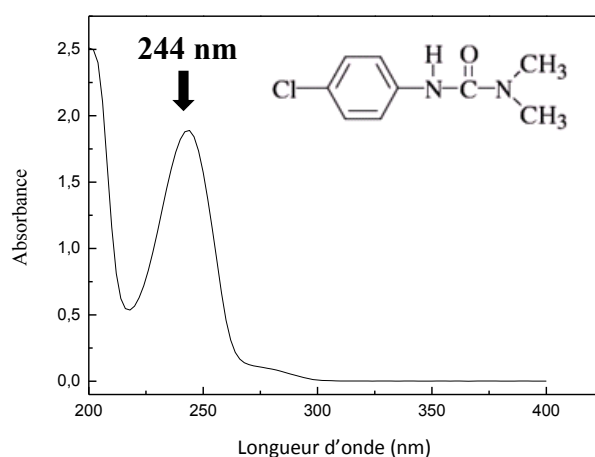


Figure II.2 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Monuron (10^{-4} M).

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Diuron (10^{-4} M) présente un maximum d'absorption situé à 248 nm avec un épaulement vers 280 nm, il ne présente aucune absorption au-delà de 300 nm.

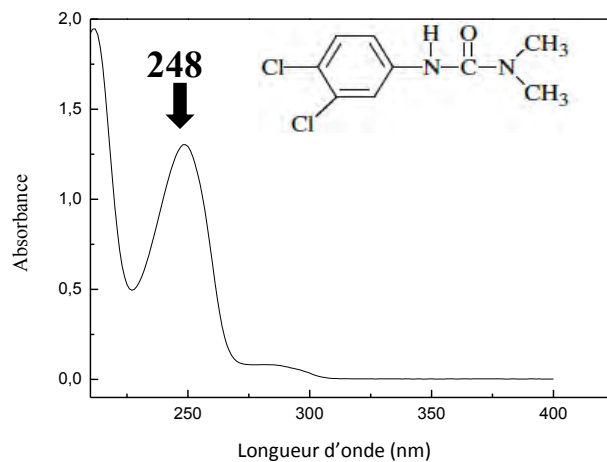


Figure II.3 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Diuron (10^{-4} M).

La variation du pH des solutions contenant ces molécules ne provoque aucun déplacement des bandes d'absorption maximales caractéristiques des produits, ces molécules ne possèdent qu'une seule forme stable à différents degrés d'acidité.

Le fenuron est choisi comme molécule modèle pour déterminer les conditions optimales de la photodégradation de ces trois phénylurées, ce choix est justifié par sa grande solubilité dans l'eau et sa faible toxicité par rapport au Monuron et au Diuron.

II.4. Réactifs

Réactif	Fournisseur	Pureté
Tertiobutanol	Prolabo	99 %
Acide oxalique	Prolabo	99.5%
Acide citrique	Prolabo	99.5%
Acide tartrique	Prolabo	99.5%
Acide malique	Prolabo	99.5%
Acide chlorhydrique	Merck	37%
Acide perchlorique	Merck	60 %
Hydroxyde de sodium	Sigma Aldrich	≥ 97%
TiCl ₄	Fluka	> 99%
1.10Ortho-phénantroline	Fluka	> 99%
Acétate de sodium	Prolabo	> 99%
Acide sulfurique	Biochem	96-98 %
Méthanol	Sigma Aldrich	Qualité chromatographique
Eau ultra pure	Sigma Aldrich	Qualité chromatographique
Acide glutamique	Sigma Aldrich	≥ 99.5%
Sulfite de sodium	Sigma Aldrich	≥ 98%
N-Allylthiourée	Sigma Aldrich	98%
Bactérie pour DBO ₅	InterLab	-
Solution nutritive DBO ₅	HACH	-

Tableau II.2 : Liste des Réactifs utilisés, fournisseur et pureté.

II.5. Démarches expérimentales

Durant ce travail, les concentrations initiales des phénylurées sont fixées à 10^{-4} M. En milieu homogène (photolyse directe), le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- L'introduction des solutions dans le réacteur photochimique.
- L'irradiation continue de ces solutions à 254 nm ou à 365 nm.
- Les prélèvements sont effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue.

En milieu hétérogène, avant l'irradiation, le mélange hématite-substrat est mis sous agitation à l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre adsorption/désorption. Durant chaque expérience, des échantillons sont prélevés et analysés à des intervalles de temps bien précis. Une filtration sur filtres en acétate de cellulose en micropore à 0,45 μm permettant de séparer les particules de l'oxyde de fer ou de TiO_2 de la solution à analyser.

Afin d'élucider le rôle de l'oxygène dissous dans le processus de dégradation du fenuron, certaines solutions ont été saturées en oxygène. La désoxygénation a été assurée par le barbotage en continu de l'azote avant et durant l'irradiation et la saturation en oxygène par barbotage de l'oxygène pure a un débit de 200 ml min^{-1} . La mesure du débit des gaz a été réalisée par l'utilisation d'un débitmètre électronique PERKIN ELMER.

II.6. Réacteurs photochimiques

II.6.1. Lampes à vapeur de mercure

Pour ce type de lampe, la décharge électrique entre les électrodes provoque l'excitation des atomes de mercure qui en retournant à leur état fondamental émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression du mercure dans la lampe. La géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi celle d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par conséquent, le flux photonique émis, tout en limitant l'encombrement.

II.6.2. Irradiation monochromatique

II.6.2.1. Réacteur d'irradiation monochromatique à 254 nm

Les expériences de photolyse directe à 254 nm ont été réalisées dans un photo-réacteur constitué d'une enceinte métallique sous forme d'un miroir cylindrique ($d=30 \text{ cm}$) et un réacteur en quartz d'un diamètre de 4 cm placé au centre, ce réacteur est entouré de lampes UV (Phillips) à faible pression de mercure émettant principalement une lumière monochromatique à 254 nm et un ventilateur permettant le refroidissement des lampes pendant l'irradiation. Comme le montre la figure II.4, les lampes UV, en position axiale permettent l'irradiation de tout le volume de la solution. ($I=0.04 \text{ mW cm}^{-2}$).

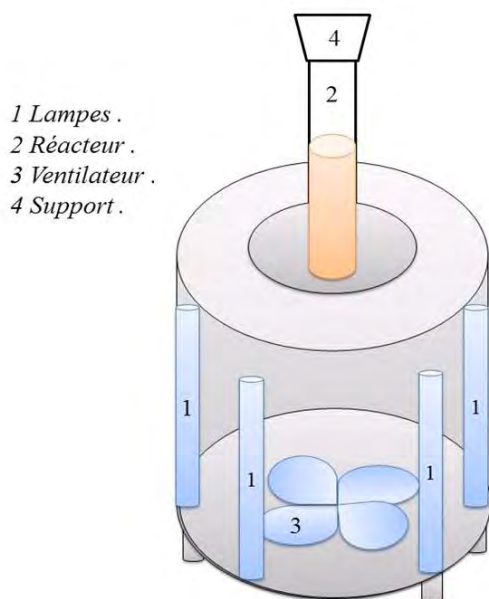


Figure II.4 : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

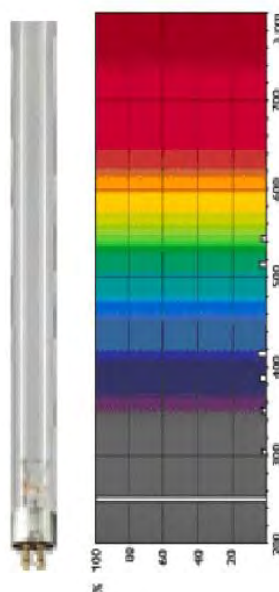


Figure II.5 : Spectre d'émission de la lampe émettant à 254 nm.

II.6.2.2. Réacteur Irradiation monochromatique à 365 nm

a- Montage 1

L'irradiation à 365 nm dans le réacteur 1 a été réalisée dans une enceinte sous forme d'un miroir cylindrique (Figure II.6), une lampe UV Philips 24 W à vapeur de mercure émettant principalement une lumière monochromatique à 365 nm a été utilisée pour l'irradiation.

Le réacteur en pyrex de 4 cm de diamètre et 300 ml de volume est entouré d'une chemise en double enveloppe permettant la circulation de l'eau assurant le refroidissement de la solution, il est placé au centre de l'enceinte. L'agitation magnétique assure l'homogénéité de la solution pendant les irradiations. ($I=0.54 \text{ mW cm}^{-2}$). Ce montage a été utilisé durant la partie du travail qui porte sur l'optimisation des conditions expérimentales.

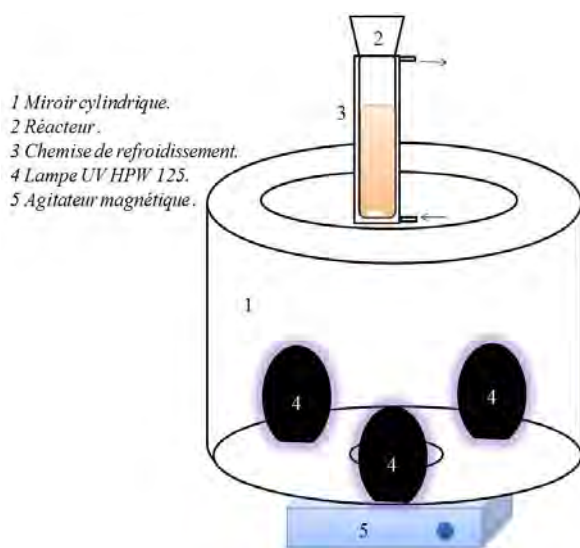


Figure II.6 : Dispositif d'irradiation monochromatique (1) à 365 nm.



Figure II.7 : Spectre de l'émission de la lampe 365 nm.

b- Montage 2

L'irradiation monochromatique à 365 nm (montage 2) a été réalisée dans un réacteur à double enveloppe permettant la circulation de l'eau assurant le refroidissement de la solution (Figure II.8). Une lampe UV Philips 24 W émettant principalement une lumière monochromatique à 365 nm est immergée dans la solution. L'homogénéité de la solution est assurée par l'agitation magnétique. Le volume de la solution irradiée était 300 ml et le volume total du réacteur était 400 ml. Le diamètre du réacteur est de 8 cm et sa section annulaire est d'environ 2.15 cm de longueur. L'irradiance UV_{365nm} à l'intérieur du réacteur a été évaluée à $I=0.54 \pm 0,01 \text{ mW cm}^{-2}$. Ce montage a été utilisé durant l'étude cinétique de la dégradation des herbicides et durant l'étude analytique.

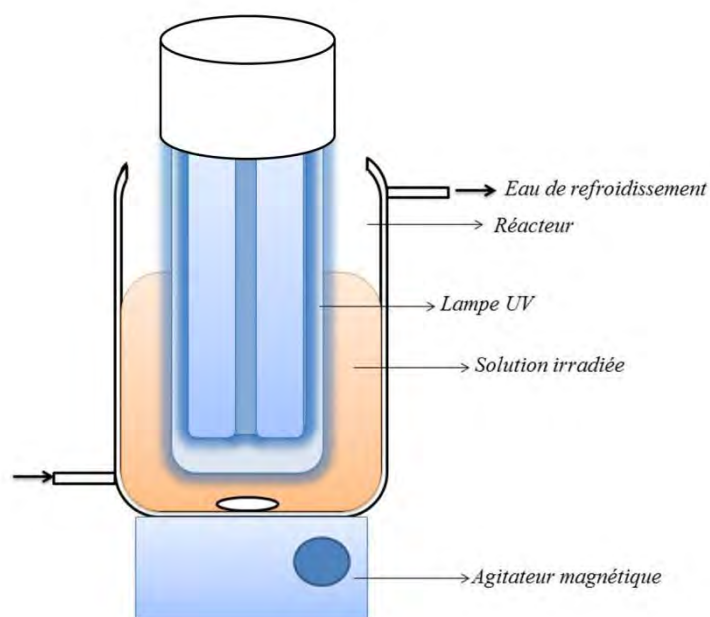


Figure II.8 : Schéma du dispositif d'irradiation monochromatique (2) à 365 nm.

c- Montage 3

Le montage 3 est une version améliorée du montage 2, il a été développé pour répondre aux exigences de l'étude du rôle de l'oxygène dans le mécanisme photochimique du système ferrioxalate/UV. Ce Montage 3 utilisé durant cette partie de travail ayant la particularité d'être capable d'alimenter la solution en différents gaz et à différents débits tout en mesurant la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel à chaque instant de la réaction. Ce photoréacteur est connecté à un oxymètre WTW Oxi 340i et un pH mètre du type CONSORT C831 dont les sondes sont plongées dans le milieu réactionnel. L'oxygénation et la désoxygénation des solutions ont été accomplies par injection en continue de l'oxygène pure ou de l'azote dans la solution avant et pendant l'irradiation par barbotage. Le débit des gaz a été contrôlé par un débitmètre électronique PERKIN ELMER. Dans le cas des expériences atmosphériques (avec aération), le mélange a été continuellement aéré uniquement par agitation magnétique, le réacteur est ouvert dans ce cas.

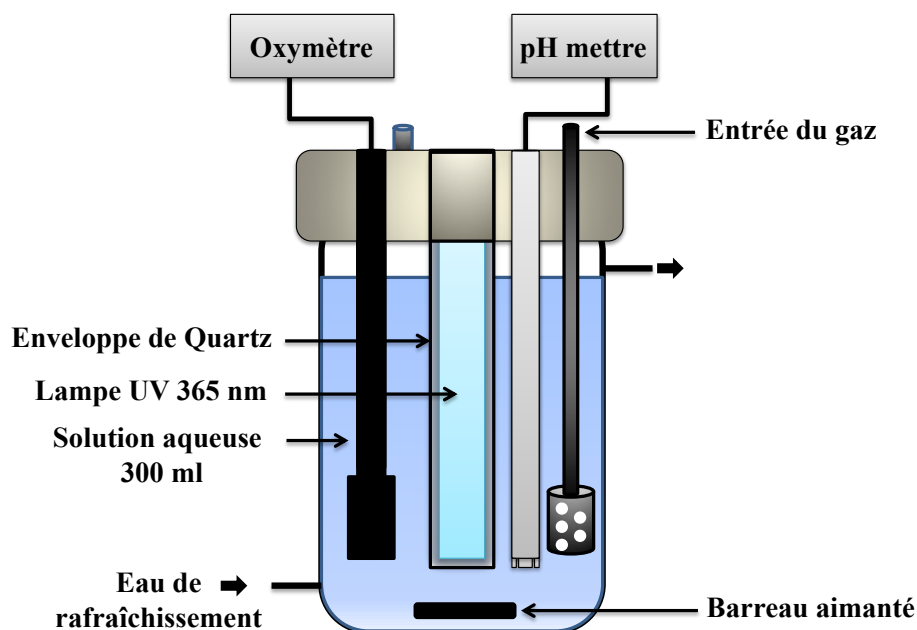


Figure II.9 : Schéma du dispositif d'irradiation monochromatique à 365 nm utilisé durant l'étude du rôle de l'oxygène dissous dans le mécanisme photochimique du système photo-Fenton-like.

II.6.3. Irradiation solaire

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine, dans la station solaire du laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement pendant le mois d'avril et durant des journées ensoleillées dans un réacteur cylindrique en pyrex exposé directement à la lumière solaire. L'intensité UV est mesurée à la surface du réacteur par un radiomètre VLX-3W de Vilber équipé d'une sonde centrée sur 365 nm. L'intensité lumineuse a été mesurée à une seule longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$, la moyenne du flux photonique à cette longueur d'onde est de $1,15\text{ mW cm}^{-2}$.

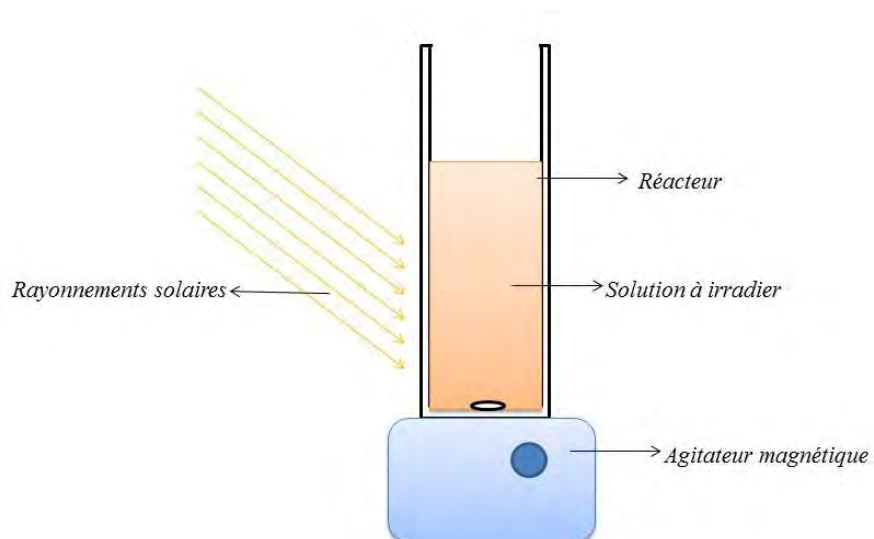


Figure II.10 : Schéma du réacteur en mode solaire.

II.7. Radiométrie

Un radiomètre VLX-3 W équipé de deux sondes (cellules photo-électriques) permettant la mesure du flux lumineux en ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-1}$) des deux types de rayonnements (UV-A et UV-C). Deux sondes sont disponibles au laboratoire.

- Sonde CX-365 : calibrée pour la zone spectrale 355-375 nm (UV-A).
- Sonde CX-254 : calibrée au spectrale 254 nm (UV-C).



Figure II.11 : Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.

II.8. Mesure et caractérisation des réactifs

II.8.1. Caractérisation de l'oxyde de fer naturel

Lors de cette étude, le minerai naturel qui provient du nord-est de l'Algérie a été utilisé comme photocatalyseur sans subir aucune modification chimique ; il a été lavé par de l'eau pure et séché à 45°C.

II.8.1.1. Analyses DRX

Des échantillons de ce minerai ont été analysés par DRX afin de déterminer la structure chimique de ses cristaux. Ces analyses ont montré que ces échantillons sont caractérisés par 9 pics à (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300) (2θ) comme indiqué sur la figure II.12, ces pics sont selon Cornell et *al.* attribuables à l'hématite [1]. D'après la figure II.12, le minerai possède 3 pics additionnels à $2\theta = 21.2$, 29.5 et 36.67, ces pics ne sont pas attribuables à l'hématite, ils sont considérés comme des impuretés. Des études au Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement ont montré que ces pics disparaissent par une simple calcination à des températures entre 800 °C et 1000°C et que la pureté de l'oxyde de fer naturel augmente suite à cette calcination, on a observé une augmentation de l'intensité du pic à $2\theta=104$ approprié à l'hématite avec l'augmentation de la température de calcination [2].

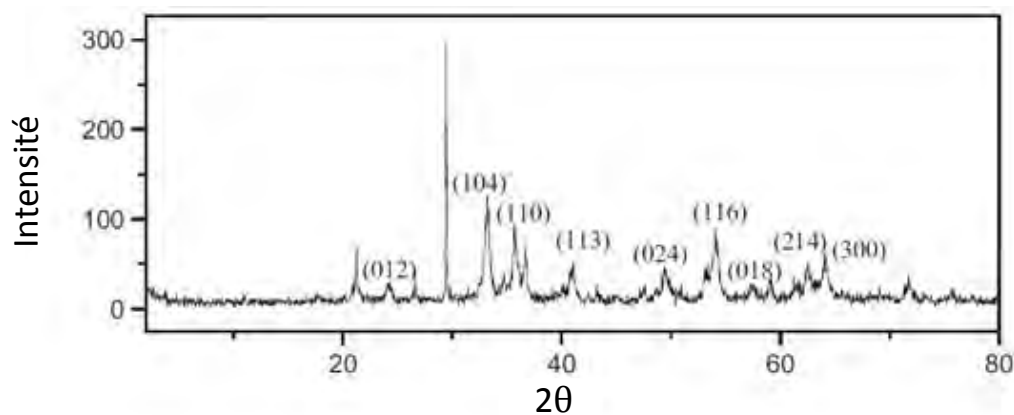


Figure II.12 : Spectre DRX du minerai naturel utilisé comme photocatalyseur.

II.8.1.2. Analyse de la Fluorescence X

La composition chimique de l'oxyde de fer naturel a été déterminée par des analyses en Fluorescence X, le tableau II.3 présente Les fractions de la composition chimique de l'oxyde de fer naturel.

Formule chimique	Composition (%)
SiO ₂	4.75
Al ₂ O ₃	0.38
Fe ₂ O ₃	76.06
CaO	2.64
MgO	0.17
Cl	0.008
K ₂ O	0.026
SO ₃	0.04

Tableau II.3 : fractions de la composition chimique de l'oxyde de fer naturel obtenues par Fluorescence X.

II.8.1.3. Analyses Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle. C'est une méthode de caractérisation non destructive. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon et aucune préparation particulière de l'échantillon n'est nécessaire.

Les analyse Raman de notre oxyde de fer naturel ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre BRUKER SENTERRA à température ambiante ($\lambda_0 = 785$ nm et une puissance de laser = 1mW). La figure II.13. (A) montre les 7 pics caractéristiques de l'hématite à 226, 245, 292, 411, 497, 612 et 658 cm^{-1} , ces pics peuvent être assignés aux modes Raman $2A_{1g}$ (226 et 497 cm^{-1}) et $5E_g$ (245, 292, 411, 612 et 658 cm^{-1}) [3].

Le spectre Raman obtenu de l'oxyde de fer naturel a été comparé au spectre de l'hématite (α -Fe₂O₃) montré par la figure II.13(B) collecté à ($\lambda_0 = 632.8$ nm et une puissance de laser = 1mW) par le Laboratoire de Sciences de la Terre ENS-Lyon. La figure II.13(A) présente le spectre Raman de l'oxyde de fer naturel, il montre les sept pics à 226, 245, 292, 411, 497, 612

et 658 cm^{-1} attribuables à l'hématite [4]. Ce spectre Raman montre également que notre oxyde de fer naturel est essentiellement constitué de l'hématite, d'autres pics montrent les vibrations d'autres liaisons chimiques des éléments naturels présents à faible proportions.

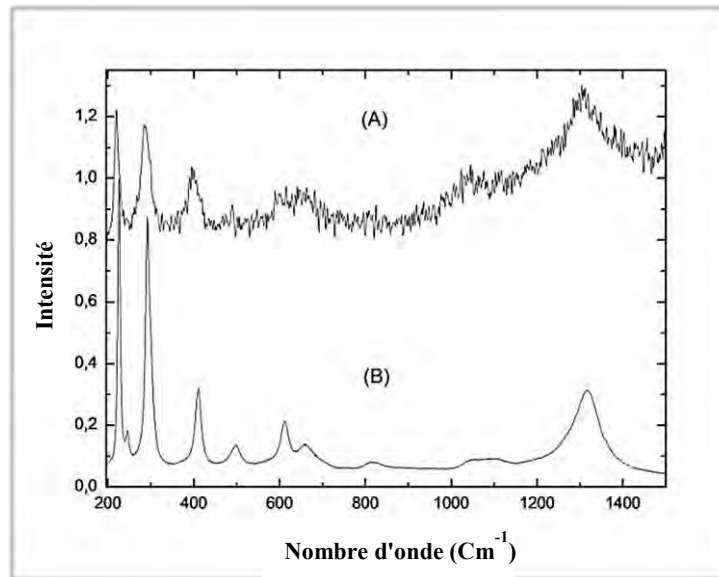


Figure II.13 : (A) Spectre Raman de l'oxyde de fer naturel collecté à température ambiante à 785nm et une puissance laser de 1mW, (B) Spectre Raman de l'hématite collecté à 632.8 nm et une puissance laser de 1mW [4].

II.8.1.4. Analyses BET

La surface spécifique et le volume des pores de l'oxyde de fer naturel ont été mesurés par des analyses en BET à l'aide d'un appareil BET Brunauer-Emmett-Teller, la surface spécifique et le volume des pores sont respectivement $79.015\text{ (m}^2\text{ g}^{-1}\text{)}$ et $0.0892\text{ (cm}^3\text{ g}^{-1}\text{)}$ [2].

Notre oxyde de fer naturel est constitué essentiellement de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 76.06% et d'autres oxydes métalliques à très faibles proportions correspondant probablement à la goéthite. Cette composition chimique est très intéressante car elle permet l'utilisation de ce matériau naturel qu'on trouve en quantité importante dans la nature à très faible coût comme photocatalyseur ou bien comme source de fer pour d'autres procédés photochimiques destinés au traitement des eaux infectées par les polluants organiques. Il est connu aujourd'hui que ces oxydes de fer possèdent des propriétés photocatalytiques et une capacité d'absorption de la lumière allant jusqu'au visible. Ces propriétés permettent l'exploitation de l'énergie solaire dans le domaine de traitement photochimique des eaux avec un double avantage ; le faible

coût de traitement et la non génération des déchets présentant une certaine toxicité pour l'environnement.

II.8.2. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Nous avons employé la spectrophotométrie UV-visible pour quantifier les espèces capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde entre 200 et 800 nm. Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Thermo SCIENTIFIC, piloté par "Thermo INSIGHT" pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.8.3. Dosage du Fe^{2+}

Le dosage des ions de Fe^{2+} a été réalisé par la méthode complexométrique à l'orthophénantroline. La technique est basée sur la complexation des ions de Fe^{2+} issue de la photoréduction des ions de Fe^{3+} résultant de la dissolution de l'hématite, la complexation se fait par l'ortho-phénanthroline-1,10 à pH tamponné (pH= 4,5).

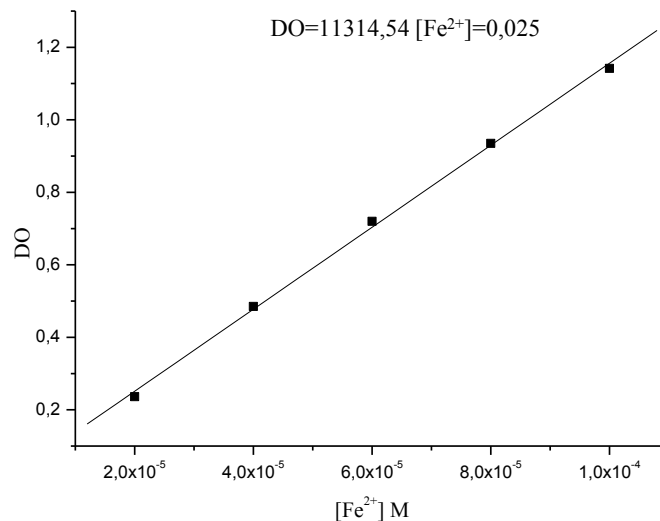


Figure II.14 : Courbe d'étalonnage pour dosage de Fe^{2+} .

La solution est par la suite dosée par spectrophotométrie UV visible à $\lambda = 510$ nm. La valeur du coefficient de l'absorption molaire du complexe à 510 nm déterminée expérimentalement est de $11314 \text{ mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Protocole expérimentale

Dans une fiole jaugée de 25 ml on introduit dans l'ordre :

- Un volume V_E de l'échantillon à analyser,
- 2.5 ml de la solution tampon d'acétate de sodium (pH= 4,5), cette solution est préparée à partir d'un mélange d'acétate de sodium (1N) et l'acide sulfurique (1N).
- 2.5 ml de 1,10-ortho-phénanthroline (1 g L^{-1}).

Le volume est complété avec de l'eau ultra-pure jusqu'au trait de jauge.

Après 60 minutes de réaction à l'obscurité, l'absorbance (DO) est mesurée à 510 nm, et les concentrations en Fe^{2+} sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[\text{Fe}^{2+}] (\text{mol. L}^{-1}) = \frac{\Delta\text{DO} \times V_T}{\varepsilon \times l \times V_E}$$

ΔDO : (Absorbance de l'échantillon – Absorbance du blanc de réactif) mesurées à 510 nm,

V_E : Volume de la prise d'essai (ml),

V_T : Volume totale de la fiole jaugée (ml),

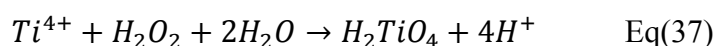
L : trajet optique (cm),

ε : coefficient d'absorption molaire déterminé par étalonnage.

En gardant la solution à l'obscurité pendant environ une heure, il se forme un complexe stable rouge-orangé de Fe(II) coordonné par trois ligands de phénanthroline. La solution tampon d'acétate de sodium (pH= 4,5) assure une acidité stable et nécessaire à la formation du complexe.

II.8.4. Dosage de H_2O_2

Le dosage du peroxyde d'hydrogène pour des concentrations entre 10^{-5} et $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a été effectué par la méthode complexométrique au titane [5]. La méthode est basée sur la formation d'un complexe jaune résultant de la réaction du peroxyde d'hydrogène et le Ti(IV) en milieu acide par le tétrachlorure de titane (TiCl_4) en présence de l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon la réaction suivante :



Le complexe jaune formé est stable pendant plusieurs heures à température ambiante, il présente un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de $720 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 410 nm. Il est dosé par la suite par spectrophotométrie UV visible à 410 nm.

La détermination de la concentration du peroxyde d'hydrogène est faite par interpolation linéaire en utilisant la droite d'étalonnage suivante (Figure II.15). La valeur du coefficient de d'absorption molaire du complexe à 410 nm déterminée expérimentalement est de $699 \text{ mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}$ est proche de celle de la littérature.

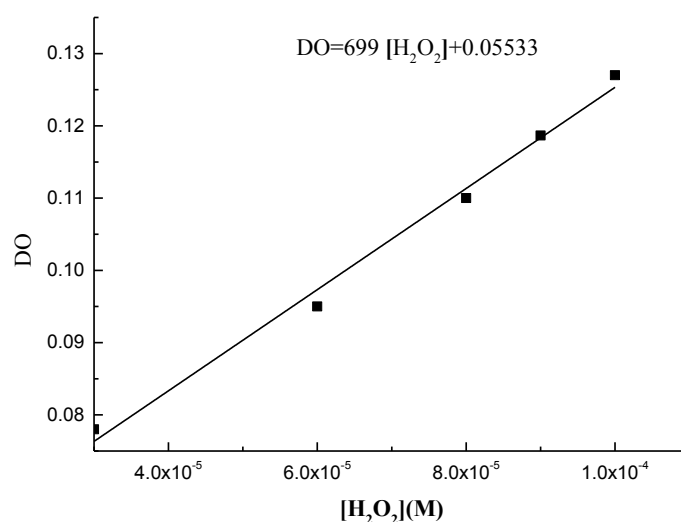


Figure II.15 : Courbe d'étalonnage pour dosage de H₂O₂.

Protocole expérimentale

Dans une fiole jaugée de 25 ml on introduit :

2 ml d'une solution TiCl₄ préparé dans H₂SO₄ (2N), 10 mL de TiCl₄ dans 1 L de H₂SO₄ (2N).

- 2 ml d'une solution d'acide sulfurique concentré (36N),
- Un volume V_E de l'échantillon à analyser,

Le volume est complété avec de l'eau ultra-pure jusqu'au trait de jauge.

Après 20 minutes de réaction, l'absorbance (DO) est lue à 410 nm, et les concentrations en H₂O₂ sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[H_2O_2] (\text{mol. L}^{-1}) = \frac{\Delta DO \times V_T}{\epsilon \times l \times V_E}$$

ΔDO : (Absorbance de l'échantillon – Absorbance du blanc de réactif) mesurées à 410 nm,

V_E : Volume de la prise d'essai (ml),

V_T : Volume totale de la fiole jaugée (ml),

L : trajet optique (cm),

ϵ : coefficient d'absorption molaire déterminé par étalonnage.

II.8.5. Mesure de l'oxygène dissous

La mesure de l'oxygène dissous nous permet d'avoir la concentration de l'oxygène dans l'eau et de suivre la variation de cette concentration en fonction du temps de la réaction photocatalytique.

Ces données ont été prélevées à l'aide d'un oxymètre portable OXI 340i de la marque WTW, les mesures ont été réalisées en mode « AutoRange », ce qui permet à l'appareil de se situer automatiquement dans la plage de mesure appropriée à la concentration d'oxygène.



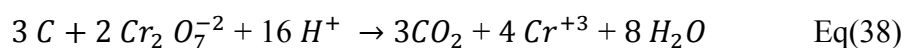
Figure II.16 : Oxymètre WTW- Oxi 340i équipé d'une sonde à oxygène Cellox 325.

II.9. Mesure des paramètres globaux de pollution

II.9.1. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre qui représente le degré de la pollution d'une eau, ce paramètre représente quasiment tout ce qui est susceptible de consommer l'oxygène dans une eau tel que les matières organiques et les sels minéraux.

La valeur de la DCO est obtenue en faisant réagir l'échantillon avec un oxydant fort en excès (bichromate de potassium) en milieu acide fort H_2SO_4 et chauffer à reflux à 150 °C pendant 2 heures, elle s'exprime en milligramme d'oxygène par litre d'eau.



La préparation des échantillons a été réalisée dans des tubes à doser. Les tubes fermés hermétiquement sont ensuite mis dans un bain sec (réacteur DCO –HANNA C 9800) à 150°C pendant 2 heures.

Le dosage final des échantillons se fait par spectrométrie UV spécialement dédiée à la mesure de la DCO. En dehors de l'utilisation de cet appareil, le dosage du dichromate résiduel se fait par spectrophotométrie à 440 nm. L'expression des résultats prend en compte la différence entre la valeur du blanc et celle de l'échantillon qui représente la quantité d'oxydant utilisée.

II.9.2. Analyse du COT (Carbone organique totale)

Les mesures de la teneur en carbone organique totale des solutions ont été réalisées à l'aide d'un analyseur SHIMADSU TOC-V_{CSN}. Les valeurs de COT ont été déterminées par l'oxydation catalytique. L'analyseur est équipé d'un injecteur d'échantillons et un détecteur IR. Le volume d'injection était de 50 µL. La calibration a été ajustée en utilisant une solution de phthalate de potassium hydrogène comme standard.

Pour déterminer la teneur totale en carbone, les molécules organiques sont oxydées en CO₂ qui est ensuite mesuré à l'aide d'un détecteur IR. L'azote a été utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 130 mL min⁻¹. La combustion a été réalisée à 680°C en présence du platine comme catalyseur. Le résultat retenu est la moyenne des deux mesures, si la différence entre les deux valeurs dépasse 2%, l'analyseur réalise une troisième mesure, et dans ce cas, le résultat retenu sera la moyenne des deux valeurs les plus proches.



Figure II.17 : Photographie de l'analyseur Shimadzu TOC-V_{CSN}.

Les mesures du carbone organique totale permettent le suivi de la minéralisation de la solution sous irradiation et sa contenance en matière organique.

II.9.3. Demande biologique en oxygène (DBO₅)

La Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours (DBO₅) représente le dosage de l'oxygène moléculaire nécessaire aux micro-organismes (bactéries) pour dégrader la matière organique présente dans un échantillon incubé à une température constante à 20°C et à l'obscurité pendant 5 jours. Le matériel nécessaire pour cette analyse est un incubateur à température réglable et les têtes de mesure de type Oxitop.



Figure II.18 : Le type de bouteille Oxitop utilisée lors de la mesure de la DBO₅.

Protocole de mesure

- Pastilles de soude
- Eau d'ensemencement : cette eau d'ensemencement est préparée à partir de l'introduction du contenu d'une capsule de bactéries dans 500 ml d'eau de qualité milli-Q, cette eau est par la suite aérée est agitée pendant une heure à faible vitesse d'agitation (durée de vie 6h). Une filtration ou une décantation est nécessaire ce qui permet d'utiliser le filtrat ou le surnageant qui servira d'eau d'ensemencement.
- Nutriments : solution nutritive du commerce.
- Inhibiteur de nitrification du commerce (N-Allylthiourée) a été utilisé comme suit :

Plage de mesure DBO ₅ (mg L ⁻¹)	Nombre de gouttes par flacon DBO ₅	Volume de l'échantillon (mL)
0-40	10 gouttes	432
0-80	10 gouttes	365
0-200	5 gouttes	250
0-400	5 gouttes	164
0-800	3 gouttes	97
0-2000	3 gouttes	43.5
0-4000	1 goutte	22.7

Tableau II.4 : Nombre de gouttes de l'inhibiteur de nitrification par flacon en fonction de la plage de mesure estimée.

Notre plage de mesure est 0-80, donc pour la préparation de nos échantillons, un volume de 365 ml de l'échantillon contenant la solution à analyser, 10 gouttes de l'inhibiteur de nitrification, 2 ml de l'eau d'ensemencement et le contenu de deux sachets du milieu nutritif. Ce mélange est mis à l'obscurité dans un incubateur à température constante à 20 °C pendant 5 jours.

Préparation de la solution de contrôle

La solution de contrôle est un mélange de l'acide glutamique et du glucose à 150 mg L⁻¹, ce mélange est dilué 8 fois avec de l'eau milli-Q en présence de l'inhibiteur de nitrification, le milieu nutritif et l'eau d'ensemencement. La détermination de la DBO₅ doit être déterminée en parallèle afin d'éviter tout changement de conditions. La DBO₅ doit être dans la gamme 210±40 mg L⁻¹. La valeur obtenue pour notre solution de contrôle est égale à 245 mg L⁻¹, quand cette valeur est atteinte cela signifie que notre matériel et nos réactifs sont bons pour cette méthode.

II.9.4. Mesure de la toxicité

Durant ces travaux, la détermination de la toxicité des solutions était basée sur une méthode avantageuse, rapide, standardisée et commercialisée.

Les bactéries utilisées lors de la détermination de la toxicité par cette méthode sont de la souche *Vibrio fischeri* NRRL B-11177. Cette souche de bactérie émet une lumière lors de sa croissance. Cette bioluminescence est liée à la respiration cellulaire. L'activité de la cellule bactérienne se réduit en présence d'éléments toxiques à cause de la mort d'une partie des microorganismes, c'est un très bon indice d'état de la bactérie.

L'appareil utilisé à ce stade est un Microtox analyser 5000 (photomètre) piloté par le logiciel MicrotoxOmni, ce microtox est un luminomètre thermostaté permettant de maintenir à température constante les échantillons qui seront lues.



Figure II.19 : Microtox analyser 5000.

La détermination de la toxicité de la solution par cette méthode se fait en plusieurs étapes :

Etape 1

- Ajuster l'acidité des échantillons à une valeur de pH comprise entre 6.5-7.5.
- Filtrer à l'aide d'un filtre à seringue de 0.2 μm de diamètre la solution à analyser afin d'éliminer la quantité de fer précipitée.

Etape 2

- Ajouter 0.5 mL de la solution de réactivation (solution de NaCl 2% servant à créer les conditions salines nécessaires aux bactéries) aux bactéries dégelées et laisser incuber à 15°C pendant 15 minutes.
- Ajouter 4.5 mL de la solution de réactivation, on aura donc 5mL de la solution de suspension de bactéries.

- Mettre une partie de la solution contenant les bactéries dans un tube et puis l'insérer dans le pré-cool du Microtox à 5°C (cette température met les activités bactériennes en pause).

Etape 3

- Préparer les tubes A₁ à A₅ (et éventuellement C₁ à C₅ et E₁ à E₅) de l'incubateur en mettant d'abord 100 µL de solution d'ajustement osmotique (solution de NaCl 22%), ensuite 1 mL d'échantillon préparé à l'étape 1 est ajouté dans chaque tube puis agiter.
- Préparer les tubes B₁ à B₅ (et éventuellement D₁ à D₅ et F₁ à F₅) de l'incubateur, on y ajoute 100 µL de la solution de bactéries (la solution de l'étape 2 gardée dans le pré-cool). Laisser incuber pendant 15 minutes à 15°C.

Etape 4

- Mesurer la luminescence des bactéries seules contenues dans les tubes B (et éventuellement D et E).

Etape 5

- Après lecture de la luminescence des bactéries seules, on transfère 0,9 mL du tube A au tubes B (et éventuellement des tubes C aux tubes D et des tubes E aux tubes F) et ce de 1 à 5
- Mesurer la luminescence des bactéries après 5mn et 15mn de temps de contact.

Calcul du taux d'inhibition I_(t) (%) :

Soit :

RLUech(0) la valeur de la luminescence mesurée sur la solution de bactéries avant d'appliquer l'échantillon

RLUech(t) la valeur de la luminescence mesurée après une durée t de contact entre la solution de bactéries et l'échantillon avec t=5mn, 15mn ou même 30mn.

$$I(t_0) (\%) = \left(1 - \frac{RLUech(t)}{RLUech(0)} \right) \times 100$$

Même sans aucune toxicité, la luminescence des bactéries diminue avec le temps et sous l'action des conditions environnementales, il convient alors de compenser les erreurs dues à ces facteurs par la prise en compte de la variabilité de la luminescence R(t).

$$R(t) = \frac{RLUblanc(t)}{RLUblanc(0)}$$

Le taux d'inhibition intrinsèquement imputable à la toxicité des échantillons sera :

$$I(t) (\%) = \left(1 - \frac{RLUech(t)}{R(t) \times RLUech(0)} \right) \times 100$$

II.10. Analyse des polluants et des photoproduits

Durant notre travail, nous avons employé plusieurs ensembles chromatographiques pour effectuer des analyses quantitatives et qualitatives des polluants et des produits de dégradation.

II.10.1. Chromatographie liquide à haute performance HPLC-UV

La chromatographie liquide à haute performance est une technique de séparation et de quantification des constituants d'un mélange réactionnel lorsqu'elle est associée à un détecteur. La séparation est fondée sur la polarité de ces constituants par rapport à deux phases non miscibles.

Nous avons utilisé la chromatographie liquide à haute performance HPLC de type Shimadzu équipée d'un détecteur d'absorption UV-Visible du model SPD-M10A VP permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des composés séparés par une colonne analytique C18 du type Supelco (5µm, 250 mm ×4.6 mm i.d). Pour suivre les cinétiques de disparition des herbicides phénylurées.

Conditions chromatographiques

Les échantillons sont prélevés à des temps d'irradiation bien précis, ils sont filtrés sur des filtres en acétate de cellulose en micropore à 0,45 µm et analysés par HPLC-UV, les conditions d'analyses chromatographiques des trois pesticides sont regroupées dans le tableau II.5. Pour un débit d'élution 1 ml /min.

Pesticides	Phase mobile (méthanol/eau) (V/V)	Détection UV (nm)	Temps de rétention (min)
Fenuron	45/55	238	6.71
Monuron	45/55	244	17.18
Diuron	70/30	248	7.17

Tableau II.5 : conditions chromatographiques d'analyse CLHP des composés.

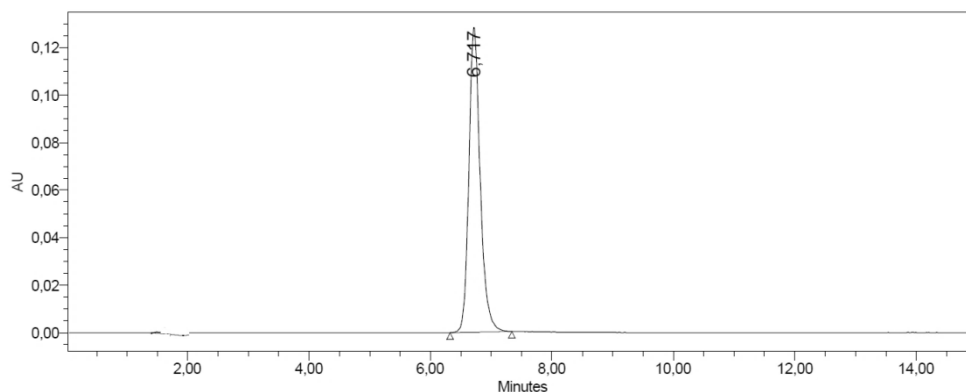


Figure II.20 : Chromatogrammes d'une solution du fénuron 10^{-4} M, phase mobile 45% MeOH et 55% eau, longueur d'onde de détection 238 nm. Débit : $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Des courbes d'étalonnage ont été tracées, elles servent à relier des concentrations des solutions connus préparées antérieurement à des aires de pics chromatographiques par un modèle mathématique. Le modèle utilisé ici est un modèle linéaire. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage.

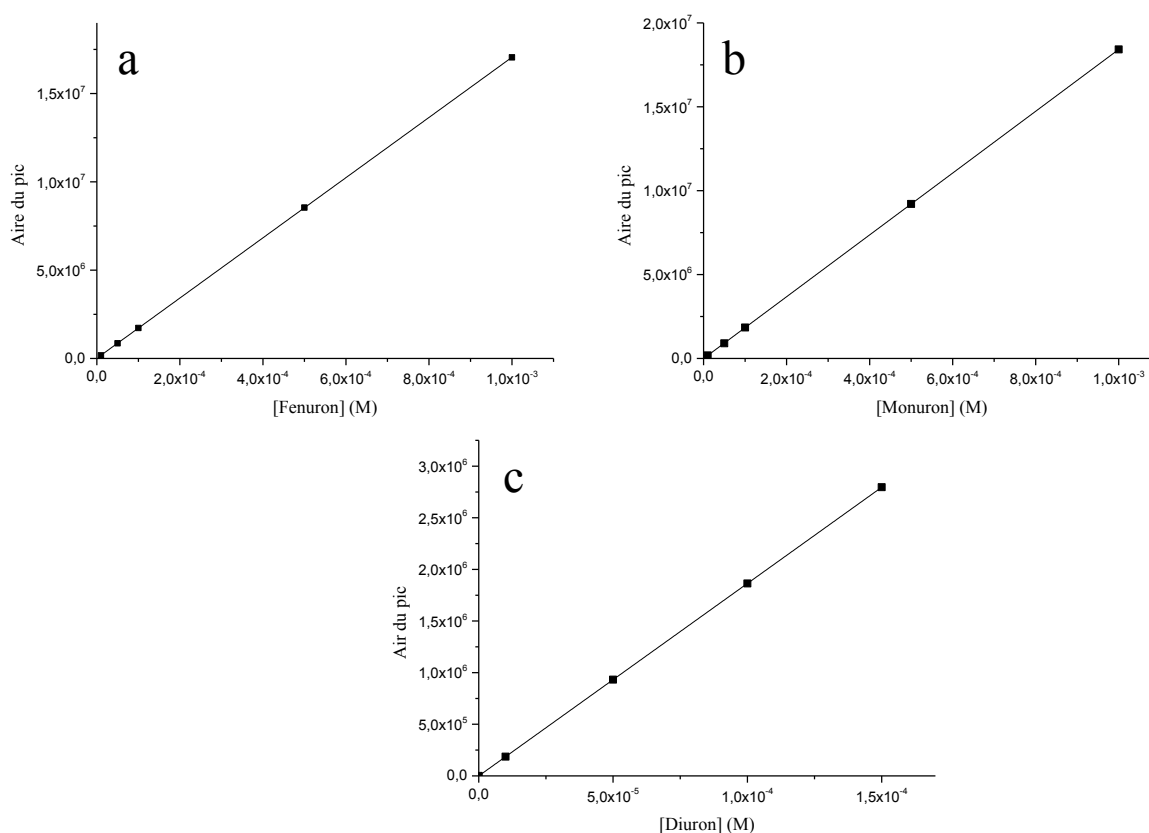


Figure II.21 : Exemples de courbes d'étalonnage HPLC obtenues pour le dosage des différents pesticides étudiés a) fénuron ; b) Mouron ; c) Diuron.

Molécules	R ²	Aire du pic
Fenuron	0.99	Aire = 1.70 10 ¹⁰ [Fenuron]+11524
Monuron	0.99	Aire = 1.84 10 ¹⁰ [Monuron]+5338
Diuron	0.99	Aire = 1.86 10 ¹⁰ [Diuron]+50757

Tableau II.6 : caractéristiques de la droite d'étalonnage de chaque herbicide.

Les détecteurs utilisés en HPLC ne permettent pas l'identification précise et la caractérisation des structures des composés et des sous-produits. De ce fait, la spectrométrie de masse (SM) et la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) sont utilisées pour détecter les produits de dégradation et déterminer leurs structures.

II.10.2. Chromatographie liquide ultra performance couplée à la masse (UPLC/MS/MS)

Nous nous servons de l'UPLC/MS/MS pour la séparation et l'identification des sous-produits de dégradation du fenuron par le système Hématite/Oxalate/UV à 365 nm. Nos analyses ont été effectuées sur un chromatographe liquide Water Acquity UPLC équipé d'une colonne Acquity UPLC BEG C18, 1,7 µm, 2,1x100 mm couplé à un spectromètre de masse en tandem Water Acquity TQD. Le spectromètre de masse couplé au chromatogramme est un (SYNAPT G2-S) (Waters) équipé d'une source électro-soray ESI, les spectres de masse sont enregistrés en mode ESI⁺ ou ESI⁻. La tension de capillaire est de 800 V et la tension de cône est de 30V. La température de sources est de 120°C. La phase mobile était constituée d'un mélange (Eau/Acétonitrile). Les analyses ont été réalisées par le service commun d'analyse de l'université de Montpellier.

L'UPLC repose sur les mêmes principes que la HPLC sauf que sa phase stationnaire est constituée des particules de diamètre inférieur ou égale à 2 µm (contre 3 à 5 µm en HPLC), elle fonctionne à plus haute pression et permet d'améliorer la résolution chromatographique, la vitesse et la sensibilité de l'analyse. La détection des molécules a été réalisée par MS/MS. Une fois que les molécules sont séparées, elles sont dirigées vers le spectromètre de masse en tandem (MS/MS). Les appareillages appelé tandem sont conçus de la manière suivante : une première étape consiste à sélectionner un ion stable particulier issue de la source d'ion appelé précurseur et une seconde qui représente l'analyse des ions issus de sa fragmentation appelé ion produit. Dans l'intermédiaire se situe la phase d'activation de l'ion précurseur qui conduit à son excitation et à sa fragmentation.

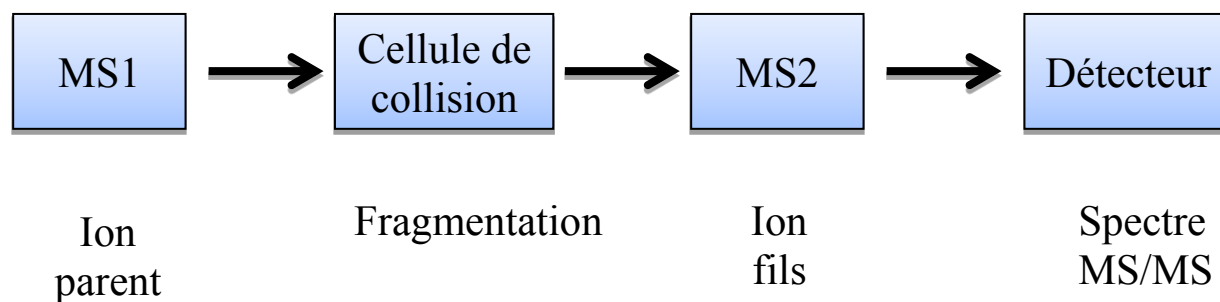


Figure II.22 : Principe du système MS/MS.

II.10.3. Chromatographie ionique

Nous avons utilisé la chromatographie ionique pour déterminer et quantifier les espèces ionisées. La technique consiste à combiner une colonne à base de résine échangeuse d'ions avec un capteur de conductivité et une cellule à circulation, ce qui constitue une méthode de détection sensible et générale pour toutes les espèces ionisées. Durant notre travail, nous nous servons de la chromatographie ionique pour identifier les petits acides carboxyliques et les ions inorganiques résultants de la dégradation des herbicides, les quantifier et suivre les cinétiques de disparition des acides carboxyliques formant le complexe avec le fer(III).

Conditions chromatographiques

Les échantillons ont été analysés avec un chromatogramme Dionex DX 120 équipé d'un système d'ionisation ASRS (4mm). Les conditions chromatographiques sont reportées dans le tableau II.7.

Volume injecté	25 μL
Colonne	Pac AS19, Dionex, 4 mm, 250 mm de long
Eluant	KOH (Aldrich, 97%) : 10 mM de 0 à 10 min, 45 mM de 10 à 40 min et 10 mM de 40 à 50 min
Débit	1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Détection	Conductimètre

Tableau II.7 : Conditions d'analyses en chromatographie ionique.

II.10.3.1. Dosage des ions chlorures et nitrates

Le dosage des ions chlorures et nitrates libérés au cours de la dégradation des phénylurées a été effectué par chromatographie ionique, cette méthode de détection est sensible et générale pour toutes les espèces ionisées.

Une courbe d'étalonnage a été tracée avant chaque série de mesures à partir des solutions de concentrations connues, cette courbe permet par la suite de mesurer la concentration de l'ion dans les échantillons à analyser.

Droite d'étalonnage

Les ions nitrate et ammonium sont dosés par chromatographie ionique, une courbe d'étalonnage a été tracée pour chaque ions, ces courbes permettent la détermination de la concentration de ces ions dans les échantillons en fonction des aires des pics.

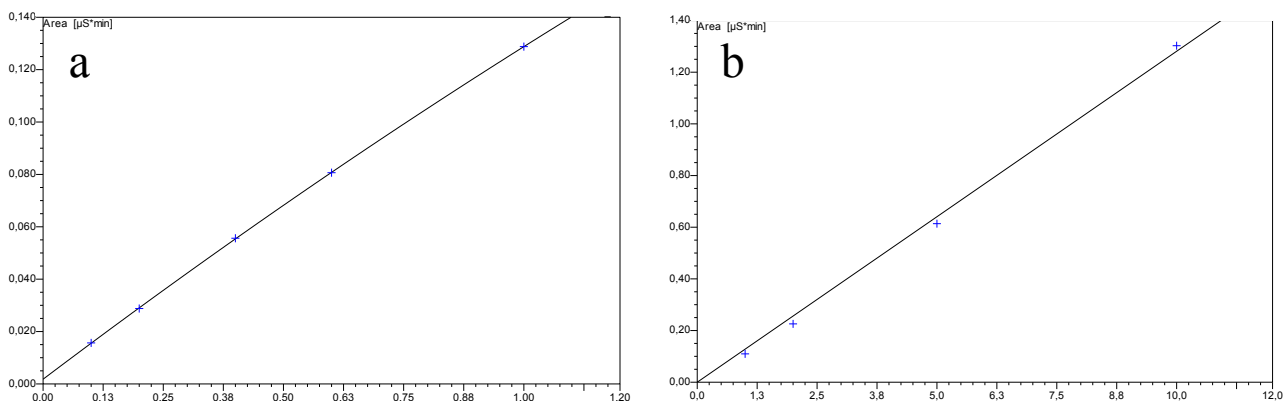


Figure II.23 : Courbes d'étalonnage obtenues pour le dosage des a) ammonium, b) nitrate.

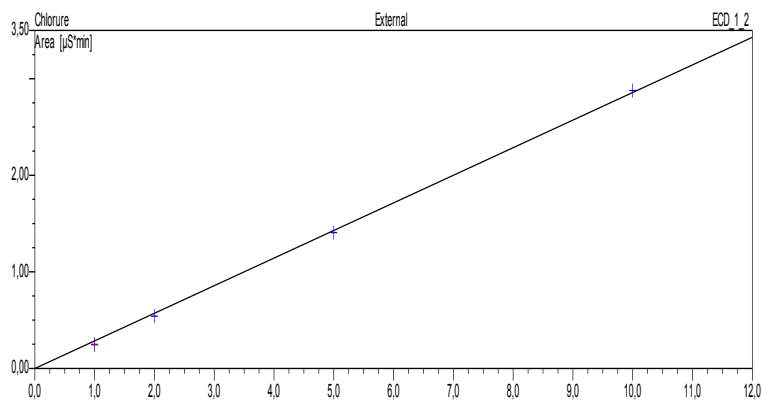


Figure II.24 : Droite d'étalonnage pour dosage des ions chlorures.

Molécules	R ²	Aire du pic
Nitrate	0.99	Aire = 0,1263[NO ₃ ⁻]
Ammonium	0.99	Aire = 0,1163[NH ₄ ⁺] + 0,0042
Chlorures	0.99	Aire = 0,2857[Cl ⁻]

Tableau II.8 : Caractéristiques des droites d'étalonnage des ions nitrate, ammonium et chlorure.

II.10.3.2. Dosage des Acides carboxyliques

Les acides carboxyliques à courte chaîne de carbone résultants de la dégradation des phénylurées sont dosés par la chromatographie ionique, une courbe d'étalonnage a été tracée pour l'acide acétique, formique et oxalique. Le tableau II.9 présente les caractéristiques de la droite d'étalonnage de chaque acide carboxylique.

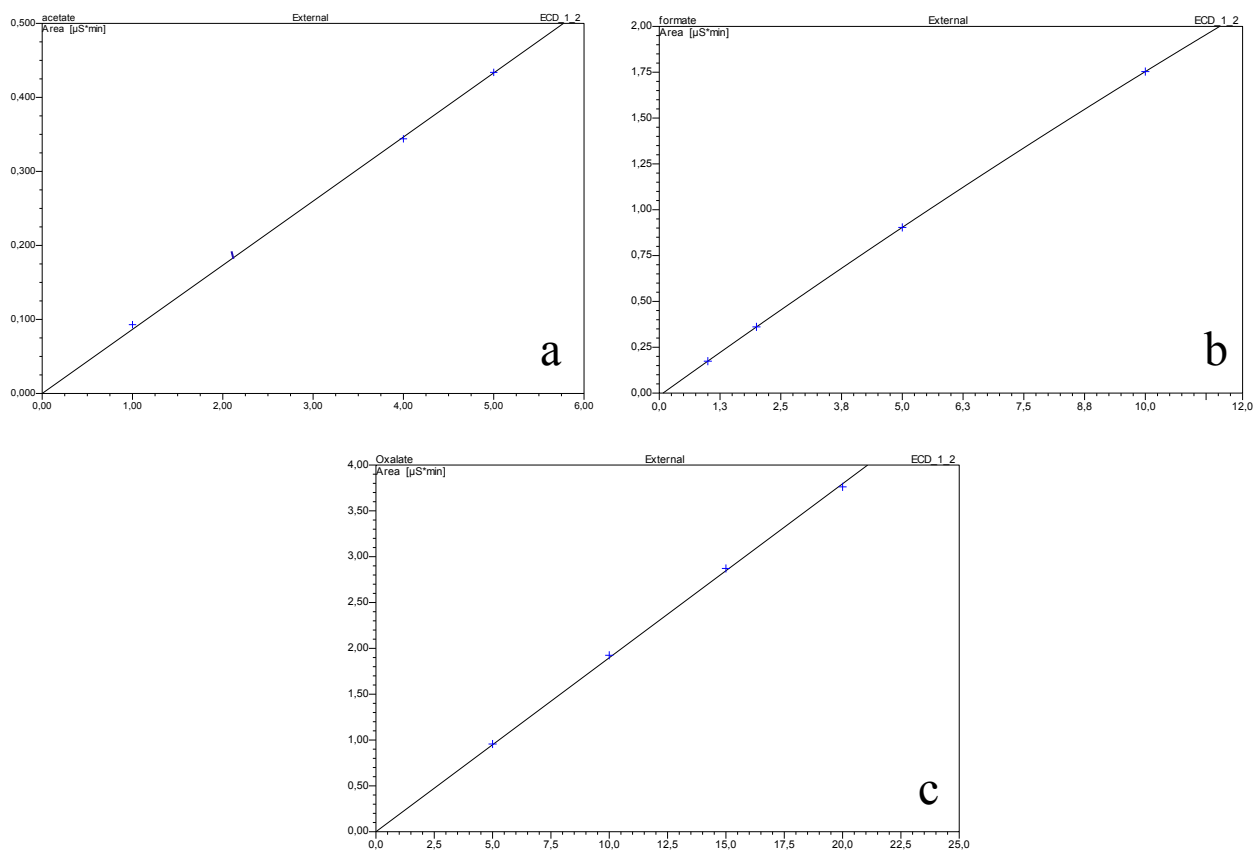


Figure II.25 : Courbes d'étalonnages CI obtenu pour le dosage des acides : a) Acétique, b) formique, c) oxalique.

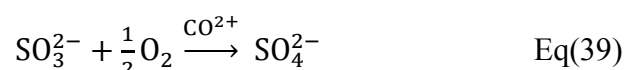
Molécules	R ²	Aire du pic
Acide acétique	0.99	Aire=0,1211[Acetate]
Acide formique	0.99	Aire=0,2443[Formate]-0,0105
Acide oxalique	0.99	Aire=0,1829[Oxalate]

Tableau II.9 : caractéristiques des droites d'étalonnage des acides carboxyliques

II.11. Détermination du coefficient de transfert d'oxygène $k_L.a$

Le transfert de l'oxygène de la phase gazeuse vers la phase liquide peut être quantifié par le calcul du coefficient de transfert volumique dans l'eau $k_L.a$, ce coefficient est le produit du coefficient k_L (coefficient de capacité pour l'oxygène à passer depuis les bulles de gaz vers l'état dissous, il est exprimé en $m.s^{-1}$) et de la surface d'échange bulles/milieu "a" (aire d'échange spécifique ramenée à l'unité de volume de phase liquide, cette surface d'échange est exprimée en m^2 par m^3). Le produit $k_L.a$ est appelé coefficient de transfert volumétrique ramené à l'unité de volume de milieu (exprimé en $temps^{-1}$, s^{-1}).

Ce coefficient $k_L.a$ est le plus souvent déterminé par la méthode de Hatzifotiadou, 1989 basée sur la réaction de l'oxydation du sulfite par l'oxygène dissous issue de l'aération ou de l'injection de l'oxygène dans le milieu selon l'équation suivante, cette réaction est catalysée par le cobalt [6].



Le principe est basé sur la désoxygénation du milieu en introduisant un excès de sulfite de sodium, l'ajout de ce réactif permettra de maintenir la concentration de l'oxygène dissous au voisinage du zéro pendant un temps t_0 . Ce temps (t_0) est proportionnel à la quantité de sulfite de sodium ajouté au milieu, il est plus important avec des concentrations plus importantes de sulfite sachant que la concentration du sulfite de sodium doit être comprise entre 200 et 800 $mg L^{-1}$ et que la quantité du bichlorure du cobalt doit être égale à 10 $mg L^{-1}$.

Pendant ce temps t_0 tout l'oxygène transféré sera consommé par le sulfite jusqu'à l'oxydation de toute la quantité de ce dernier, à partir de cet instant la concentration de l'oxygène dissous dans la solution subit une augmentation et atteint la concentration de saturation ou elle se stabilise et forme un palier.

Le coefficient de transfert d'oxygène dans notre milieu réactionnel est déterminé par la réalisation de ces expériences en rajoutant une concentration de 400 mg L^{-1} de sulfite de sodium et 10 mg L^{-1} du bichlorure de cobalt à 300 ml de solution à traiter.

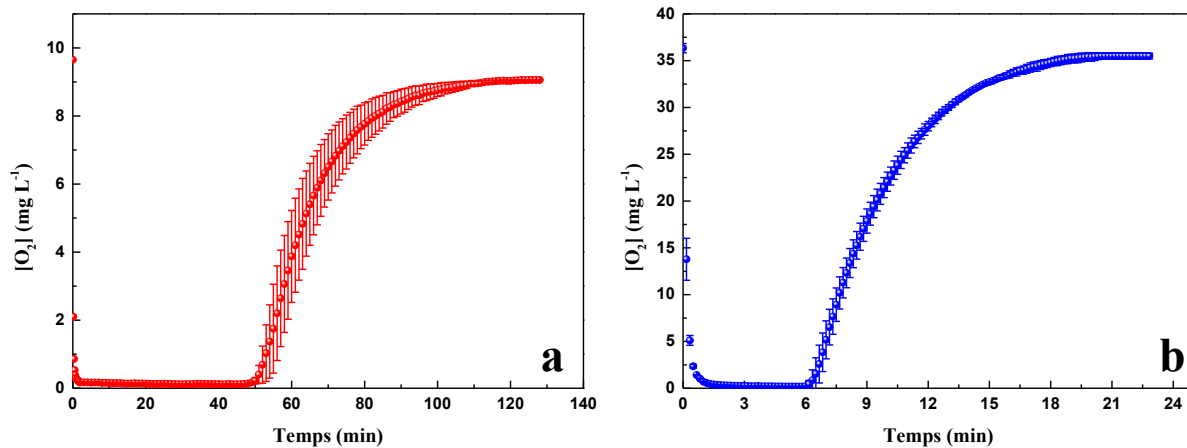


Figure II.26: Évolution de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu pendant la réaction de l'oxydation du sulfite par l'oxygène apporté au liquide en présence de 400 mg L^{-1} de sulfite de sodium et 10 mg L^{-1} du bichlorure de cobalt dans les systèmes a) aéré par agitation magnétique et b) oxygéné.

La détermination du coefficient de transfert de l'oxygène $k_L.a$ est effectuée par la méthode basée sur le bilan de matière par rapport à la phase stationnaire à partir de l'équation suivante :

$$\ln (C_{\infty}^{-*} - C_L) = \ln (C_{\infty}^{-*} - C_L) - k_L.a.t \quad \text{Eq(40)}$$

La valeur du $k_L.a$ est égale à la pente de la droite $\ln (C_{\infty}^{-*} - C_L)$ en fonction du temps avec :

C_{∞}^{-*} : La concentration en oxygène dissous à la saturation.

C_L : La concentration en oxygène dissous à l'instant t .

t : Le temps.

La figure II.27 présente les droites $\ln (C_{\infty}^{-*} - C_L)$ en fonction du temps dans les deux systèmes ; système aéré et système oxygéné.

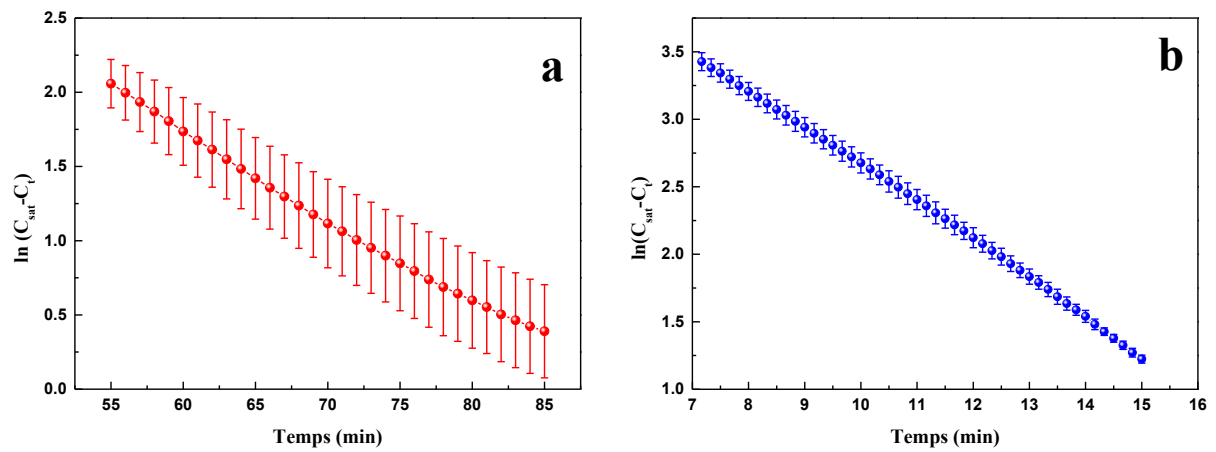


Figure II.27 : Détermination des droites $\ln(C_{\infty}^* - C_L)$ en fonction du temps dans les systèmes, a) aéré, b) oxygéné.

Références

- [1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction Occurrences and Uses*, 2nd ed., Wiley–VCH, Weinheim, 2003, pp. 29–31.
- [2] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, K. Djebbar, Photodegradation kinetics of 2,6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution, *J Photoch Photobio A*, 237 (2012) 31-37.
- [3] A.M. Jubb, H.C. Allen, Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition, *Acs Appl Mater Inter*, 2 (2010) 2804-2812.
- [4] D.L.A. deFaria, S.V. Silva, M.T. deOliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J Raman Spectrosc*, 28 (1997) 873-878.
- [5] Eisenberg GM. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind Eng Chem*, 15 (1943) 327–328.
- [6] O. Hatzifotiadou, Contribution à l'étude de l'hydrodynamique et du transfert de matière gaz-liquide dans un réacteur à lit fluidisé tri-phasique, INSA Toulouse 1989.

CHAPITRE III

ÉTUDE PHOTOCHEMIE

III.1. Étude des interactions : Polluant-Matériau et Polluant-irradiation UV

III.1.1. Interaction Polluant-Matériau (Adsorption)

Afin de vérifier dans quelle mesure le phénomène d'adsorption peut contribuer à l'élimination des trois herbicides fénuron, monuron et diuron en milieu aqueux et en présence des deux semi-conducteurs (TiO_2 P25 et hématite naturelle), l'étude de l'adsorption à l'obscurité de nos trois molécules à différentes concentrations, à différent pH et à différentes concentrations du photocatalyseur a été effectuée à température ambiante.

Plusieurs solutions synthétiques contenant un des trois polluants ont été préparées en utilisant une eau ultra pure dont la résistivité était $18.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Durant l'étude de l'adsorption des phénylurées sur l'hématite naturelle et le TiO_2 P25, on a constaté que les concentrations de ces trois molécules en solutions aqueuses (10^{-4} M) ne subissent aucune diminution au cours du temps, ces résultats obtenus sont en accord avec les résultats de plusieurs travaux [1]. Upelaar et *al.* ont étudié l'oxydation du monuron et du diuron par le réactif de Fenton à différents pH et différentes concentrations de fer ferreux, ils ont démontré que la dégradation par ce procédé est due seulement à l'oxydation de l'herbicide par les radicaux hydroxyle et non pas à son élimination par adsorption sur les floccs de fer [2].

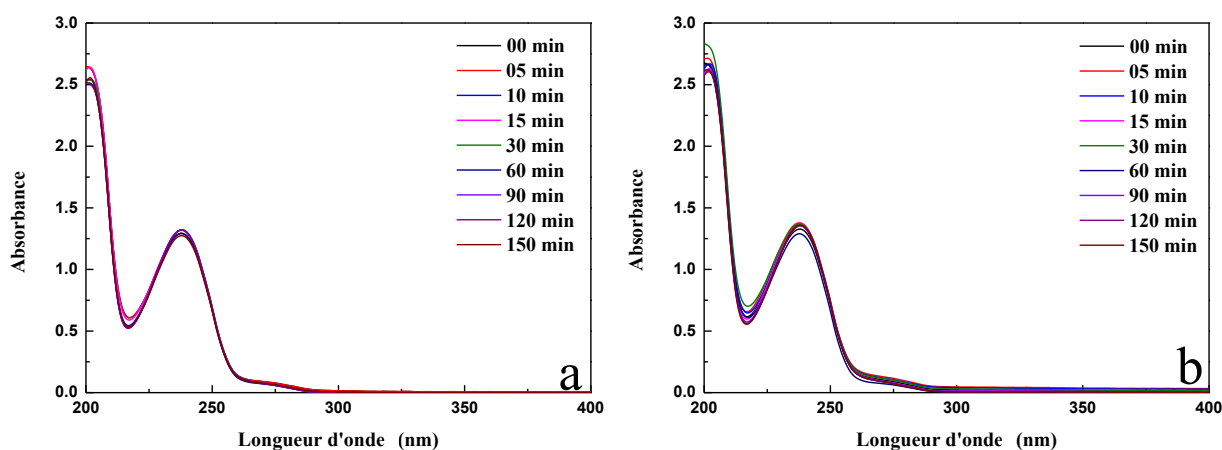


Figure III.1 : Évolution du spectre d'absorption UV du fénuron durant l'étude de l'adsorption sur (a) hématite naturelle 1 g L^{-1} et sur (b) TiO_2 P25 1 g L^{-1} , à pH libre.

L'étude de l'adsorption du fénuron, du monuron et de diuron sur TiO_2 P25 et sur hématite naturelle à différent pH (pH libre, pH acide et pH basique), à différentes concentrations des semiconducteurs et à différentes concentrations du substrat ne montrent aucune diminution de

la concentration de ces molécules au court du temps, ceci montre qu'il n'existe pas d'interaction entre ces phénylurées et les semiconducteurs à l'obscurité.

L'adsorption sera donc négligée devant les réactions photochimiques dans le traitement des résultats. Des solutions 10^{-4} M de chaque herbicide ont été conservées pendant plusieurs jours à température ambiante. Le dosage de ces phénylurées montre que ces molécules sont très stables après plusieurs jours et que la photodégradation reste la voie principale de leur dégradation.

III.1.2. Interaction Polluant-Lumière UV (Photolyse directe)

Pour faire apparaître l'efficacité des processus photochimiques étudiés, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe peut contribuer à la dégradation de nos molécules cibles dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses de fénuron, de monuron et de diuron (10^{-4} M) ont été irradiées en absence du catalyseur dans un réacteur en quartz équipé d'une lampe à vapeur de mercure émettant essentiellement à 254 nm et dans un réacteur en pyrex équipé d'une lampe émettant essentiellement à 365 nm.

III.1.2.1. Photolyse directe à 365 nm

La photolyse directe des trois herbicides a été effectuée à pH libre, chaque solution contenant un de nos herbicides 10^{-4} M a été irradiée à 365 nm. La figure III.2 montre la cinétique de l'évolution de la concentration de la solution du fénuron (10^{-4} M) sous irradiation à 365 nm pendant plusieurs heures. D'après les résultats expérimentaux obtenus, aucune dégradation du fénuron n'a été observée à 365 nm après 4 heures d'irradiation. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'irradiation des solutions contenant le monuron et le diuron à cette longueur d'onde (non présentés). Le manque de dégradation de nos herbicides à cette longueur d'onde est dû à l'absorbance pratiquement nulle de ces trois molécules au-delà de 300 nm (figure III.1).

III.1.2.2. Photolyse directe à 254 nm

La phototransformation du fénuron a été réalisée par excitation directe en lumière monochromatique à 254 nm. La figure III.2 présente les cinétiques de dégradation du fénuron sous irradiation directe à 254 et 365 nm. Une légère dégradation a été observée à 254 nm correspondant à une diminution de 25% de la concentration du fénuron après 4 heures d'irradiation.

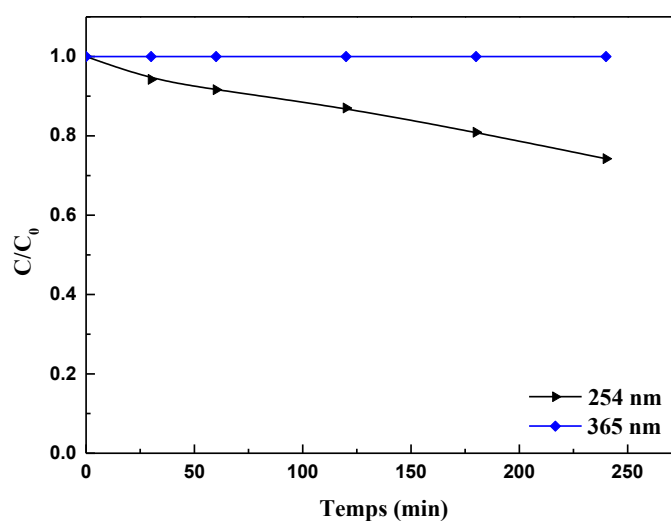


Figure III.2 : Cinétiques de photodégradation du fénuron (10^{-4} M) par photolyse directe à $\lambda=365\text{nm}$ et $\lambda=254\text{ nm}$.

À partir de ces résultats obtenus, on peut conclure que le fénuron absorbe une partie de la lumière UV à 254 nm et que l'apport de la photolyse directe à 365 nm est insignifiant en raison du recouvrement nul entre les spectres d'absorption des trois herbicides et celui de l'émission de la lampe UV à 365 nm.

III.1.3. Conclusion

D'après les résultats obtenus au cours de ces premières expériences préliminaires, nous pouvons conclure que nos molécules ne sont pratiquement pas photolysables à 365 nm et que leurs réactions à l'obscurité vis-à-vis de l'hématite naturelle et du TiO_2 comme leurs réactions sous irradiation directe (photolyse directe) par la lumière UV à 365 nm seront donc négligées.

En raison de la grande solubilité du fénuron dans l'eau et sa toxicité relativement faible par rapport au monuron et au diuron ($\text{DL}_{50} = 7500\text{ mg/kg}$), cette molécule sera utilisée comme molécule modèle durant l'étude de la dégradation photochimique des herbicides phénylurées par différents systèmes.

III.2. Étude de la dégradation photocatalytique du fénuron en solution aqueuse

La photocatalyse hétérogène est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire et la décomposition des micropolluants organiques dans l'eau et dans l'air. Durant cette partie de la thèse, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique du fénuron en présence des deux semiconducteurs, l'hématite naturelle et le TiO₂ P25. Les cinétiques de dégradation et l'influence d'un certain nombre de facteurs sur l'efficacité du système photocatalytique ont été examinées. A savoir le type du semiconducteur et sa concentration, la concentration du substrat, le pH initial de la solution, l'effet des acides carboxyliques et leurs concentrations, la température, et la nature de la lumière d'irradiation (solaire ou UV) ...etc.

L'adsorption à l'obscurité du fénuron en fonction du temps de contact avec les différents types de semiconducteurs a été examinée. Il est nécessaire avant d'entamer l'irradiation à 365 nm de mettre par précaution les suspensions polluants /semiconducteur sous agitation à l'obscurité pendant 30 minutes, cette durée est largement suffisante pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption (formation des complexes fer-polycarboxylate).

III.2.1. Étude photochimique du système TiO₂/UV

III.2.1.1. Effet de la masse du TiO₂ P25

Afin d'optimiser la concentration du photocatalyseur TiO₂ P25 nécessaire pour l'absorption des photons émit par la lampe UV, l'effet de la masse du photocatalyseur sur la vitesse de dégradation du fénuron a été étudié à l'aide des échantillons contenant des concentrations de TiO₂ allant de 0.2 à 2 g L⁻¹ et une concentration initiale en substrat fixe à 10⁻⁴ M. Une cinétique apparente du premier ordre a été utilisé pour évaluer la constante cinétique.

$$\ln [FN]_0 / [FN] = k_{app} \cdot t \quad \text{Eq(41)}$$

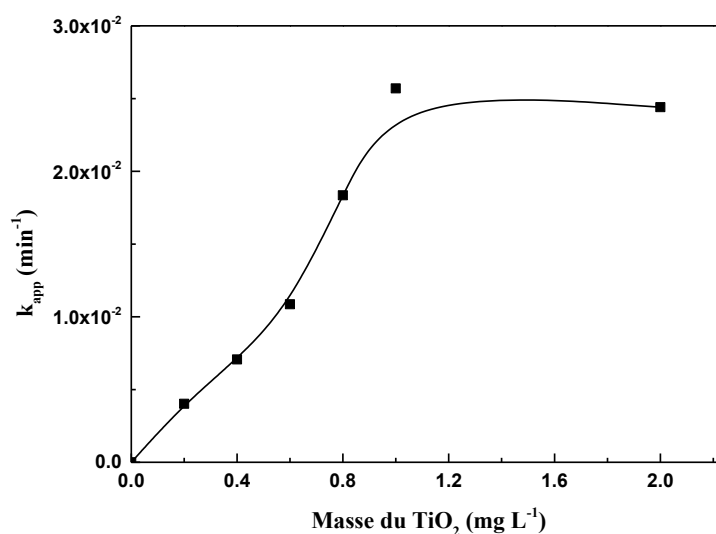


Figure III.3 : Constante de vitesse de la dégradation du fénuron en fonction de la masse de TiO₂.

Les résultats expérimentaux obtenus à la fin de cette expérience ont permis de tracer la figure III.3 qui présente l'évolution de la constante de la vitesse de dégradation du fénuron en fonction de la masse de TiO₂ dans le milieu, cette figure montre que la constante cinétique apparente est proportionnelle à la concentration du TiO₂. Le phénomène de la photocatalyse hétérogène est bien mis en évidence.

À la concentration optimale de 1 g L⁻¹, la vitesse de la réaction atteint un maximum qui correspond à la stabilisation de la vitesse de la réaction de dégradation. La concentration de 1 g L⁻¹ est donc la concentration optimale comme observé par plusieurs auteurs [3].

La figure III.3 montre également qu'au-dessus de la concentration optimale, la vitesse de la réaction de dégradation atteint un plateau. Cette limite correspond à la quantité maximale de TiO₂ pour laquelle toutes les particules sont totalement illuminées, elle dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. La figure III.4 présente la cinétique de dégradation du fénuron dans une solution de 10⁻⁴ M en présence du TiO₂ P25 à une concentration de 1 g L⁻¹ sous irradiation monochromatique à 365nm.

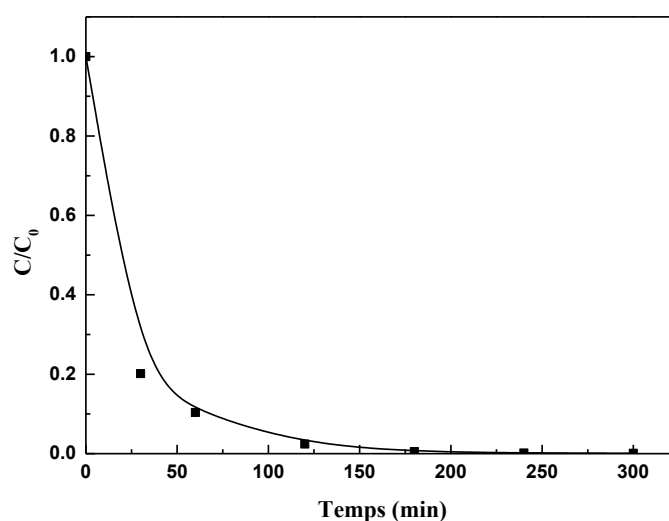


Figure III.4 : Évolution de la concentration du fénuron sous irradiation monochromatique à 365 nm en présence de 1 g L^{-1} de TiO_2 , $[\text{fénuron}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$.

La figure III.4 montre que la concentration du fénuron suit une cinétique de premier ordre dont les constantes de vitesses de dégradation sont présentées sur la figure III.3. Il est clair d'après la figure III.4 que la dégradation totale du fénuron en présence du TiO_2 (1 g L^{-1}) est obtenue seulement après 120 minutes d'irradiation.

III.2.1.2. Influence de la concentration initiale du fénuron

Dans le but d'analyser l'influence de la concentration initiale du fénuron dans la solution à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique, une série d'expériences a été réalisée en irradiant plusieurs solutions de fénuron à différentes concentrations en présence du TiO_2 P25 (1 g L^{-1}).

L'effet de la concentration initiale du fénuron sur la vitesse initiale de sa dégradation photocatalytique est représenté par la figure III.5, cette figure montre l'évolution de la vitesse initiale de dégradation du fénuron en fonction de la concentration de ce dernier dans le milieu. Les résultats montrent que la vitesse initiale de la dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du fénuron dans le milieu avant d'atteindre un palier. L'étude cinétique a indiqué que la photodégradation du fénuron peut être décrite par une réaction de pseudo premier ordre, le modèle de Langmuir - Hinshelwood a été utilisé pour évaluer l'effet de la concentration du fénuron sur le procédé de la photocatalyse hétérogène (tableau III.1).

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC_0}{1+KC_0} \quad \text{Eq(42)}$$

L'étude des interactions fenuron-lumière UV avait montré que notre herbicide n'absorbe pas la lumière à cette longueur d'onde d'irradiation donc le phénomène de l'absorption d'une quantité significative des UV par les molécules du fenuron plutôt que par la surface du TiO₂ n'est pas envisageable.

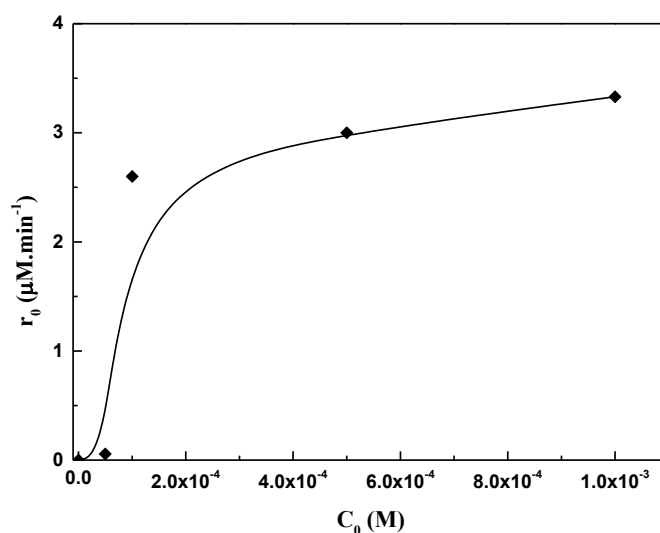


Figure III.5 : Évolution de la vitesse initiale de dégradation du fenuron en fonction de sa concentration dans le milieu. [TiO₂]₀ = 1 g L⁻¹.

L'étude du modèle de Langmuir–Hinshelwood (L-H) nous a permis de calculer la constante de vitesse de la réaction de dégradation et la constante d'équilibre de l'adsorption qui s'élèvent respectivement à 3.33 μmol min⁻¹ et 0.039 L mol⁻¹.

C ₀ (M)	r ₀ (μM.min ⁻¹)
5.10 ⁻⁵	5.6 10 ⁻²
10 ⁻⁴	2.6
5.10 ⁻⁴	2.9
10 ⁻³	3.33

Tableau III.1 : Vitesses initiales de dégradation du fenuron à différentes concentrations.

III.2.1.3. Influence du pH

Le pH est un paramètre qui peut influencer la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme anionique et forme moléculaire). Afin d'étudier

l'effet du pH sur la photodégradation du fénuron par le procédé photocatalytique en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur, une série de solutions de fénuron 10^{-4} M a été irradiée à 365 nm, le pH acide ou basique a été ajusté à l'aide d'une solution concentrée de H_2SO_4 ou NaOH . Les irradiations ont été effectuées dans les mêmes conditions d'acidité de l'étude de l'adsorption du fénuron sur TiO_2 ; pH 3, pH 7 et pH 12.

Les résultats expérimentaux obtenus ne montrent aucune influence significative du pH sur la vitesse et le rendement de la réaction de dégradation photocatalytique. Ceci est en accord avec les résultats de l'adsorption obtenus précédemment ; le fénuron ne possède qu'une seule forme à différents pH et il ne s'adsorbe pas sur le TiO_2 quel que soit le pH de la solution. Le pH peut seulement influencer sur la surface de TiO_2 en la chargeant positivement lorsque le $\text{pH} < 6.3$ et négativement lorsque le $\text{pH} > 6.3$ car le point de charge nulle (PCN), pour le TiO_2 est de 6.3 (Figure III.6) [3].

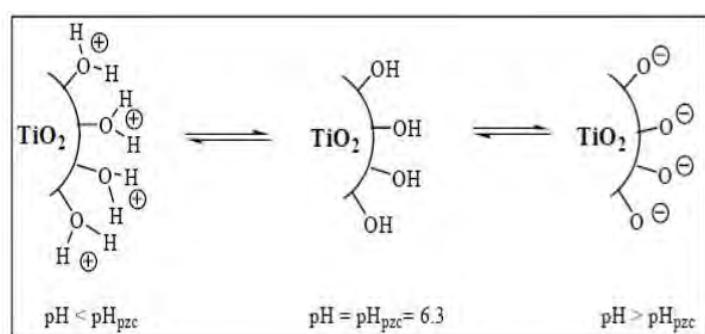


Figure III.6 : Modification de la charge du TiO_2 en fonction du pH.

III.2.1.4. Influence de la température de la solution

L'effet de la température de la solution sur la vitesse de dégradation du fénuron et l'efficacité du traitement photocatalytique a été étudié à différentes températures 20°C , 30°C et 40°C .

Les résultats obtenus (non présentés) montrent que l'augmentation de la température dans l'intervalle [20°C et 40°C] n'influe pas sur la photodégradation du fénuron, ce manque d'influence significative est expliqué par le fait que notre système photocatalytique ne nécessite aucune énergie d'activation thermique, il opère à température ambiante.

On se basant sur l'ensemble des résultats obtenus durant l'étude photocatalytique du système fénuron/ TiO_2 /UV, on peut conclure que la photocatalyse hétérogène par le TiO_2 semble donner des bons résultats de dégradation du fénuron. Par ailleurs, cette technique nécessite un

apport de l'énergie en permanence (irradiation UV), de plus l'utilisation du TiO_2 ne permet malheureusement l'exploitation que de 5% du spectre solaire. En plus de cet inconvénient, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé en 2006 le dioxyde de titane nanométrique comme cancérigène possible pour l'homme (classe 2 B) lorsqu'il est inhalé [4].

L'utilisation d'un autre matériau ayant une capacité d'absorption plus importante dans le domaine du visible permettra de mieux exploiter la lumière solaire et de réduire le coût énergétique du traitement. L'hématite est un oxyde de fer qui semble être un bon candidat potentiel pour la photocatalyse hétérogène. Ce matériau est stable, pas cher et possède une bande interdite suffisamment petite (2.1 eV) pour absorber 45% de la lumière solaire incidente. De plus, l'utilisation d'un oxyde de fer naturel qui vient des minerais naturels semble être encore mieux vu que ça permet d'éviter la synthèse du matériau et les rejets que ça peut induire, ça pourrait également nous permettre d'effectuer le traitement des eaux polluées par la matière organique en irradiant un minerai naturel par la lumière solaire naturelle.

III.2.2. Étude photochimique du système Hématite/UV

Il est bien connu aujourd'hui que les oxydes de fer sont présents dans la nature en grande quantité, il a été aussi rapporté que ces oxydes de fer sont photochimiquement actifs [5], les réactions photochimiques impliquées par les oxydes de fer sont omniprésentes dans l'eau naturelle en raison de leur existence répandue dans l'environnement [6].

III.2.2.1. Influence de la concentration de l'hématite

Il a été montré pendant l'étude photochimique du système TiO_2 /UV qu'en photocatalyse hétérogène, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du catalyseur en suspension. Cependant à partir d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient indépendante de la concentration du catalyseur ; un excès de concentration en photocatalyseur empêche la lumière d'atteindre tous les grains de TiO_2 .

L'étude de l'influence de la concentration de l'hématite naturelle sur la vitesse de dégradation du fénuron a été réalisée avec des concentrations en hématite dans le domaine 0,5-2 g L⁻¹.

Des solutions aqueuses du fénuron 10⁻⁴ M ont été irradiées à 365 nm en présence de différentes concentrations de l'hématite naturelle 0.5 g L⁻¹, 1.0 g L⁻¹, 1.5 g L⁻¹ et 2.0 g L⁻¹. L'émission des lampes est filtrée par un globe noir qui ne laisse passer que la raie à 365 nm.

L'homogénéité des solutions est assurée par une agitation magnétique, le pH initial mesuré est de 5.8.

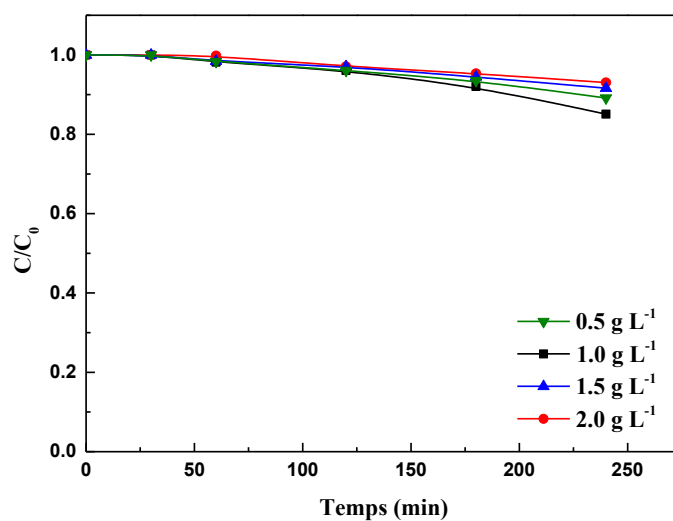


Figure III.7 : Cinétiques de dégradation du fénuron en fonction de la concentration de l'hématite. $[\text{fénuron}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$ ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

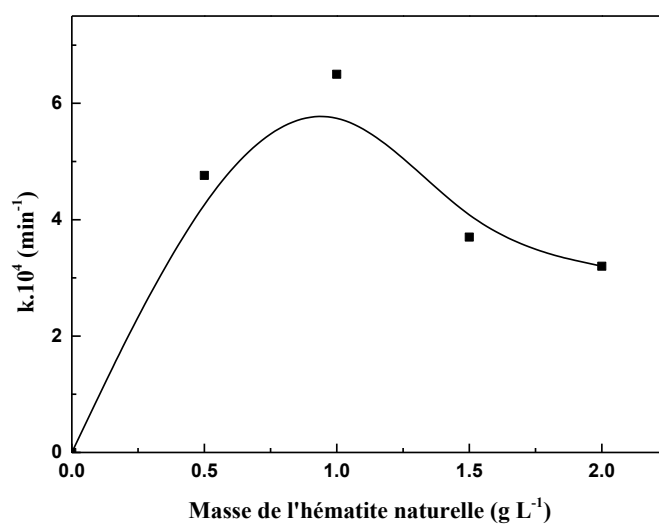


Figure III.8 : Constante apparente de vitesse de dégradation du fénuron en fonction de la masse de l'oxyde de fer naturel.

Les figures III.7 et III.8 montrent que la constante de vitesse de dégradation du fénuron dépend de la concentration de l'hématite dans le milieu. La concentration optimale de l'oxyde de fer naturel est donc égale à 1 g L^{-1} , à cette concentration, la constante de vitesse apparente est maximale. Pour une concentration d'hématite supérieure à 1 g L^{-1} , un effet écran se produit ; la vitesse de la réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être bien illuminé.

Dans tous les cas, pour ce système, le taux de dégradation est faible, en présence de la concentration optimale de l'hématite et après 4 heures d'irradiation, seulement 15% de la concentration initiale du fénuron a été dégradée. Cette faible réactivité de l'hématite naturelle résulte de sa faible absorption de la lumière d'irradiation à 365 nm.

Certains auteurs lient l'activité photocatalytique des oxydes de fer (III) à leurs propriétés, notamment la surface spécifique et la taille des particules [7], d'autres l'expliquent par la structure cristalline de l'oxyde de fer [8,9]. Certains auteurs trouvent que la dégradation photocatalytique d'un polluant par un oxyde de fer dépend fortement de la structure chimique du polluant [10].

Pour la suite de notre étude photochimique du système hématite/UV, la concentration de l'oxyde de fer naturel sera fixée à 1 g L^{-1} .

III.2.2.2. Influence de la concentration du fénuron

L'étude cinétique de la réaction de dégradation photocatalytique du fénuron en fonction de sa concentration initiale dans le mélange réactionnel a été effectuée en faisant varier celle-ci entre 10^{-5} M et 10^{-4} M . Les cinétiques de dégradation du fénuron sont présentés par la figure III.9

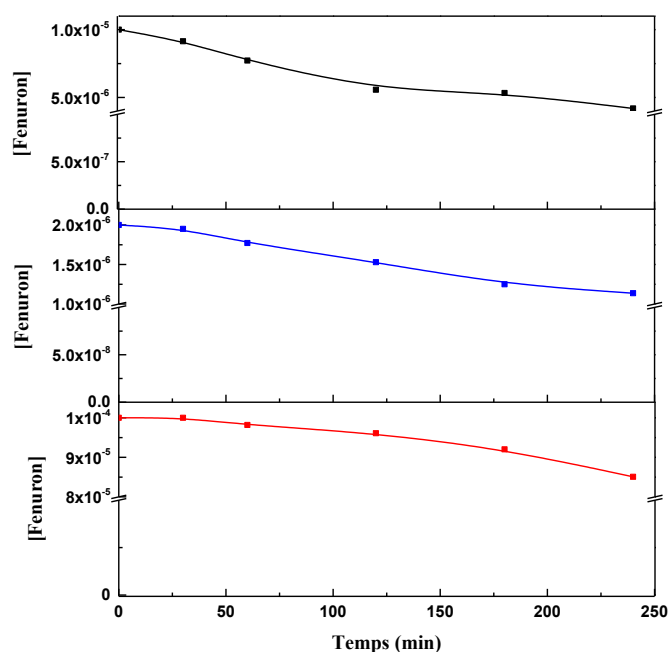


Figure III.9 : Cinétiques de dégradation du fénuron à différentes concentrations par photocatalyse hétérogène, $[\text{hématite}]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$ ($\lambda = 365 \text{ nm}$). (■ 10^{-4} M , ■ $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et ■ 10^{-5} M).

L'étude cinétique indique que la photodégradation du fénuron peut être décrite par une réaction de pseudo premier ordre, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été utilisé pour évaluer la vitesse de la dégradation à différentes concentrations du fénuron, les vitesses initiales de la dégradation sont regroupées dans le tableau III.2.

Concentrations (M)	Vitesse initiale de dégradation r_0 ($\mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)
10^{-5} M	$2,42 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$3,88 \cdot 10^{-2}$
10^{-4} M	$6,06 \cdot 10^{-2}$

Tableau III.2 : Vitesse initiale de la dégradation du fénuron par photocatalyse hétérogène, $[\text{Hématite}] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

On constate d'après les résultats expérimentaux que plus la dose du fénuron en milieu réactionnel augmente plus la vitesse initiale de dégradation (r_0) augmente. Ces résultats sont en accord avec la quasi-totalité des études qui portent sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques en solution aqueuse.

L'étude du modèle de Langmuir–Hinshelwood (L-H) nous a permis de calculer la constante de vitesse de la dégradation et la constante d'équilibre de l'adsorption qui s'élèvent respectivement à $0.06 \mu\text{mol min}^{-1}$ et 0.069 L mol^{-1} .

III.2.2.3. Influence de la température de la solution

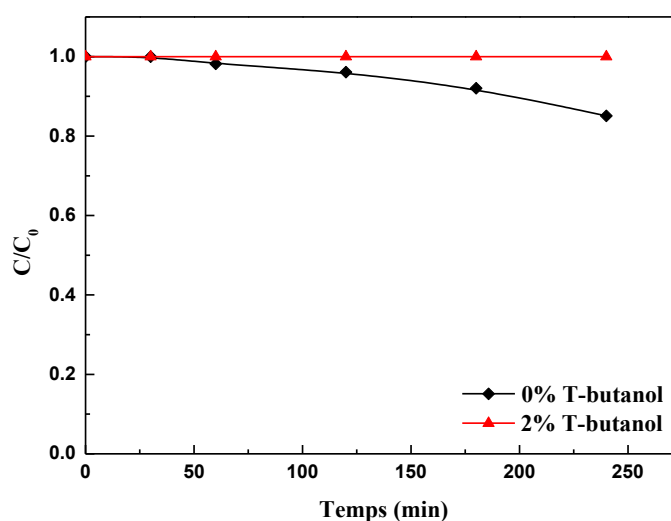
Afin d'étudier l'effet de la température du milieu sur la vitesse de la réaction photocatalytique en utilisant l'hématite naturelle comme photocatalyseur, des suspensions hématite / fénuron ($1 \text{ g L}^{-1}/10^{-4} \text{ M}$) ont été irradiées à 20°C , 30°C et 40°C . La source de l'irradiation est une lampe UV émettant principalement à 365 nm .

Les résultats expérimentaux montrent que les cinétiques de dégradation du fénuron à différentes températures sont similaires, aucune différence significative sur la vitesse de dégradation n'a été remarquée. La réaction possède la même vitesse et le même rendement de dégradation à 20°C comme à 40°C .

Par ailleurs, les équilibres adsorption/désorption et la migration des charges sont dépendants de la température de la solution. Dans les mécanismes de photodégradation, l'impact de la température est très bas. Les réactions photocatalytiques exigent une excitation photonique, leur chaleur d'activation est nulle, cependant une bonne température peut accélérer les réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux hydroxyle.

III.2.2.4. Evidence de la formation des radicaux hydroxyle

Dans le but d'étudier la contribution des radicaux hydroxyle dans le processus de dégradation du fénuron par photocatalyse hétérogène en présence de l'hématite naturelle, une solution contenant un mélange de fénuron et de l'hématite à 10^{-4} M et 1 g L^{-1} respectivement a été irradiée à 365 nm en présence d'une petite quantité de tertiobutanol 2% (V/V) qui est un piège à radicaux hydroxyle.



Figures III.10 : Influence du tertio-butanol sur la dégradation photocatalytique du fénuron en présence de la suspension fénuron-Hématite, $[\text{fénuron}]_0=10^{-4}$ M, $[\text{Hématite}]_0=1$ gL⁻¹.

Comme on le constate sur la figure III.10, le T-butanol inhibe totalement la réaction de dégradation photocatalytique du fénuron, aucune disparition du fénuron n'a été observée au cours du temps. Ceci confirme que les radicaux hydroxyle sont l'espèce responsable de la dégradation de 15% de la concentration initiale du fénuron observé lors de l'étude du système Hématite/UV à 365 nm.

III.2.2.5. Conclusion

La dégradation photocatalytique du fénuron par le système Hématite/ UV (365 nm) est faible et lente, le meilleur rendement de dégradation était de 15% après 240 minutes d'irradiation. Pour la suite des expériences, la concentration initiale du fénuron sera fixée à 10^{-4} M, concentration représentative dans l'environnement.

La dégradation du fénuron par le processus photocatalytique en présence de l'hématite naturelle n'est pas rentable ; Frank et Bard ont étudié l'oxydation photocatalytique de quelques polluants en présence de TiO₂ et de l'hématite, ils ont observé que le TiO₂ est efficace pour l'oxydation des cyanides, ce qui n'est pas le cas avec l'hématite [11]. Chatterjee et *al.* ont observé la dégradation du phénol photoinduite par l'hématite [12], alors que Kormann et *al.* n'ont observé aucune dégradation de l'acide Chloro-acétique avec le même oxyde [13].

L'utilisation de l'oxyde de fer naturel pour la dégradation photocatalytique des phénylurées en solution aqueuse présente l'avantage d'être une technique utilisant un matériau qui ne présente aucun danger pour l'homme et pour l'environnement, mais qui est malheureusement moins efficace et non rentable. Ainsi la recherche de l'amélioration de la capacité de dégradation de ce système pourrait être intéressante.

Il a été rapporté que dans la nature, les oxydes de fer, l'oxalate et la lumière solaire peuvent établir un système photo-Fenton-like homogène, si le fer existe sous sa forme dissoute ou un système photo-Fenton-like hétérogène si le fer est sous sa forme solide [14,15]. Dans le but d'améliorer le rendement de la dégradation et accélérer la vitesse de dégradation, nous nous sommes intéressés aux réactions photochimiques des acides carboxyliques et notamment l'acide oxalique avec l'oxyde de fer naturel, selon la littérature, les oxydes de fer forment des complexes appelés complexes ferri-oxalate. Il a été rapporté aussi que ces complexes sont photochimiquement très réactifs vis-à-vis des composés organiques.

III.3. Étude photochimique du système Hématite/Acide oxalique/UV

La dégradation du fénuron par photolyse directe à 254 nm ou par photocatalyse hétérogène en présence de l'hématite à 365 nm est lente et nécessite une durée d'irradiation trop longue ce qui fait de ces processus non rentables (25.75% et 15% respectivement en 4 heures).

Dans l'environnement aquatique, les oxydes de fer sont présents sous forme solide, la dissolution de ces oxydes de fer dépend fortement du pH du milieu.

Plusieurs études ont montré que la dissolution de l'hématite est plus importante en milieu acide grâce à la présence d'agents complexant du fer tels que les acides polycarboxyliques, ceci augmente fortement la dissolution de ces oxydes et améliore les capacités photochimiques du fer par la formation des complexes entre les ligands organiques et le fer [16].

Afin d'obtenir de meilleurs résultats relatifs au coût de fonctionnement, on a envisagé d'étudier le système hématite-acide carboxylique-UV. Théoriquement ce système nous permettra de réduire le temps de traitement et d'avoir une vision réelle et complète de la photodégradation du fénuron, les aspects analytiques et mécanistiques ont été abordés.

III.3.1. Principe du système photochimique

Le principe du système hématite-oxalate-UV est simple, Il s'agit du procédé photo-Fenton-like. En premier lieu, l'oxalate s'adsorbe à la surface de l'oxyde du fer naturel pour former $[\equiv\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$ en solution, ce complexe peut être excité sous irradiation et ceci par une large gamme de longueur d'onde allant jusqu'au visible pour produire à la fin des radicaux hydroxyle et des ions de fer ferrique par la réaction de Fenton. Un cycle d'oxydoréduction des ions de fer est mis en place pendant le déroulement du processus photochimique.

Les radicaux hydroxyle produits lors de l'irradiation du complexe réagissent d'une façon non sélective avec les molécules organiques (herbicides) en provoquant leur dégradation en eau, en dioxyde de carbone et en ions inorganiques.

Les oxydes de fer sont des matériaux très abondants dans l'environnement, leurs méthodes de synthèse au laboratoire sont simples et peu coûteuses. Ces oxydes présentent une grande stabilité et une solubilité nulle dans l'eau, l'utilisation des acides organiques et inorganiques pour la dissolution des oxydes de fer a fait l'objet de plusieurs recherches. En 1981 Sidhu et *al.* ont montré la dissolution des oxydes de fer par l'acide chlorhydrique et par l'acide perchlorique, ils ont constaté que la dissolution de l'hématite synthétisée est plus rapide dans

l'acide chlorhydrique que dans l'acide perchlorique, Ils ont montré également qu'en présence des protons, l'ion Cl^- augmente le taux de dissolution alors que l'ion ClO_4^- n'avait aucun effet, ils ont suggéré que la formation du complexe Fe-Cl à la surface de l'hématite facilite sa dissolution [17]. Amikadevi et *al.* ont étudié la dissolution de l'hématite sous l'effet de plusieurs acides organiques, ils ont constaté que l'acide oxalique est le plus efficace pour la dissolution de cet oxyde de fer [18].

III.3.2. Optimisation des conditions opératoires

Dans cette partie de travail, l'efficacité photochimique de plusieurs acides carboxyliques en présence de l'hématite pour la dégradation du fénuron en milieu aqueux a été mise en évidence

III.3.2.1. Optimisation de la concentration de l'acide oxalique

Plusieurs études ont démontré l'influence de la concentration de l'acide oxalique sur la dégradation des polluants organiques en présence des oxydes de fer [19, 20, 21, 22, 23]. Dans le but d'élucider cet effet, une série d'expériences a été effectuée en présence de l'hématite à une concentration de 1 g L^{-1} , mais en faisant varier la concentration de l'acide oxalique dans le milieu réactionnel entre 0 et $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, les expériences se sont déroulées au pH imposé par la concentration de l'acide dans le milieu. La concentration du fénuron étant fixée à 10^{-4} M au début de chaque réaction. Les cinétiques de dégradation du fénuron ont été obtenues après 4 heures d'irradiation.

La figure III.11 montre les cinétiques de dégradation du fénuron en présence de l'hématite à 1 g L^{-1} et différentes concentrations de l'oxalate. Il est clair d'après cette figure que les cinétiques possèdent différentes vitesses selon la concentration de l'oxalate dans le milieu.

D'après les résultats expérimentaux obtenus à la fin de ces expériences, la vitesse de dégradation du fénuron augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide oxalique dans la gamme $[0 - 10^{-3} \text{ M}]$, on peut également noter qu'une concentration supérieure à 10^{-3} M inhibe partiellement la réaction de dégradation. La concentration optimale de l'acide oxalique dans ce système photochimique est égale à 10^{-3} M . Le tableau III.3 présente la concentration initiale de l'oxalate, le pH associé à cette concentration, la constante cinétique apparente du premier ordre, le coefficient de corrélation et le pourcentage de dégradation du fénuron après 4 heures d'irradiation à $\lambda=365 \text{ nm}$.

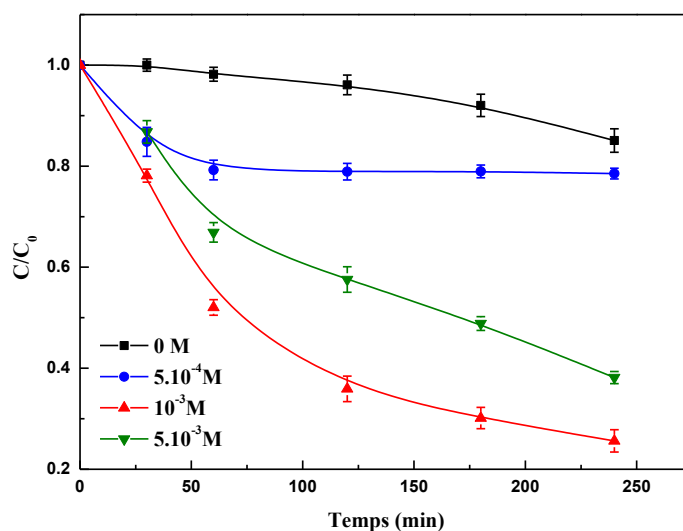


Figure III.11: Évolution de la concentration du fénuron en présence de différentes concentrations initiales de l'acide oxalique en présence de l'hématite naturelle 1 g L^{-1} sous irradiation UV à 365 nm à 20°C . $[\text{Fénuron}]_0=10^{-4} \text{ M}$.

C_{Oxalate}	pH	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	R^2	Dégradation (%)
0	5.80	$6.51 \cdot 10^{-4}$	0.97	15
$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	5.56	$7.26 \cdot 10^{-4}$	0.96	21.48
10^{-3} M	2.86	$6.20 \cdot 10^{-3}$	0.99	74.7
$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	2.36	$3.82 \cdot 10^{-3}$	0.98	61.85

Tableau III.3: pH, constante de vitesse, coefficient de corrélation et le taux de dégradation du fénuron en présence de 1 g L^{-1} d'oxyde de fer naturel en fonction de différentes concentrations de l'acide oxalique.

En absence de l'acide oxalique, le fénuron se dégrade très lentement, la photocatalyse hétérogène est la seule voie de dégradation dans ce cas. L'oxyde de fer pourrait produire des paires électron-trou positif [24]. Cependant, en présence de l'acide oxalique, un complexe appelé complexe ferri-oxalate se forme, la mise en évidence spectroscopique de la formation de ce complexe est montrée par la figure III.12.

La figure III.12 montre que pour t_0 , aucune bande d'absorption n'a été remarquée car à ce temps, le complexe ferrioxalate n'est pas encore formé. À partir de $t=30$ minutes, on remarque une bande d'absorbance qui se développe avec le temps pour devenir de plus en

plus intense, ceci est dû à la formation du complexe ferri-oxalate à l'obscurité en présence de l'oxalate et l'oxyde de fer naturel.

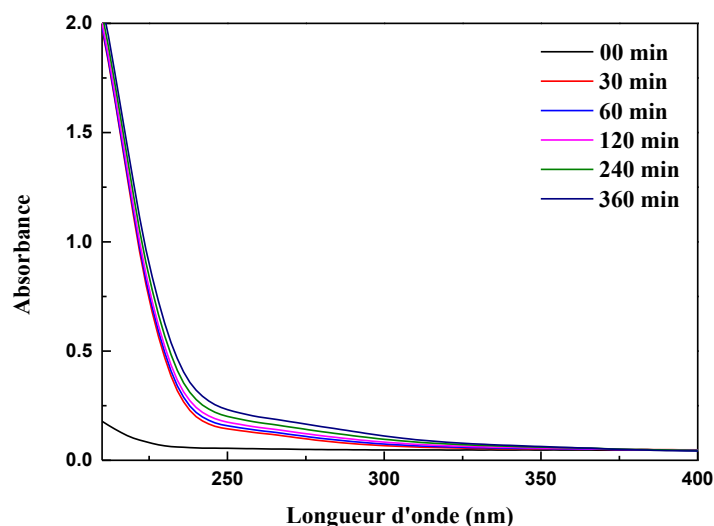


Figure III.12 : Évidence spectroscopique de la formation du complexe entre le fer et l'oxalate à l'obscurité en fonction du temps $[\text{Hématite}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$.

Ces complexes sont actifs photochimiquement, le système photo-Fenton-like est mis en place sous irradiation suite à la production in situ du peroxyde d'hydrogène, le tableau III. 3 montre qu'une augmentation excessive de la concentration en oxalate ralentit la réaction.

Ce ralentissement de la vitesse de dégradation du fénuron en présence de l'oxalate à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ peut être expliqué comme suit ; l'augmentation de la concentration en oxalate au-delà de 10^{-3} M peut engendrer une augmentation excessive de l'acidité du milieu, un pH très bas n'est pas privilégié par le système photo-Fenton-like. Ceci explique l'inhibition observée lors de l'utilisation de la concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

De ce fait, pour la suite des expériences, la concentration de l'oxalate sera fixée à 10^{-3} M , la solution aura alors un pH au voisinage de 3 ce qui évitera tout risque d'inhibition de la réaction de dégradation du fénuron.

III.3.2.2. Optimisation de la concentration de l'hématite en présence de l'oxalate

L'influence de la concentration de l'oxyde de fer naturel en présence de l'acide oxalique à 10^{-3} M sur l'efficacité du processus photochimique a été étudiée en faisant varier la

concentration de l'oxyde de fer dans la gamme $[0.1-1] \text{ g L}^{-1}$. La concentration initiale du fénuron est égale à 10^{-4} M et le pH initial de la solution est égal à 3.

La figure III.13.a présente les cinétiques de dégradation du fénuron à 10^{-4} M sous irradiation UV à 365 nm en fonction de la concentration de l'hématite dans le milieu réactionnel.

La figure III.13.b présente les constantes de vitesse de dégradation du fénuron 10^{-4} M en fonction de la concentration de l'hématite dans le milieu réactionnel, il apparaît que la constante de vitesse de la dégradation est fortement proportionnelle au dosage de l'oxyde de fer naturel. En revanche, la réaction photochimique possède la même vitesse et le même rendement de dégradation pour les deux concentrations les plus faibles 0.1 et 0.2 g L^{-1} . La vitesse et le rendement de la réaction de dégradation du fénuron augmente quand la concentration de l'oxyde de fer diminue dans le milieu réactionnel. D'après ces résultats, la concentration optimale de l'hématite pour notre processus est égale à 0.1 g L^{-1} . Le choix de cette concentration au lieu de 0.2 g L^{-1} permet de diminuer le coût du traitement.

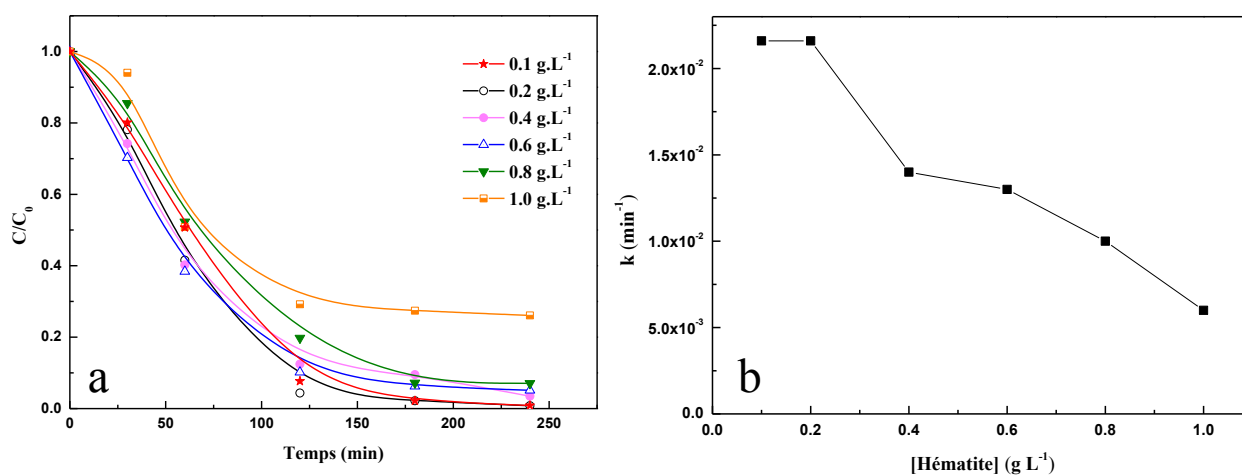


Figure III.13: (a) Cinétiques de dégradation du fénuron à différentes concentrations initiales de l'hématite naturelle en présence d'acide oxalique 10^{-3} M sous irradiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$) $[\text{Fénuron}]_0=10^{-4} \text{ M}$. (b) Évolution de la constante de vitesse de dégradation du fénuron en fonction de la dose de l'oxyde de fer naturel.

Cette différence de la vitesse de dégradation du fénuron peut être expliquée par l'effet écran provoqué par les particules de l'hématite à grande concentration. Les particules du solide provoquent une opacité de la solution ce qui empêche l'illumination du complexe fer-oxalate.

Du point de vue économique, la concentration 0.1 g L^{-1} diminue le coût du traitement, ce qui fait de cette concentration une concentration optimale pour la photodégradation du fénuron par le système photo-Fenton-like en utilisant l'oxyde de fer naturel comme source de fer.

Cette tendance est très différente de celle observée lors de l'étude de la photocatalyse hétérogène en utilisant le dioxyde de titane, en photocatalyse hétérogène le taux de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur avant d'atteindre une concentration maximale ou le taux de dégradation devient indépendant de la concentration du TiO_2 dans la solution. Le dosage excessif de l'hématite mènera à l'obstruction de la pénétration de la lumière UV dans le mélange, les particules peuvent refléter les irradiations incidentes et par conséquent diminuer la vitesse de la photolyse du complexe fer-oxalate et le rendement de la réaction photochimique.

III.3.2.3. Influence de la concentration de fénuron

L'influence de la concentration du fénuron a été étudiée en présence des concentrations optimales de l'hématite et de l'oxalate. Les concentrations de fénuron étudiées sont 5.10^{-5} M , 10^{-4} M et 5.10^{-4} M . L'étude cinétique indique que la photodégradation du fénuron peut être décrite par une réaction de pseudo premier ordre. Le modèle de Langmuir - Hinshelwood a été utilisé pour évaluer la vitesse de la dégradation à différentes concentrations du fénuron, les vitesses initiales de la dégradation sont regroupées dans le tableau III.4.

Concentration initiale du fénuron (M)	Vitesse initiale de dégradation r_0 ($\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$)
5.10^{-5}	0.39
10^{-4}	0.76
5.10^{-4}	3.02

Tableau III.4 : vitesse initiale de la dégradation du fénuron par le système Hématite-oxalate-UV $_{365 \text{ nm}}$, $[\text{Hématite}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$.

Les résultats obtenus révèlent que la vitesse initiale de la dégradation du fénuron augmente quand la concentration du polluant augmente. Ces résultats sont en bon accord avec la totalité des travaux menés dans le domaine de la photodégradation des polluants organiques en solution aqueuse, la vitesse initiale de dégradation atteindrait par la suite un palier qui

s'explique par la forte concurrence entre les molécules du fénuron envers les entités photoactives.

III.3.2.4. Étude de l'évolution du pH du milieu

Le pH de la solution est un paramètre important influençant les réactions photocatalytiques, ce paramètre peut influencer la charge du catalyseur (hématite) comme il pourra jouer sur la structure de la molécule à dégrader.

Le suivi du pH des solutions contenant différentes concentrations d'hématite naturelle sous irradiation nous a permis l'obtention des cinétiques présentées sur la figure III.14, on peut noter d'après cette figure que la valeur du pH initial de la solution dépend de la concentration initiale de l'hématite dans le milieu, on constate que l'acidité de la solution diminue avec l'augmentation de la concentration de l'hématite dans le milieu réactionnel car l'hématite possède un pH libre au voisinage de 5,8. En outre, on remarque une augmentation de la valeur du pH des solutions sous irradiation en fonction du temps de traitement. L'acidité de la solution sous irradiation diminue sous l'effet de l'irradiation pour atteindre une valeur au voisinage du 6 après 240 minutes d'irradiation.

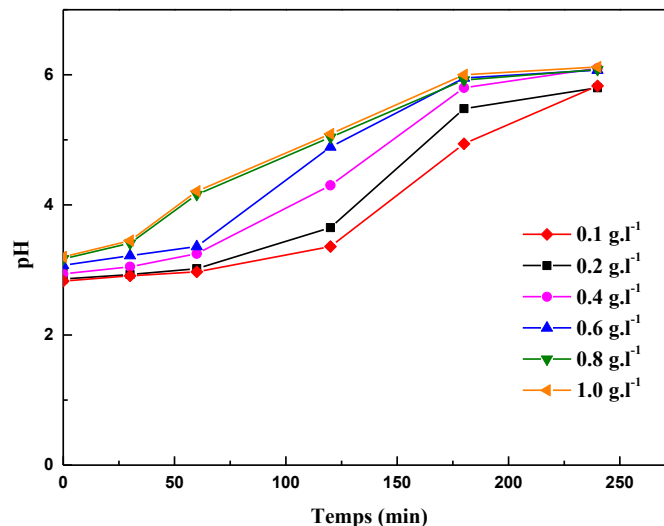


Figure III.14 : Évolution du pH des solutions de fénuron 10^{-4} M sous irradiation à 365 nm en présence de l'acide oxalique 10^{-3} M et de différentes concentrations de l'hématite naturelle.

Lors des expériences de l'optimisation du dosage de l'hématite qui ont été menées, nous avons déterminé l'acidité initiale de chaque solution avant l'irradiation, les valeurs de pH mesurées initialement étaient 2.86, 2.94, 3.07, 3.17, 3.18 et 3.2 pour 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 g L⁻¹ d'hématite respectivement. Nous avons constaté durant ces expériences que sous

irradiation, l'acidité du milieu diminue progressivement, et les valeurs de pH passent respectivement de 2.86, 2.94, 3.07, 3.17, 3.18 et 3.2 à 5.8, 6.1, 6.07, 6.08, 6.09 et 6.12 après 4 heures d'irradiation.

Cette diminution de l'acidité de la solution sous irradiation peut être expliquée par la perte de l'acide oxalique qui se dissocie lors de la photolyse du complexe fer-oxalate Eq (B-E). Cette hypothèse a été rapidement prouvée par le dosage de l'oxalate dans le milieu réactionnel pendant l'irradiation, la disparition de l'oxalate a été suivie par chromatographie ionique, les résultats obtenus sont présentés sur la cinétique illustrée par la figure III.15.

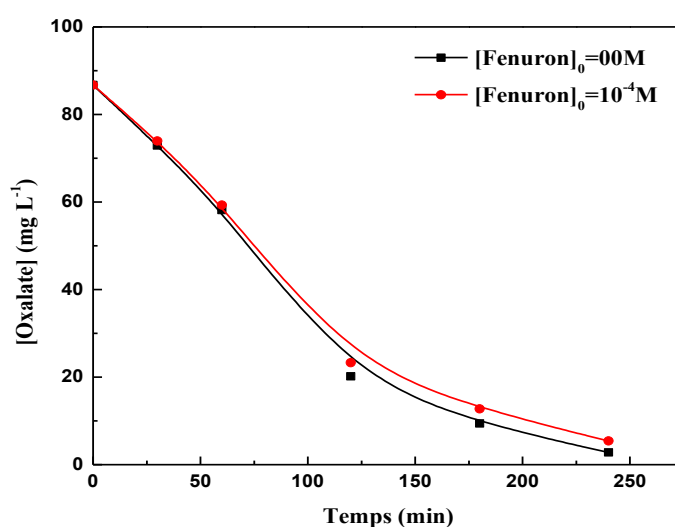


Figure III.15 : Cinétiques de disparition de l'oxalate pendant l'irradiation monochromatique à 365 nm dans le système hématite /Oxalate/UV en présence et en absence du fénuron, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Hématite}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$

Les résultats expérimentaux illustrés sur la figure III.15 montrent que dans les deux cas, l'oxalate est dégradé au cours du temps d'irradiation, on constate qu'après 240 minutes d'irradiation, 97% de la concentration initiale de l'oxalate avait disparu en absence du fénuron. Cependant, en présence du fénuron 94% de l'oxalate a disparu après 240 minutes d'irradiation.

En présence du fénuron, La quantité qui reste en solution peut correspondre à l'oxalate qui se forme à la fin de la réaction comme produit de dégradation du fénuron comme elle peut correspondre au reste de la quantité initiale mise dans le système au début de la réaction. La

différence de la concentration de l'oxalate dans les deux milieux présentera la concentration de l'acide oxalique formé comme sous-produit de dégradation du fénuron.

Les vitesses initiales de dégradation de l'oxalate en présence et en absence du fénuron sont respectivement 0.53 mg min^{-1} et 0.55 mg min^{-1} . La vitesse initiale de la dégradation de l'oxalate dans les deux milieux ne présente pas une différence significative, ceci permet d'écarter l'hypothèse de la compétition entre les molécules du fénuron et l'oxalate envers les radicaux hydroxyle

III.3.2.5. Transformation des ions Fe(II) et Fe(III)

Sous irradiation, les ions de fer subissent plusieurs transformations par photoréduction et par oxydation par le H_2O_2 . Afin d'étudier le cycle du fer pendant la photodégradation du fénuron dans notre système, la dissolution de l'oxydes de fer naturel a été mise en évidence.

En absence de l'acide oxalique, nous n'avons détecté aucune dissolution de l'oxyde de fer naturel, aucune trace de Fe(III) ou de Fe(II) dissous n'a été détecté, ce résultat pourrait être expliqué par la stabilité de l'oxyde de fer, les oxydes de fer ne sont pas solubles dans l'eau. Cependant, en présence des acides carboxyliques, des petites concentrations de Fe(III)/Fe(II) dissous ont été détectées en solution [22], [25].

Le dosage des ions de Fe^{2+} a été effectué par complexation à l'ortho-phénanthroline, le complexe rouge formé est dosé par la suite par spectrophotométrie UV vis à 510 nm. La quantification des ions ferreux nous a permis de tracer la figure III.16.

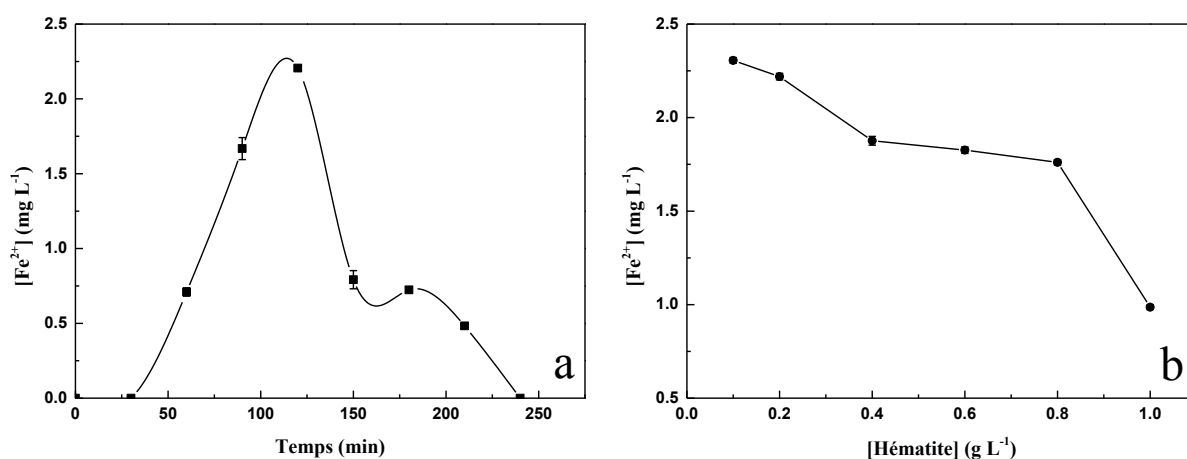


Figure III.16 : (a) Cinétique de formation du fer (II) en présence de 0.1 g L^{-1} d'hématite et de 10^{-3} M d'acide oxalique. (b) Influence de la concentration initiale de l'hématite sur la quantité de Fe(II) formé après deux heures d'irradiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

Les processus photochimiques des complexes ferricarboxylate mènent à la formation des ions Fe(II) et les radicaux oxalates dans le milieu réactionnel. [22, 23, 26, 27]. Cette formation des ions du fer ferreux est le résultat de la réaction de la photoréduction des ions fer(III) complexés par l'oxalate.

La figure III.16.a montre la cinétique de formation des ions de Fe(II) sous irradiation UV dans les conditions optimales de notre système, il apparaît que la cinétique est caractérisée par deux phases différentes, une phase de croissance allant de 0 à 2.3 mg L⁻¹ durant les premières 120 minutes d'irradiation suivie par une phase de décroissance de 2.3 à 0 mg L⁻¹ après 120 minutes d'irradiation.

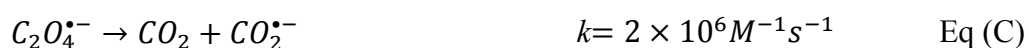
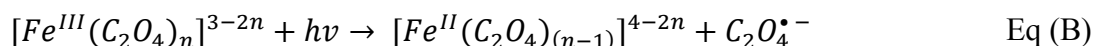
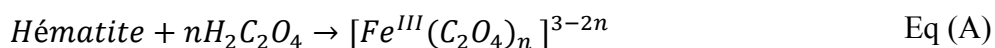
On peut expliquer la première phase de cette cinétique par la photoréduction du Fe(III) sous l'effet de l'irradiation en Fe(II). En effet, initialement la formation du Fe (II) est lente, ce résultat peut être expliqué par le fait que dans le cas de la dissolution de l'hématite induite par la lumière, l'oxalate agit à la fois comme un donneur d'électron et comme un complexant de surface ce qui favorise le détachement des centres métalliques de la surface. En effet, il a été rapporté que suivant l'intensité de la lumière et l'énergie du photon, plusieurs réactions peuvent se produire, la réduction photochimique des ions de Fe(III) en Fe(II) à la surface est suivie par le détachement de ce dernier [28].

La figure III.16.b montre la quantité des ions de Fe(II) formés lors de la photoreduction du Fe(III) en fonction de la concentration initiale de l'hématite naturelle dans la solution irradiée. On remarque d'après ces résultats expérimentaux que la concentration maximale de Fe(II) produite pendant le déroulement du processus photochimique est fonction de la quantité de l'oxyde de fer naturel introduite initialement dans le milieu réactionnel. La quantité de Fe(II) produite après 120 minutes d'irradiation diminue quand la concentration initiale de l'hématite dans le milieu réactionnel augmente, le meilleur rendement de fer ferreux est obtenu avec une concentration de 0.1 g L⁻¹ d'hématite, ce phénomène pourrait être expliqué par un phénomène optique d'écran ; quand la concentration des particules de l'hématite augmente, la lumière est moins transmise dans la solution et ainsi la photoréduction du Fe(III) diminue.

La seule explication de la diminution de la concentration de l'oxalate dans le milieu sous irradiation est la photolyse du complexe ferrioxalate, l'oxalate se décompose en ions $C_2O_4^{2-}$ et en CO₂. La phase de croissance rapide observée entre 30 et 120 minutes est expliquée par le détachement des ions de Fe(II) de la surface de l'oxyde de fer, ce phénomène suit directement

la photoréduction des ions de fer ferrique sous irradiation. Après 120 minutes d'irradiation, la concentration du fer(II) diminue et atteint le zéro après 240 minutes.

En premier, l'oxalate s'adsorbe à la surface de l'oxyde du fer pour former $[Fe^{III}(C_2O_4)_n]^{3-2n}$ Eq(A), sous irradiation, le complexe s'excite et donne naissance au complexe $[Fe^{II}(C_2O_4)_{(n-1)}]^{4-2n}$ et des radicaux oxalate $C_2O_4^{\bullet-}$ Eq(B)



La transformation du radical de l'oxalate mène à l'apparition de $(CO_2)^{\bullet-}$ Eq(C) dont l'électron excité est transféré à l'oxygène adsorbé pour former l'ion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) Eq(D).

En milieu acide l'ion superoxyde se trouve sous sa forme acide Eq(E), le fer ferreux réagit dans ces conditions d'acidité avec l'ion superoxyde et mène à la formation de fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène Eq(G).

Les radicaux hydroxyle sont produits par la réaction de Fenton Eq(H). Ceci explique l'apparition et la disparition du Fe^{2+} (Figure III.16.a).

III.3.2.6. Influence du pH initial de la solution

Comme le pH est un paramètre très important dans les réactions photochimiques, l'influence de l'acidité initiale de la solution contenant l'hématite à 0.1 g L^{-1} et l'oxalate à 10^{-3} M sur le rendement du processus de dégradation du fénuron 10^{-4} M a été étudiée en faisant varier le pH initial de la solution sous irradiation dans une gamme de pH allant de 1 à 3, l'acidité a été ajustée par l'acide sulfurique.

La figure III.17 montre les cinétiques de dégradation du fénuron par le système hématite/UV/oxalate à différentes valeurs de pH.

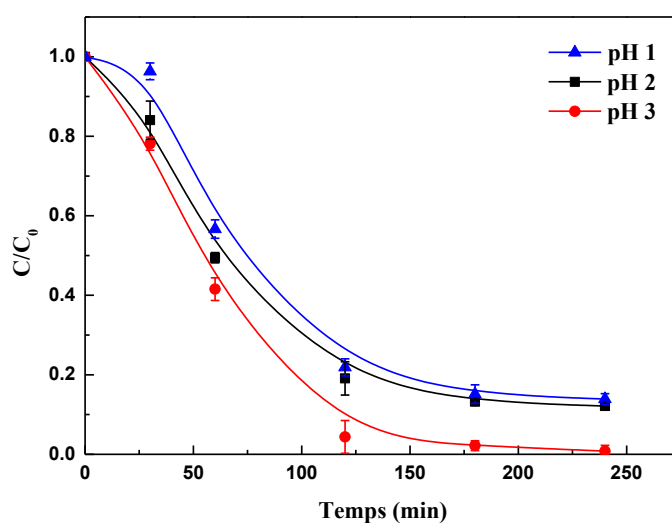


Figure III.17 : Effet du pH de la solution sur la photodégradation du fénuron 10^{-4} M en présence de l'acide oxalique 10^{-3} M sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm). (pH ajusté à l'acide sulfurique).

La figure III.17 représente l'influence du pH de la solution sur l'efficacité du processus de dégradation du fénuron, ces résultats obtenus montrent que les cinétiques de dégradation du fénuron possèdent différentes vitesses à différents pH, il s'est révélé d'après cette expérience que l'efficacité de ce système dépend de la valeur initiale du pH du milieu réactionnel.

Cette même figure montre que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation du pH de 1 à 3, le taux de dégradation à pH 1 et 2 était de 88% et 87% respectivement. Cependant nous avons noté une dégradation de 99% du fénuron à pH 3. Les résultats obtenus sur l'ensemble des expériences permettent de dégager ce qui suit : Le pH optimal pour la photodégradation du fénuron par le système hématite/UV/oxalate est égal à 3, cette valeur est en accord avec la valeur optimale déterminée par plusieurs études antérieures [29]. En cas d'une acidité plus forte, la formation de l'espèce Fe^{+2} subit une diminution significative, donc un pH initial inférieur à 3 n'est pas favorable au système photo-Fenton-like. Ces résultats sont en accord avec la quasi-totalité des études qui ont examiné l'effet du pH sur l'efficacité du système ferrioxalate/UV [23]. Les processus Fenton, photo-Fenton ou photo-Fenton-like exigent la présence des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution, cette espèce est plus stable à pH 3, comme indique le diagramme de Pourbaix, au-delà de cette valeur ($\text{pH} > 3$) les ions Fe^{3+} seront précipités sous forme de tri-hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Nous pouvons conclure qu'une concentration de 10^{-3} M d'oxalate, 0.1 g L^{-1} d'oxyde de fer naturel et un pH de 3 sont suffisant pour faire disparaître totalement notre polluant en 180 minutes d'irradiation par le système Hématite/Acide oxalique/UV. Ce sont les conditions optimales pour ce système.

III.3.2.7. Effet des acides polycarboxyliques

Afin de mieux comprendre le phénomène de la production des radicaux hydroxyle suite à la production in situ du peroxyde d'hydrogène sous l'effet de l'irradiation des complexes formés entre les acides carboxyliques et l'oxyde de fer naturel, nous avons étudié la présence de plusieurs acides carboxyliques comme agent complexant de l'oxyde de fer naturel. La présence de quatre acides polycarboxyliques ; acide oxalique, acide malique, acide citrique et acide tartrique sur la photodégradation du fénuron en présence de l'hématite naturelle comme source de fer a été étudiée dans les conditions optimales déterminées lors des expériences précédentes, $[\text{Hématite}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Acide carboxylique}]_0 = 1 \text{ mM}$ et $\text{pH} = 3$.

Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions d'irradiation, de température et d'agitation. Les cinétiques de photodégradation du fénuron obtenues à la fin de ces expériences sont présentées sur la figure III.18. L'analyse des courbes montre que les réactions de dégradation photochimique du fénuron suivent des cinétiques d'ordre un et que la vitesse de ces réactions dépend de l'acide carboxylique mis en jeux. En effet, Cette tendance est confirmée par les valeurs des constantes de dégradation déterminées à partir des pentes des différentes droites et le temps de demi vie ($t_{1/2}$), calculé pour chaque expérience à partir de la loi cinétique du premier ordre : $-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k \cdot t$, où k est la constante de dégradation et t est le temps.

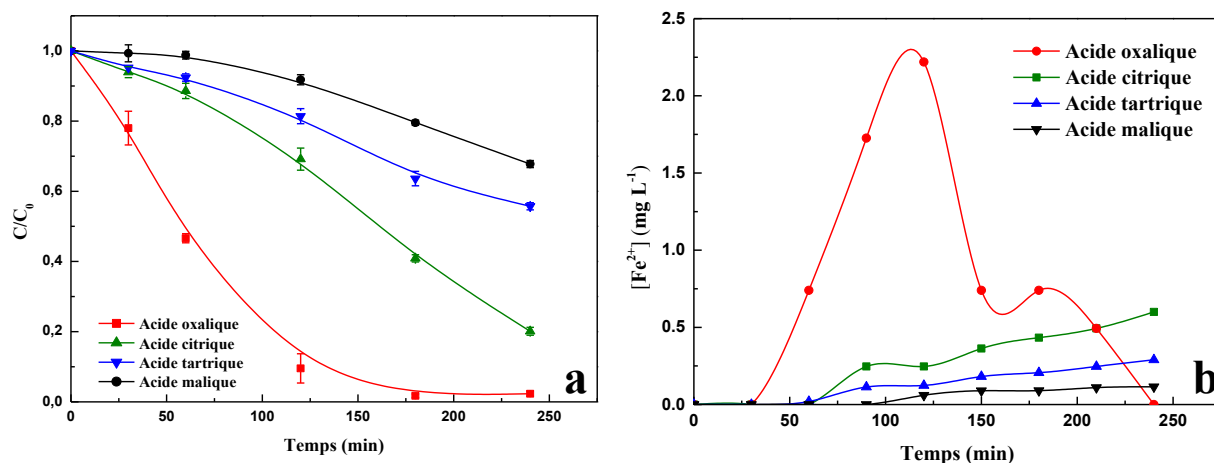


Figure III.18 : Effet des acides carboxyliques a) sur la photodégradation de fénuron, b) sur la formation de $Fe(II)$, en présence de l'hématite naturelle 0.1 g L^{-1} . [$Acide \text{ carboxylique}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$, [$Fénuron}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$. pH initial imposé par les acides.

Comme il peut être constaté sur la figure III.18.a, parmi tous ces acides étudiés, l'acide oxalique est le plus efficace en photodégradation du fénuron (disparition totale). En effet, l'ordre de l'efficacité varie du plus efficace au moins efficace dans l'ordre suivant ; acide oxalique > acide citrique > acide tartrique > acide malique.

La dégradation du fénuron est très rapide en présence de l'acide oxalique, on constate une disparition totale après 180 minutes d'irradiation UV, la disparition du fénuron obéit à une cinétique du premier ordre avec une constante de vitesse égale à $2.15 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi vie de 32 minutes. Dans le cas des acides citrique, tartrique et malique, la dégradation n'est pas totale, le tableau III.5 regroupe les valeurs des paramètres cinétiques relatifs aux données expérimentales obtenues sous irradiation monochromatique à 365 nm, il s'agit des constantes de vitesse de dégradation, les temps de demi-vie, les coefficients de corrélation et les rendements % obtenu après 240 minutes d'irradiation relatif à chaque acide carboxylique.

Acide carboxylique	$k_{app} \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$	R^2	Rendement (%)	$T_{1/2} \text{ min}$
Oxalique	2.15	0.99	99.15	32
Citrique	1.64	0.98	79.88	42
Tartrique	0.65	0.98	44.27	106
Malique	0.25	0.97	32.24	277

Tableau III.5 : Constante de vitesse, coefficient de corrélation et le taux de dégradation et le temps de demi-vie du fénuron.

Les résultats obtenus sur l'ensemble des expériences permettent de dégager ce qui suit : la comparaison des résultats de la photocatalyse hétérogène par l'hématite naturelle montre que l'efficacité du processus de la photodégradation du fénuron est améliorée en présence de ces acides carboxyliques. Cette amélioration est due aux propriétés photochimiques des complexes formés entre le Fe(III) et ces acides carboxyliques (complexe ferricarboxylate). D'après la littérature, la photolyse de ces complexes sous irradiation contribue significativement à la génération des radicaux hydroxyle qui réagissent par la suite d'une façon non sélective avec tous les polluants organiques.

La différence d'efficacité est probablement due à la nature et aux propriétés photochimiques de chaque complexe formé. Plusieurs études ont montré que les complexes fer-polycarboxylique subissent des transformations photochimiques rapides sous irradiation. Balzani et Carassiti (1970) ont montré que la nature du ligand et la configuration géométrique du complexe a un impact très important sur la photoactivité du complexe [30].

On peut noter d'après ces résultats que l'efficacité de la dégradation du fénuron par ce processus photochimique suit l'ordre suivant : Fe (III)-Oxal > Fe (III)-Citr > Fe (III) -Tart > Fe (III)-Mali, cet ordre ne correspond pas exactement à l'ordre de la capacité de l'absorbance de la lumière UV de ces complexes à 365 nm et à pH 3, en effet, l'absorbance de ces complexes suit dans ces conditions l'ordre suivant: acide citrique ($900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, [31]) > acide Oxalique ($800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, [32]) > acide tartrique ($350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, [32]) > acide Malique ($270 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, [32]).

La meilleure efficacité du complexe Fe(III)-oxalate par rapport au complexe Fe(III)-citrate malgré une meilleure absorbance de la lumière de ce dernier peut être expliquée par un rendement quantique plus élevé du complexe Fe(III)-oxalate pour la réaction de photoproduction du Fer(II) par photoréduction du Fe(III) [22]. Par ailleurs, il a été prouvé que la haute photoréactivité du complexe Fer-oxalate contribue à une production plus importante des radicaux hydroxyle que le complexe Fer-citrate à pH naturel [33].

Toujours dans le but de mieux expliquer cette tendance, il a été rapporté dans la littérature que l'agent idéal pour la dissolution de l'oxyde de fer (III) devrait être un acide fort avec un anion qui soit un bon ligand pour l'ion Fe (III). L'acide oxalique se rapproche bien de ces exigences car il se présente comme un acide de force modérée ($\text{pK}_{a1} = 1.25$ et $\text{pK}_{a2} = 4.27$) et qui forme un complexe de haute stabilité avec l'ion Fe(III). Les constantes de stabilité de ce complexe sont ($\beta_1 = 7.53$, $\beta_2 = 13.64$ et $\beta_3 = 18.49$) [22, 34, 35]. La grande efficacité de ce complexe est

principalement due au rendement quantique relativement haut de la génération des ions Fe (II) en présence d'oxalate comme ligand (figure III.18.b), suite à cette amélioration, la génération des radicaux hydroxyle a été promue [36].

III.3.2.8. La mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyle dans le système

Afin de mettre en évidence la contribution des radicaux hydroxyle à la réaction de photodégradation du fénuron par le système hématite/oxalate/UV, le tertio-butanol, un piège à radicaux hydroxyle, a été employé durant les irradiations, une quantité de 2% (V/V) de tertio-butanol a été rajoutée à la solution pour mieux contrôler les radicaux formés avant qu'ils ne réagissent avec le fénuron.

La figure III.19 montre que la concentration de fénuron ne subit aucune diminution pendant l'irradiation en présence de 2% de tertio-butanol, ce résultat confirme que la photodégradation de fénuron passe par l'attaque des radicaux hydroxyle. La réaction est totalement inhibée, la phototransformation primaire du fénuron passe par les radicaux hydroxyle.

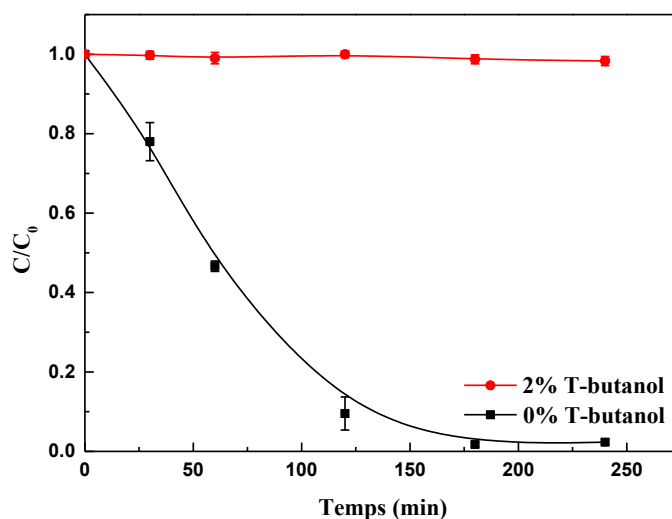


Figure III.19 : Cinétiques de dégradation du fénuron 10^{-4} M par le système hématite/oxalate/UV dans les conditions optimales et en présence du tertio-butanol.

III.3.2.9. Effet de la température

L'effet de la température de la solution sur la vitesse et l'efficacité de la dégradation du fénuron par les radicaux hydroxyle formés pendant l'irradiation du complexe ferrioxalate a été étudiée, nous avons suivi la dégradation du fénuron à différentes températures 20°C, 30°C et 40°C, les cinétiques de dégradation sont présentées par la figure III.20.

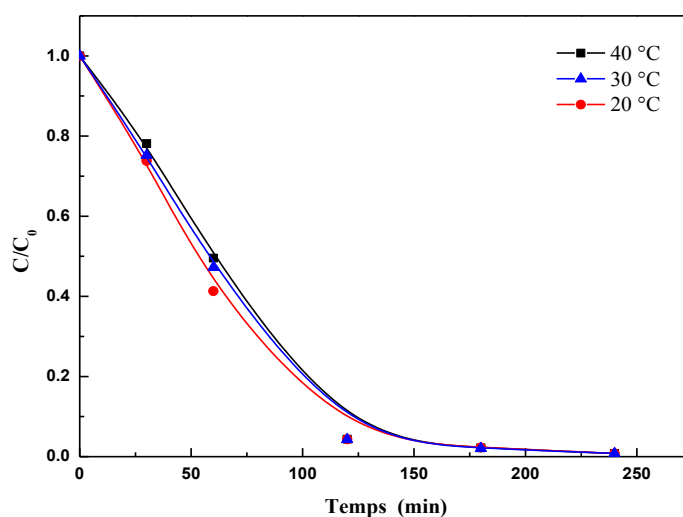


Figure III.20 : cinétiques de photodégradation du fénuron sous irradiation à 365 nm à différentes températures dans le système hématite/oxalate/UV dans les conditions optimales, [Fénuron]₀ = 10⁻⁴ M, pH=3.

La figure III.20 présente les cinétiques de dégradation du fénuron à différentes températures, il est clair d'après cette figure que les trois cinétiques de dégradation du fénuron ont la même allure. Ces résultats confirment le manque d'influence significative de la température sur la dégradation du fénuron par le procédé photo-Fenton-like, Rivas et al n'ont pas noté une influence significative de la température lors de l'étude du traitement des rejets d'une huilerie par la réaction de Fenton [37]. Ces systèmes photochimiques ne nécessitent aucune énergie thermique et opèrent à température ambiante.

III.3.2.10. Irradiation solaire

Dans les régions à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de l'Algérie et le sud de la France, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement photochimique de la pollution organique dans l'eau est un atout majeur. Cette application est une vraie perspective de

développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable et propre, ceci pourrait également réduire le coût des traitements photochimiques.

Les irradiations solaires ont été réalisées à la plateforme solaire du Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement à Constantine durant le mois d'avril pendant des journées très ensoleillées (latitude 46°N, 420 m au-dessus du niveau de la mer).

Le réacteur cylindrique en pyrex contenant la solution faisait 18 cm de long et 4 cm de diamètre, il a été exposé horizontalement en face du soleil pendant toute la période d'irradiation. Bien que le spectre solaire possède une large gamme de longueurs d'onde, l'intensité lumineuse a été mesurée à une seule longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$, la moyenne du flux photonique mesurée à la surface du réacteur est de $1,15\text{ mW Cm}^{-2}$.

Dans ces conditions environnementales, la température de la solution augmente avec les temps d'irradiation pour atteindre 40°C à la fin de l'expérience. Il a été montré lors des résultats précédents que la température de la solution n'influe pas sur l'efficacité du système Hématite/oxalate/UV. Il faut noter également que le fénuron n'absorbe pas la lumière au-dessus de 300 nm, donc sa photolyse directe sous l'effet de l'irradiation solaire est nulle.

La figure III.21 montre les cinétiques de dégradation du fénuron par le système photo-Fenton-like sous les conditions environnementales (irradiation solaire) et sous l'irradiation UV.

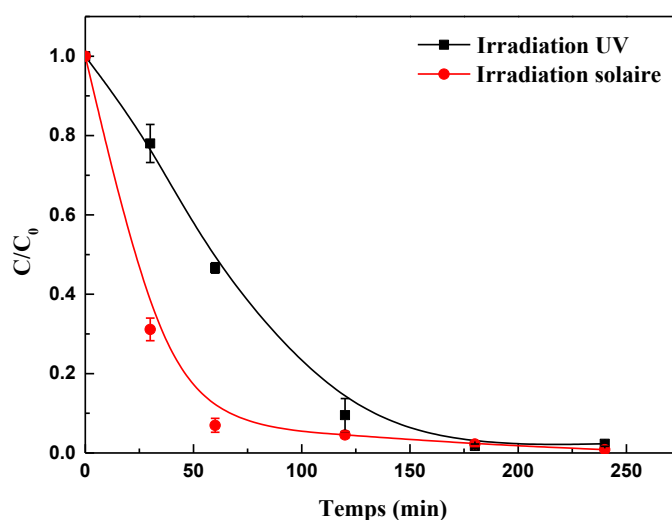


Figure III.21 : Cinétiques de dégradation du fénuron par le system Hématite-Oxalate sous irradiation UV₃₆₅ et sous irradiation solaire [$\text{Fénuron}]_0 = 10^{-4}\text{ M}$.

La dégradation du fénuron sous l'irradiation solaire est plus rapide que sa dégradation sous l'irradiation par des rayons UV à 365 nm. Les valeurs des paramètres cinétiques (k , $T_{1/2}$ et R^2)

relatives aux données expérimentales obtenues pour les deux expériences sont résumées dans le tableau III.6.

Expériences	Irradiation solaire	Irradiation UV
$t_{1/2}$ min	15	32
$k \times 10^3 \text{ min}^{-1}$	44.40	21.50
R^2	0.99	0.99

Tableau III.6 : Constante de vitesse, coefficient de corrélation, le taux de dégradation et le temps de demi-vie du fénuron.

La constante cinétique de la réaction de dégradation du fénuron est plus importante sous irradiation solaire, elle représente pratiquement le double de la valeur des irradiations à 365 nm. Par conséquent, le temps de demi-vie du fénuron sous irradiation solaire est plus court que le temps de demi-vie du fénuron sous irradiation UV. D'après ces résultats, il semble que l'irradiation solaire est une alternative avantageuse par rapport aux UV générés par des lampes électriques.

Cette différence d'efficacité remarquée entre les deux expériences est expliquée par le fait que les acides poly-carboxyliques forment avec les ions du fer ferrique des complexes forts, ces complexes subissent des réactions photochimiques très rapides sous l'effet de la lumière solaire grâce à leur absorbance dans le domaine du visible [36], [38]. Le flux lumineux mesuré à 365 nm est plus important sous irradiation solaire que sous irradiation UV, cette différence d'intensité lumineuse pourrait également expliquer la meilleure efficacité de dégradation du fénuron observée sous irradiation solaire.

Ces résultats confirment que notre processus pourrait être appliqué à grande échelle dans les stations de traitement des eaux dans les régions bien ensoleillées et notamment dans la région du bassin méditerranéen. L'application de ce processus en utilisant ce minerai naturel, disponible dans la nature à grande quantité et qui ne produit pas de pollutions supplémentaires permet l'exploitation de la lumière solaire pour le traitement des eaux polluées par les substances organiques. En plus de tous ces avantages, l'exploitation de la lumière solaire naturelle dans ce domaine devrait baisser le coût du traitement de façon significative.

Les analyses des ions de fer(II) pendant les deux expériences nous ont permis de tracer les cinétiques d'évolution de la concentration de cette espèce dans le milieu réactionnel en

fonction du temps d'irradiation. Dans la figure III.22 les deux cinétiques suivent deux phases successives, une phase de croissance de la concentration des ions du Fe(II) résultant de la photoréduction des ions du Fe(III) suivie par une phase de décroissance résultant de la réaction des ions du Fe(II) avec le peroxyde de l'hydrogène selon la réaction de Fenton.

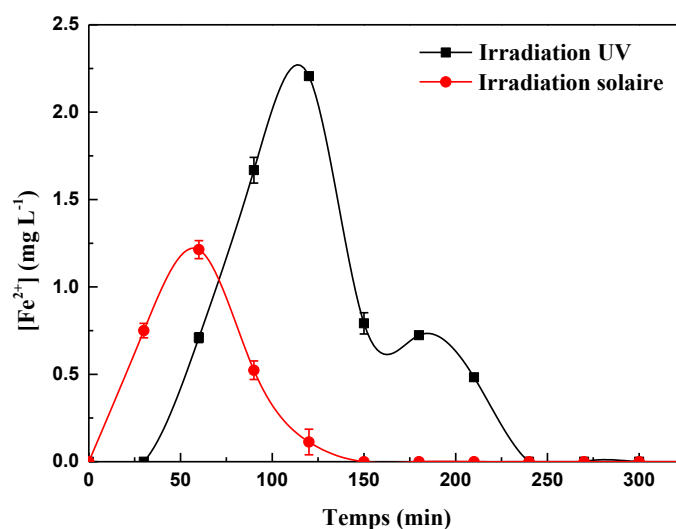


Figure III.22 : Cinétiques de formation des ions du fer (II) en présence de 0.1 g L^{-1} d'hématite et 10^{-3} M d'acide oxalique sous irradiation solaire et UV.

On peut noter d'après la figure III.22 que la quantité maximale des ions du Fe(II) obtenue par photoréduction du complexe fer-oxalate sous irradiation solaire était égale à 1.2 mg L^{-1} , cette valeur est inférieure de celle obtenue durant les expériences menées sous irradiation UV_{365 nm} (2.3 mg L^{-1}). Cependant, on peut noter aussi que cette concentration maximale des ions de Fe(II) a été obtenue après 60 minutes d'irradiation solaire contre 120 minutes sous irradiation UV, ce résultat prouve que la réaction de photoréduction du complexe fer-oxalate possède une vitesse plus importante sous irradiation solaire. Cette rapidité des réactions photochimiques sous irradiation solaire naturelle explique l'amélioration de l'efficacité de la dégradation du fénuron par le système photo-Fenton-like observée sous irradiation solaire (figure III.21), il a été rapporté que les complexes Fer-poly-carboxylate subissent des réactions photochimiques plus rapides sous irradiation solaire [39].

III.3.2.11. Application du système aux trois herbicides

L'étude de la dégradation des trois herbicides phénylurées (fénuuron, monuron et diuron) par le système photo-Fenton-like a été effectuée dans les conditions optimales à 20°C, une concentration initiale de 10^{-4} M de chaque herbicide a été irradiée à la longueur d'onde habituelle de 365nm.

La figure III.23 présente les cinétiques de dégradation du fénuuron, monuron et diuron par le système photo-Fenton-like.

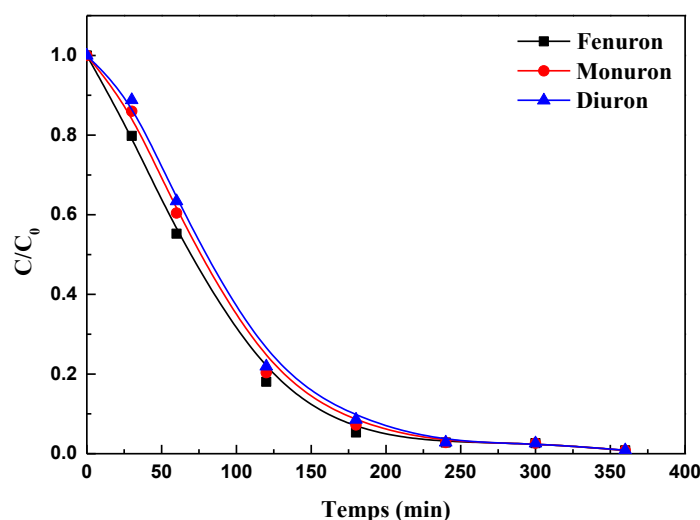


Figure III.23: Cinétiques de dégradation des trois herbicides (fénuuron, monuron et diuron) par le procédé photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle et sous irradiation UV à 365 nm, $[\text{herbicide}]_0 = 10^{-4}$ M.

On distingue d'après les résultats de ces expériences une légère différence de la vitesse de dégradation, cette différence est due à la structure moléculaire de chaque herbicide, la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation du nombre d'atome de chlore dans la molécule. L'arrachement des atomes de chlores pendant la photodégradation de ces molécules présente une étape supplémentaire qui pourra diminuer la vitesse de dégradation des molécules portant un ou plusieurs atomes de chlore. Le composé non chloré se dégrade plus rapidement que le composé monochloré, le composé monochloré se dégrade plus rapidement que le composé dichloré et ainsi de suite. Ces résultats sont en accord avec les résultats des travaux d'Oturan *et al.* qui ont étudié la dégradation de ces trois molécules par le système électro-Fenton [40]. D'autres travaux ont montré que la dégradation des chlorophenols par le procédé électro-

Fenton suivait une cinétique du premier ordre et que le taux de dégradation diminuait aussi avec l'augmentation du nombre des atomes de chlore [41].

III.3.2.12. Dégradation d'un mélange des trois herbicides ; fénuron, monuron et diuron

Afin d'étudier le comportement photochimique des trois herbicides dans un mélange, une solution synthétique contenant les trois herbicides fénuron, monuron et diuron a été préparée avec une concentration de 10^{-4} M de chaque herbicide, l'étude cinétique de la dégradation de ce mélange par le procédé photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle a été réalisée sous irradiation monochromatique à 365 nm. Les chromatogrammes collectés à $t = 0$ minutes et $t = 360$ minutes sont présentés sur la figure III.24.a et III.24.b respectivement. Les cinétiques de dégradation respective à chaque molécule sont présentées sur la figure III.25.

Un exemple typique de l'étude par CLHP est représenté par la figure III.24, les deux chromatogrammes enregistrés au début et à la fin de l'irradiation de la solution à la longueur d'onde de détection $\lambda=248$ nm. Les conditions analytiques assurent une bonne séparation des pics correspondant à nos trois molécules ainsi que leurs produits de dégradation.

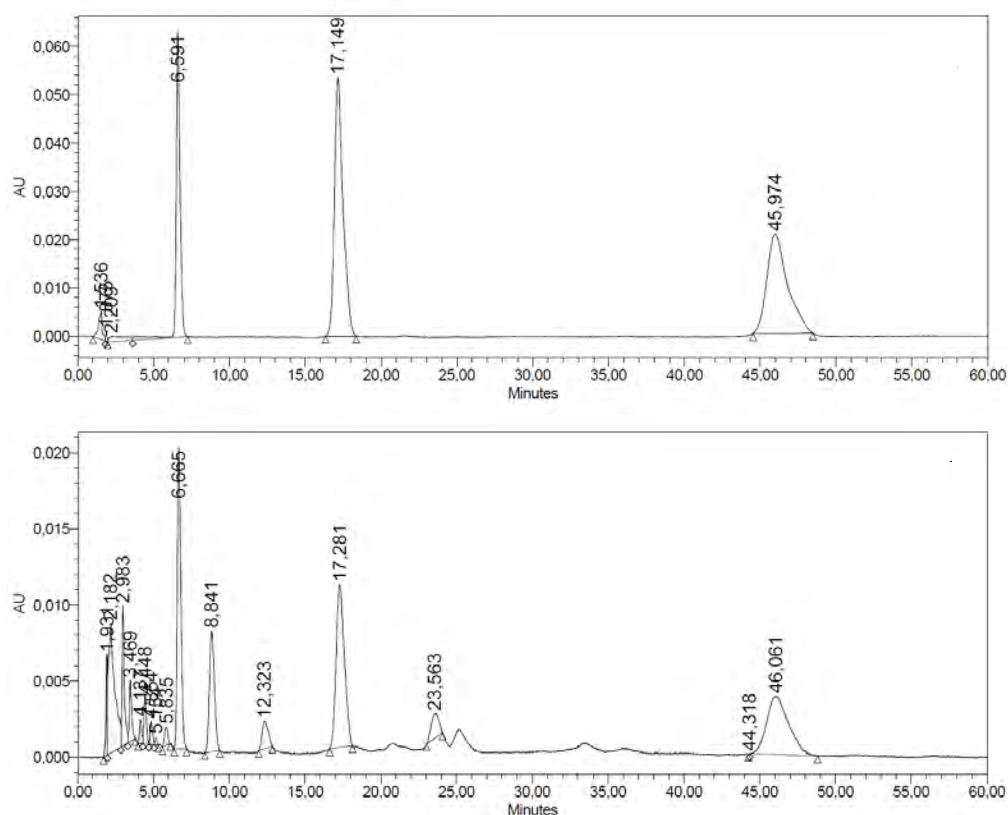


Figure III.24 : Chromatogrammes d'une solution mélange de 3 herbicides à 10^{-4} M (a) $t=00$ min et (b) 360 min, phase mobile 45% MeOH et 55% eau.

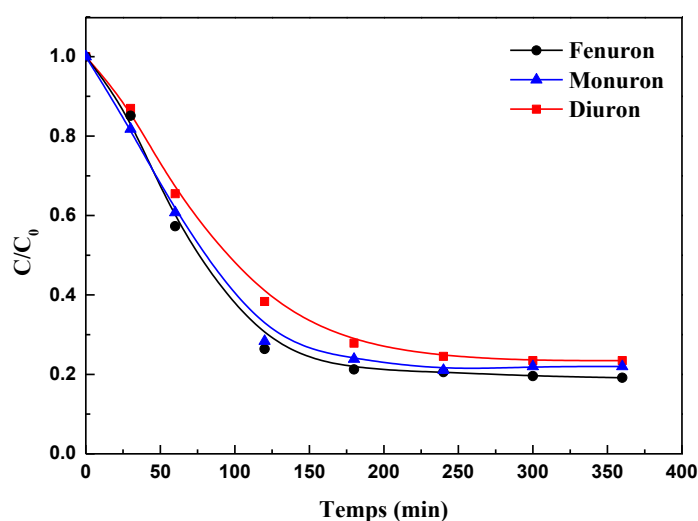


Figure III.25: Cinétiques de dégradation d'un mélange de trois herbicides fénuuron, monuron et diuron par le système photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle, sous irradiation UV à 365 nm.

Les cinétiques de dégradation des trois molécules dans le mélange montrent le même comportement photochimique, la vitesse de dégradation de ces molécules dans le mélange diminue toujours avec l'augmentation du nombre d'atome de chlore sur son cycle aromatique. Si on compare la vitesse de dégradation d'une solution synthétique contenant une seule molécule à la vitesse de dégradation d'une solution contenant un mélange de plusieurs molécules, on remarque que la dégradation dans le mélange est moins rapide avec un rendement moins important. En effet, une concentration plus importante en carbone organique mène à une grande compétition entre les molécules des herbicides et une consommation plus importante des radicaux hydroxyle produits par le procédé photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle comme source de fer. Il est clair qu'avec une solution très concentrée, on atteint rapidement les limites du système optimisé, cette solution mélange contient 10^{-4} M de chaque herbicide, c'est pourquoi on observe un palier après 250 minutes qui semble indiquer que la réaction est stoppée.

L'étude de l'évolution de la concentration de l'oxalate a montré qu'elle subit une diminution rapide en fonction du temps d'irradiation (Figure III.15), cette diminution pourrait limiter la réaction et augmenter le pH de la solution. L'ajout de l'oxalate pourrait augmenter le rendement de la réaction et rétablir le pH initial de la solution. Après 120 minutes

d'irradiation, nous avons ajouté à la solution sous irradiation une quantité d'oxalate de telle façon à avoir une concentration de 10^{-3} M d'oxalate et un pH de 3.

La figure III.26 montre les cinétiques de dégradation du fenuron, du monuron et du diuron dans le mélange, la concentration de l'oxalate a été suivie par chromatographie ionique.

Il est clair d'après cette figure que l'ajout de l'oxalate après 120 minutes d'irradiation a permis d'améliorer l'efficacité de la dégradation du mélange, la vitesse et le rendement de la réaction ont subi une amélioration significative après l'ajout de l'oxalate.

Ce résultat peut expliquer l'importance de l'ajout de l'oxalate qui disparaît rapidement dans le milieu réactionnel pendant les premières 120 minutes d'irradiation, cet ajout permettra également de baisser le pH de la solution sous irradiation à une valeur qui avoisine le pH optimale (pH= 3) du système photo-Fenton-like ce qui permet de relancer le procédé et améliorer la dégradation des polluants organiques à très forte concentration.

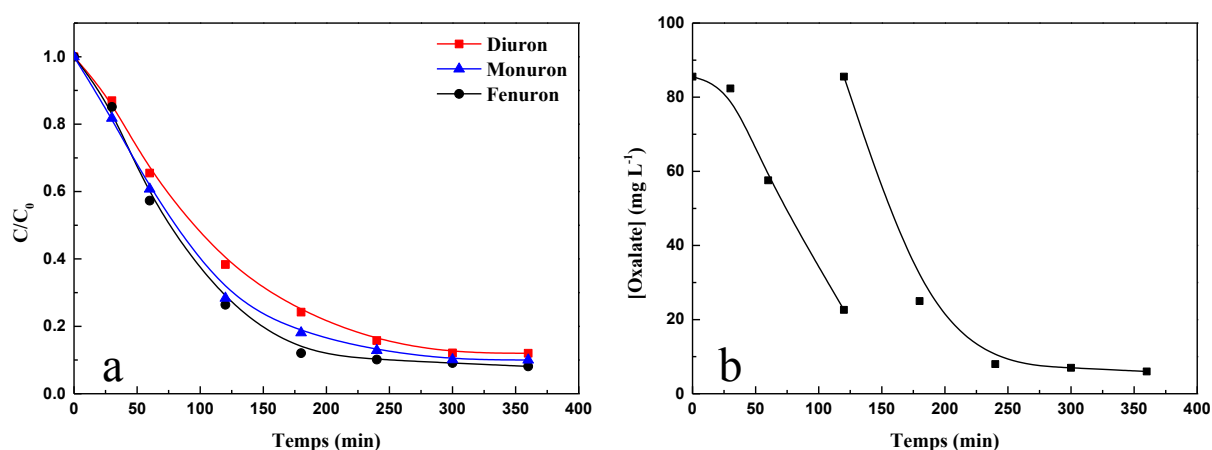


Figure III.26 : (a) Cinétiques de dégradation des trois herbicides fenuron, monuron et diuron dans le mélange par le système photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle et sous irradiation UV à 365 avec ajout de l'oxalate à 120 min. (b) évolution de la concentration de l'oxalate dans le milieu.

Le tableau III.7 résume les valeurs des paramètres cinétiques relatives aux données expérimentales obtenues lors des deux expériences de dégradation photochimique précédentes, il s'agit des constantes de vitesse de dégradation, les temps de demi-vie, les coefficients de corrélation appropriés à chaque molécule et le taux de dégradation de chaque molécule dans chaque système.

Herbicide	Mode	$k_{app} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	Rendement (%) après 6 heures	$T_{1/2}$ (min)
Fenuron	Ajout oxalate	7.63	0.98	91.88	90.82
	Sans ajout	4.78	0.98	80.85	144.97
Monuron	Ajout oxalate	6.97	0.97	89.98	99.42
	Sans ajout	4.42	0.98	78.02	156.78
Diuron	Ajout oxalate	6.52	0.96	87.99	106.28
	San ajout	4.14	0.97	76.54	167.32

Tableau III.7 : constante de vitesse, coefficient de corrélation, taux de dégradation et temps de demi-vie du fenuron, monuron, diuron dans le mélange. $[\text{Herbicide}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les expériences des études préliminaires ont été présentées. L'étude des interactions polluant-lumière a montré que le fénuron, le monuron et le diuron ne sont pas photolysables à 365 nm et sous irradiation solaire en raison du recouvrement nul entre les spectres d'absorption des trois herbicides et celui de l'émission de la lampe UV à 365 nm. L'étude des interactions polluant-matériau a montré également que le phénomène de l'adsorption de ces herbicides sur le TiO_2 P25 et sur l'hématite naturelle ne peut pas avoir lieu.

La dégradation du fénuron par photocatalyse hétérogène en présence de la concentration optimale de TiO_2 montre que la disparition totale de la concentration de 10^{-4} M de fénuron est rapide et atteinte après 120 minutes, la concentration du fénuron suit une cinétique de dégradation du premier ordre. Cependant, la dégradation de cet herbicide par photocatalyse hétérogène en présence de la concentration optimale de l'hématite naturelle montre une faible dégradation, seulement 15% de la concentration du fénuron a été dégradé après 240 minutes d'irradiation à 365 nm.

La mise en évidence spectroscopique de la formation du complexe ferrioxalate a été effectuée à l'obscurité et en présence des concentrations optimales des réactifs ; $[\text{Hématite}]_0 = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$. Une augmentation de la concentration d'oxalate au-delà de 10^{-3} M peut

engendrer une augmentation excessive de l'acidité du milieu, ceci explique l'inhibition observée en présence de l'oxalate à $5 \cdot 10^{-3}$ M.

La tendance observée lors de l'optimisation de la concentration de l'hématite est très différente de celle observée lors de l'étude de la photocatalyse hétérogène en utilisant le dioxyde de titane. En effet, en photocatalyse hétérogène le taux de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur avant d'atteindre une concentration maximale ou le taux de dégradation sera indépendant de la concentration du TiO_2 dans la solution. Le dosage excessif de l'hématite diminue la vitesse de dégradation du fénuron en présence de la concentration optimale de l'oxalate. Ce dosage excessif mène à l'obstruction de la pénétration de lumière UV dans le mélange car les particules peuvent refléter les irradiations incidentes et par conséquent diminuer la vitesse de la photolyse du complexe fer-oxalate et le rendement de la réaction photochimique.

Le rendement optimal du système Hématite/Acide oxalique/UV est obtenu avec une concentration de 10^{-3} M d'oxalate, 0.1 g L^{-1} d'oxyde de fer naturel et un pH de 3, une disparition totale de la concentration de 10^{-4} M du fénuron est atteinte après 180 minutes d'irradiation, la concentration du fénuron suit une cinétique apparente de dégradation du premier ordre. Le pH de la solution subit une augmentation significative sous irradiation suite à la perte de l'acide oxalique lors de la photolyse du complexe fer-oxalate, le pH passe de 3 à 6 après 240 minutes d'irradiation. Les solutions traitées possèdent un pH quasi neutre en fin de traitement, la dégradation du fénuron et de ces photoproduits a eu lieu uniquement par l'attaque des radicaux hydroxyle.

Cette étude montre que l'efficacité du processus de photodégradation du fénuron est améliorée en présence de ces acides carboxyliques et que l'acide oxalique est le plus efficace lors de la dégradation du fénuron en présence de l'hématite naturelle et sous irradiation à 365 nm. L'efficacité de la dégradation du fénuron suit l'ordre suivant ; Acide oxalique > Acide citrique > Acide tartrique > Acide malique. La dégradation totale du fénuron est atteinte après 180 minutes en présence de l'oxalate. Cependant, après 240 minutes d'irradiation, une dégradation de 80% du fénuron est atteinte en présence de l'acide citrique (10^{-3} M), une dégradation de 44% du fénuron est atteinte en présence de l'acide tartrique (10^{-3} M) et finalement une dégradation de 32% du fénuron est atteinte en présence de l'acide malique (10^{-3} M). Cet ordre ne correspond pas exactement à l'ordre de la capacité de l'absorption de la lumière UV des complexes associés à chaque acide à 365 nm et à pH 3 mais les propriétés de

l'acide oxalique ont fait du complexe Fer(III)-oxalate le meilleur complexe utilisé en photo-Fenton-like grâce à son rendement de photoréduction de fer(III) élevé et à sa haute photoréactivité qui mène à une production plus importante des radicaux hydroxyle sous irradiation.

En ce qui concerne la réduction du TOC, le système hématite/oxalate/UV prouve sa haute capacité d'oxydation, une minéralisation de 75% du carbone organique est obtenue en fin de traitement, la baisse de la DCO de 62 mg O₂ L⁻¹ à 23 mg O₂ L⁻¹ en 180 minutes est une autre preuve du bon pouvoir d'oxydation du procédé photo-Fenton-like utilisant l'hématite naturelle comme source de Fe(III).

La compatibilité du système hématite/oxalate à l'irradiation solaire a été vérifiée, la vitesse de dégradation du fénuron sous irradiation solaire naturelle a montré une rapidité significative, le temps de demi-vie du fénuron est de 15 minutes sous irradiation solaire contre 32 minutes sous irradiations UV ainsi que la constante de la réaction solaire est pratiquement doublée sous irradiation solaire naturelle. Le suivi de la concentration des ions du fer ferreux produits par photoréduction du Fe(III) confirme également que la photolyse du complexe fer-oxalate est plus rapide sous irradiation solaire naturelle, la concentration maximale des ions de Fer(II) est moins importante que celle obtenue sous irradiation UV mais elle est obtenue en 60 minutes d'irradiation solaire contre 120 minutes d'irradiation UV.

Les cinétiques de dégradation des trois herbicides par le système hématite/oxalate/UV obéissent à la loi cinétique du premier ordre et la vitesse de dégradation suit l'ordre suivant ; Fénuron > Monuron > Diuron. La vitesse de dégradation est fonction du nombre d'atomes de chlore porté par la molécule, le même comportement est noté lorsque les trois herbicides se trouvent dans un mélange. Cependant, avec une concentration très élevée en matière organique on atteint les limites du système, l'ajout d'une quantité d'oxalate à un instant (t) de réaction de telle façon à avoir une concentration de 10⁻³ M d'oxalate et un pH de 3 a permis d'augmenter le rendement de dégradation des solutions très concentrées en herbicides.

Références

- [1] H. Mest'ankova, G. Mailhot, J.F. Pilichowski, J. Krysa, J. Jirkovsky, M. Bolte, Mineralisation of Monuron photoinduced by Fe(III) in aqueous solution, *Chemosphere*, 57 (2004) 1307-1315.
- [2] G.F. Ijpelaar, R.T. Meijers, R. Hopman, J.C. Kruithof, Oxidation of herbicides in groundwater by the Fenton process: A realistic alternative for O₃/H₂O₂ treatment?, *Ozone-Sci Eng*, 22 (2000) 607-616.
- [3] H. Zhao, S.H. Xu, J.B. Zhong, X.H. Bao, Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems, *Catal Today*, 93-5 (2004) 857-861.
- [4] R.A. Baan, Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: Recent evaluations by an IARC Monographs working group, *Inhal Toxicol*, 19 (2007) 213-228.
- [5] J.K. Leland, A.J. Bard, Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron-Oxide Polymorphs, *J Phys Chem-US*, 91 (1987) 5076-5083.
- [6] F. Wu, N.S. Deng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview, *Chemosphere*, 41 (2000) 1137-1147.
- [7] R.L. Valentine, H.C.A. Wang, Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide, *J. Environ Eng-Asce*, 124 (1998) 31-38.
- [8] J.X. Ravikumar, M.D. Gurol, Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen-Peroxide in the Presence of Sand, *Environ Sci. Technol*, 28 (1994) 394-400.
- [9] H.H. Huang, M.C. Lu, J.N. Chen, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides, *Water Res*, 35 (2001) 2291-2299.
- [10] P. Mazelier, thèse universitaire Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1997.
- [11] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous-Solutions at Semiconductor Powders, *J Phys Chem-US*, 81 (1977) 1484-1488.
- [12] S. Chatterjee, S. Sarkar and S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 81 (1994) 199-203.
- [13] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Environmental Photochemistry - Is Iron-Oxide (Hematite) an Active Photocatalyst - a Comparative-Study - Alpha-Fe₂O₃, ZnO, TiO₂, *J Photoch Photobio A*, 48 (1989) 161-169.

- [14] Q. Lan, F.B. Li, C.X. Sun, C.S. Liu, X.Z. Li, Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination, *J Hazard Mater*, 174 (2010) 64-70.
- [15] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, K. Djebbar, Photodegradation kinetics of 2,6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution, *J Photoch Photobio A*, 237 (2012) 31-37.
- [16] W. Stumm, G. Furrer, E. Wieland, B. Zinder, The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates, J.J (ed.), *The chemistry of weathering*, (1985) 55-74.
- [17] P.S. Sidhu, R.J. Gilkes, R.M. Cornell, A.M. Posner, J.P. Quirk, Dissolution of Iron-Oxides and Oxyhydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids, *Clay Clay Miner*, 29 (1981) 269-276.
- [18] V.R. Ambikadevi, M. Lalithambika, Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, *Appl Clay Sci*, 16 (2000) 133-145.
- [19] F.B. Li, X.Z. Li, X.M. Li, T.X. Liu, J. Dong, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, *J Colloid Interf Sci*, 311 (2007) 481-490.
- [20] C.S. Liu, F.B. Li, X.M. Li, G. Zhang, Y.Q. Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *J Mol Catal a-Chem*, 252 (2006) 40-48.
- [21] J. Lei, C.S. Liu, F.B. Li, X.M. Li, S.G. Zhou, T.X. Liu, M.H. Gu, Q.T. Wu, Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide-oxalate complex system under UVA irradiation, *J Hazard Mater*, 137 (2006) 1016-1024.
- [22] E. Rodriguez, G. Fernandez, B. Ledesma, P. Alvarez, F.J. Beltran, Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids, *Appl Catal B-Environ*, 92 (2009) 240-249.
- [23] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: Effects of pH and oxalate, *Environ Sci Technol*, 33 (1999) 2418-2424.
- [24] J.K. Leland, A.J. Bard, Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron-Oxide Polymorphs, *J Phys Chem-U.S.*, 91 (1987) 5076-5083.
- [25] S. Banwart, S. Davies, W. Stumm, The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite (α -Fe₂O₃) by ascorbate. *Colloids and Surfaces*, 39 (1989) 303-309.
- [26] P. Mazellier, B. Sulzberger, Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: The rate-determining step, *Environ Sci Technol*, 35 (2001) 3314-3320.

- [27] B.C. Faust, J.M. Allen, Aqueous-Phase Photochemical Formation of Hydroxyl Radical in Authentic Cloudwaters and Fogwaters, *Environ Sci Technol*, 27 (1993) 1221-1224.
- [28] C. Siffert. L'effet de la lumière sur la dissolution des oxydes de fer(III) dans les milieux aqueux. Thèse institut polytechnique fédéral de Zurich, 1989.
- [29] K. Dong-Seog, P. Young-Seek, Decolorization of Rhodamine B by Fenton, Fenton-like and Photo-Fenton-like Oxidation, *Korean Journal of Environmental Health Sciences*, 33, 2007,150-157.
- [30] V. Balzani, Carassit.V, L. Moggi, Sabbatin.N, Photochemistry of Coordination Compounds .14. Electron Transfer and D-D Excitation in Cobalt(3)-Amino Acid Complexes, *Inorg Chem*, 4 (1965) 1247-&.
- [31] N. Quici, M.E. Morgada, R.T. Gettar, M. Bolte, M.I. Litter, Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO(2) heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H(2)O(2), *Appl Catal B-Environ*, 71 (2007) 117-124.
- [32] E.M. Rodriguez, B. Nunez, G. Fernandez, F.J. Beltran, Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Appl Catal B-Environ*, 89 (2009) 214-222.
- [33] X.N. Feng, Y. Chen, Y. Fang, X.Y. Wang, Z.P. Wang, T. Tao, Y.G. Zuo, Photodegradation of parabens by Fe(III)-citrate complexes at circumneutral pH: Matrix effect and reaction mechanism, *Sci Total Environ*, 472 (2014) 130-136.
- [34] R. Chiarizia, E.P. Horwitz, New Formulations for Iron-Oxides Dissolution, *Hydrometallurgy*, 27 (1991) 339-360.
- [35] V.R. Ambikadevi, M. Lalithambika, Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, *Appl Clay Sci*, 16 (2000) 133-145.
- [36] M.R.A. Silva, A.G. Trovo, R.F.P. Nogueira, Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH, *J Photoch Photobio A*, 191 (2007) 187-192.
- [37] F.J. Rivas, F.J. Beltran, O. Gimeno, J. Frades, Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, *J Agr Food Chem*, 49 (2001) 1873-1880.
- [38] Zuo YG, Hoigne J. Formation of hydrogen-peroxide and depletion of oxalic-acid in atmospheric water by photolysis of iron(III) Oxalato complexes. *Environ Sci Technol*.1992;26:1014–1022.
- [39] Helz GR, Zepp RG, Crosby DG editors. Aquatic and surface photochemistry. 1st ed. Mai; 1993.

[40] M.A. Oturan, M.C. Edelaoui, N. Oturan, K. El Kacemi, J.J. Aaron, Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fénuron in water during application of the electro-Fenton process, *Appl Catal B-Environ*, 97 (2010) 82-89.

[41] N. Oturan, M. Panizza, M.A. Oturan, Cold Incineration of Chlorophenols in Aqueous Solution by Advanced Electrochemical Process Electro-Fenton. Effect of Number and Position of Chlorine Atoms on the Degradation Kinetics, *J Phys Chem A*, 113 (2009) 10988-10993.

CHAPITRE IV

ÉTUDE ANALYTIQUE ET

MÉCANISME DE DÉGRADATION

IV.1. Minéralisation

La minéralisation reste l'objectif le plus important de toutes les études qui portent sur la dégradation oxydative des polluants organiques en solution aqueuse car il s'agit d'un paramètre permettant d'estimer l'efficacité du traitement effectué. En effet, sous irradiation UV, le polluant organique peut se dégrader en petites molécules inorganiques (transformation en CO₂ et H₂O), comme il peut se transformer à une autre molécule organique plus toxique et moins biodégradable que la molécule de départ. Les analyses de chromatographie liquide à hautes performances permettent le suivi de la dégradation du fenuron et l'apparition de nouveaux pics correspondants aux produits de dégradation, il s'avère donc nécessaire d'identifier les produits de dégradation de cette molécule et de quantifier le taux de minéralisation du carbone organique contenu dans la solution sous irradiation par la mesure du carbone organique total (COT) et/ou de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours du traitement photochimique.

IV.2. Taux d'abattement du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer le taux de minéralisation de la matière organique en solution. La quantification du carbone organique totale dans nos échantillons prélevés de la solution du fenuron 10⁻⁴ M à plusieurs temps d'irradiation a été effectuée, ces mesures mettent en évidence l'efficacité du processus photo-Fenton-like.

La figure IV.1 montre l'évolution du taux d'abattement du carbone organique totale en solution en fonction du temps d'irradiation. Après 360 minutes d'irradiation, 75 % de carbone organique totale a été minéralisé en CO₂ et en ions inorganiques. Ce résultat prouve la haute capacité d'oxydation de notre système photochimique basé sur l'utilisation de l'oxyde de fer naturel comme source de fer(III) pour établir un système photo-Fenton-like sous irradiation UV. D'après les résultats expérimentaux obtenus, ce système produit des radicaux hydroxyle capables de décomposer d'une façon non sélective les polluants organiques en solution aqueuse sans produire une pollution secondaire.

La figure IV.1 montre que la cinétique possède une allure de croissance exponentielle qui a tendance à se stabiliser après 180 minutes pour former une phase quasi stationnaire. D'après cette figure, on peut remarquer que le taux de dégradation du COT augmente très rapidement pendant les premières 180 minutes, 70% du carbone organique totale a disparu pendant cette

période d'irradiation. En revanche, après 180 minutes d'irradiation, la vitesse de la minéralisation subit une grande diminution ; un plateau est atteint. Le taux de minéralisation du COT par le système photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle est égale à 75% après 360 minutes de traitement. La baisse de la vitesse de minéralisation notée entre 180 et 360 minutes pourrait être attribuée à la formation des sous-produits plus difficilement oxydables.

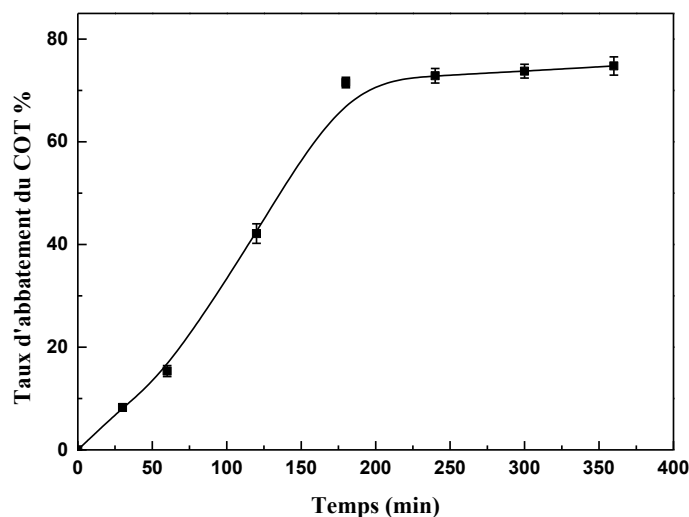


Figure IV.1 : Évolution du taux d'abattement du carbone organique totale en fonction du temps. $[\text{TOC}]_0 = 34 \text{ mg L}^{-1}$.

Le système photo-Fenton-like montre une efficacité importante mais il ne permet pas une minéralisation totale de la solution qui se trouve très concentrée par rapport aux concentrations d'herbicides réellement présentes dans l'environnement. Le carbone organique non minéralisé restant dans la solution après 360 minutes pourrait correspondre aux produits de dégradation du fenuron et/ou à l'oxalate, ces photoproduits pourraient être plus récalcitrants à l'oxydation par les radicaux hydroxyle.

En effet, les procédés d'oxydation avancée sont souvent utilisés dans le but d'oxyder les molécules réfractaires et non biodégradables en petites molécules moins dangereuses et plus biodégradables que la molécule de départ. L'identification de ces produits de dégradation permettra de mieux comprendre les mécanismes réactionnels.

IV.3. Minéralisation ; Suivi de la DCO

La mesure de la demande chimique en oxygène dans les échantillons prélevés à plusieurs temps d'irradiation de la solution du fénuron 10^{-4} M a été effectuées pendant l'irradiation, ces mesures mettent en évidence l'efficacité du processus photo-Fenton-like et ces capacités oxydatives vis-à-vis des molécules organiques.

La figure IV.2 montre l'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation de la solution du fénuron en présence de l'hématite et de l'acide oxalique.

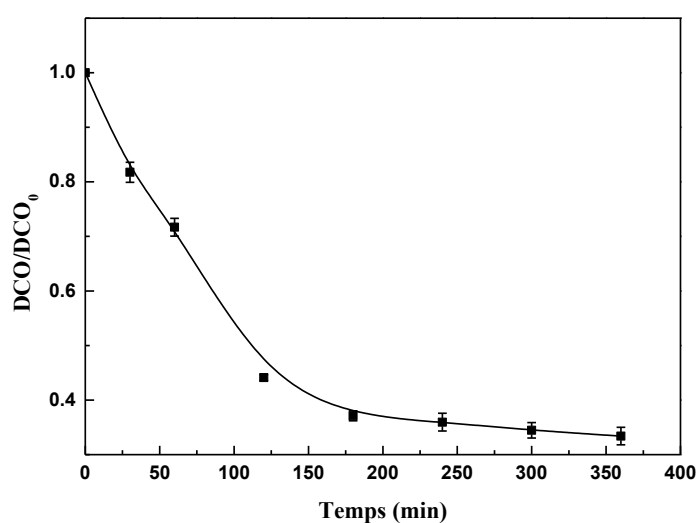


Figure IV.2 : Évolution de la DCO pendant l'irradiation en présence de l'hématite et l'oxalate, $[DCO]_0 = 62.86 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, $[\text{fénuron}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Oxalate}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$.

La figure IV.2 montre que la cinétique suit un ordre apparent un, la valeur de la DCO commence à se stabiliser après 180 minutes. Ce résultat montre le bon pouvoir d'oxydation du procédé photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle, la valeur de la DCO baisse de $62 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ à $23 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ en 180 minutes. Ces résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec ce qui a été rapporté par Andreozzi et *al* sur l'applicabilité des procédés d'oxydation avancée aux rejets ayant des valeurs de $DCO \leq 5 \text{ g L}^{-1}$ [1].

Le suivi de la demande chimique en oxygène et du carbone organique totale montre une efficacité importante de l'oxydation et de la minéralisation par le procédé photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle comme source de Fe(III), la concentration en carbone organique résiduelle après le traitement s'approprie aux produits de dégradation restants en

solution et qui sont difficilement oxydables. L'identification et la quantification de ces produits fera la suite de ce chapitre.

IV.4. Photoproduits et mécanisme de dégradation

Les produits de l'oxydation peuvent avoir un possible caractère toxique, leur identification peut nous informer de la toxicité de la solution. La première étape de l'étude du mécanisme de dégradation est l'identification de ces photoproduits.

IV.4.1. Mécanisme de dégradation par photolyse directe à 254 nm

L'étude du mécanisme de dégradation du fenuron par photolyse directe n'a pas été réalisée durant notre travail car nous avons constaté une légère dégradation du fenuron à 254 nm, le taux de dégradation n'était pas si important pour identifier les produits de dégradation par ce processus. Cependant, il a été rapporté que les produits de dégradation des phénylurées ou des chloro-phénylurées par photolyse directe résultent principalement de quatre voies différentes, ces voies sont la N-déméthylation, la dé-halogenation, l'hydroxylation et la réaction d'isomérisation.

a- N-déméthylation

Il a été rapporté par Jirkovsky et *al.* que cette voie ne dépend pas de la présence de l'oxygène dans le milieu, l'apparition du produit N-déméthylé résulte d'un réarrangement initié par la photolyse [2].

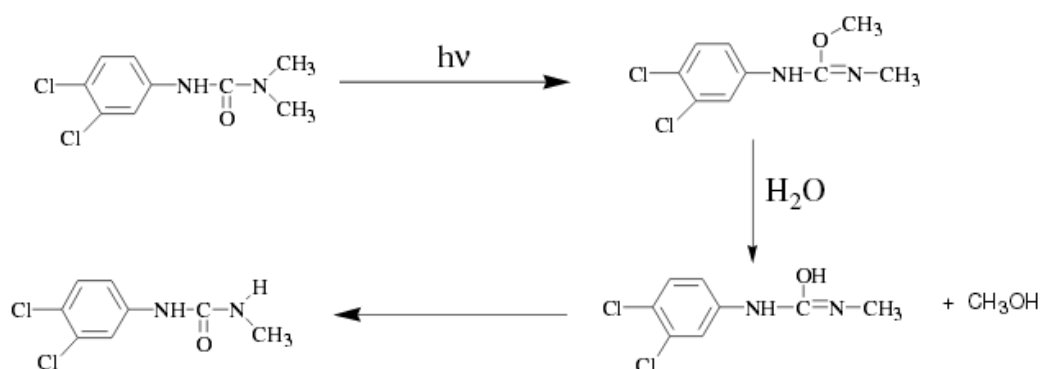


Figure IV.3 : Schéma de la déméthylation des chloro-phénylurées par photolyse directe proposé par Jirkovsky et *al.* [2].

b- Dé-halogénéation

Cette voie de dégradation ne peut pas avoir lieu lors de la photolyse directe du fenuron, elle est observée lors de l'étude de la dégradation des phénylurée halogéné (monuron et diuron). En effet, deux façons de dé-halogénéation sont possibles, la dé-halogénéation par oxydation (substitution du chlore par un hydroxyle) [3], [4] et la dé-halogénéation par réduction (substitution du chlore par un hydrogène). Il a été rapporté que cette dernière est favorisée en présence du méthanol dans le milieu [2]. Selon Mazzochi et *al.* la réduction s'accompagne d'une oxydation du méthanol en formaldéhyde [5].

c- Hydroxylation

L'hydroxylation du cycle aromatique a été observée dans le cas de la photolyse de monuron. Il s'agit d'une voie d'oxydation minoritaire.

d- Isomérisation

Une autre voie de dégradation conduit à la production des isomères de sous-produits des phénylurées, cette voie de dégradation a été mise en évidence en milieu aqueux à partir de l'étude de la dégradation du fenuron [6]. Plusieurs travaux ont examiné la dégradation du fenuron par photolyse directe sous irradiation monochromatique à 254 nm, Aguer et *al.* ont montré que l'irradiation à 254 nm d'une solution aqueuse à pH libre produit deux photoproduits, dont la formation n'était pas influencée par la présence de l'oxygène. Ces deux produits ont été identifiés comme, 4 et 2-amino-N, Ndimethylbenzamide, leur mase $m/z = 164$ [6].

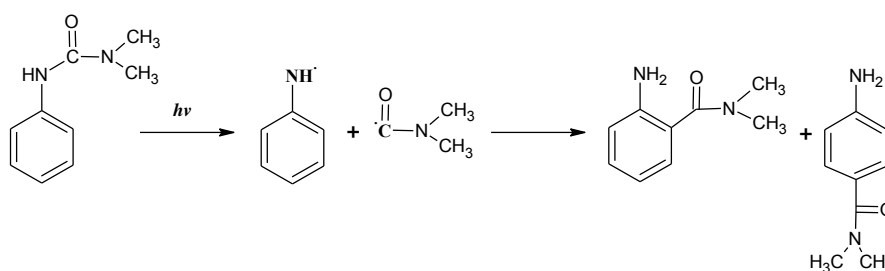


Figure IV.4 : Mécanisme de formation de composés 4-et 2-amino-N, Ndimethylbenzamide sous irradiation à 254 nm.

IV.4.2. Mécanisme de dégradation par le procédé Photo-Fenton-like à 365 nm

Plusieurs travaux ont examiné le mécanisme de dégradation du fenuron par les radicaux hydroxyle et par les radicaux carbonate [7], [8]. Les analyses chromatographiques de nos échantillons prélevés pendant l'irradiation ont montré la formation et la disparition progressive de nombreux produits de dégradation du fenuron. La dégradation du fenuron en présence de l'oxalate produit plusieurs intermédiaires organiques.

Durant notre travail, il s'est révélé que la dégradation du fenuron par ce système basé sur l'utilisation de l'oxyde de fer naturel, l'oxalate et les irradiations UV mènent à la formation de huit photoproduits aromatiques, les pics correspondants à ces produits sont présentés sur le chromatogramme UPLC illustré sur la figure IV.5.

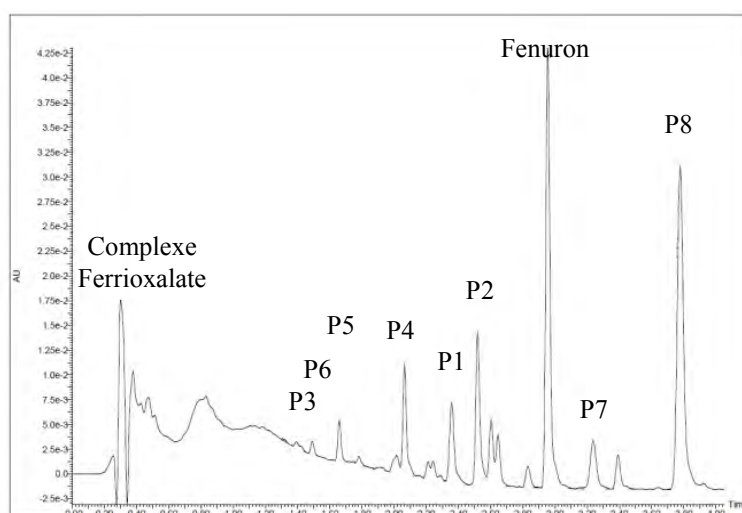


Figure IV.5 : Chromatogramme UPLC obtenu après 4h d'irradiation d'une solution 10^{-4} M de fenuron en présence de l'oxalate 10^{-3} M et l'oxyde de fer naturel 0.1 g L^{-1} . Longueur d'onde de détection 238 nm.

La liste des intermédiaires organiques observées lors de l'obtention des résultats des analyses UPLC-MS et l'interprétation des spectres de masse est présentée dans le tableau IV.1. La dégradation du fenuron par notre système mène aussi à la production de plusieurs acides carboxyliques de courte chaîne de carbone comme derniers produits de dégradation avant la minéralisation totale et des ions d'ammonium. Les acides carboxyliques tels que l'acide oxalique, l'acide formique et l'acide acétique et l'ion ammonium ont été identifiés par la technique de chromatographie ionique. Les acides carboxyliques sont fréquemment identifiés

comme des produits intermédiaires lors de la dégradation oxydative des polluants organiques par le processus photo-Fenton [9], [10], [11], [12].

La quantification de ces produits de dégradation montre que le produit P8 est le photoproduit le plus majoritaire. Le tableau IV.1 regroupe les photoproduits observés lors de l'étude de la dégradation du fenuron par le système photo-Fenton-like en utilisant l'oxyde de fer naturel comme source de fer. En revanche, d'autres produits de courte chaîne de carbone ont été détectés par chromatographie ionique tel que les acides carboxyliques et les ions inorganiques. L'analyse des solutions obtenues après 360 minutes de traitement montre la présence de l'oxalate. La mise en évidence de l'origine de cette faible concentration détectée après la fin de traitement est nécessaire car cette petite quantité d'oxalate peut présenter un reste de la quantité de l'oxalate initialement mise dans le milieu réactionnel comme elle peut être un produit de dégradation du fenuron. La quantification de l'oxalate issue uniquement de la dégradation du fenuron permettra de mettre en évidence cette question.

Pour faire la distinction entre la quantité restante de l'acide oxalique ajouté initialement au milieu réactionnel et celle qui résulte de la dégradation du fenuron, nous avons étudié la photolyse du complexe oxyde de fer-oxalate à 365 nm en absence du fenuron dans les mêmes conditions expérimentales. La concentration de l'acide oxalique obtenue à la fin de cette expérience a été comparée à la concentration obtenue lors de la dégradation du fenuron par notre système. La différence de la concentration entre ces deux expériences présente la quantité de l'oxalate produite lors de la dégradation du fenuron par le système photo-Fenton-like.

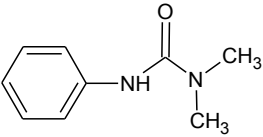
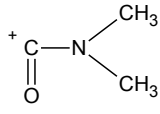
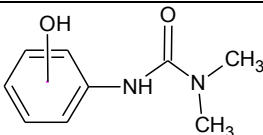
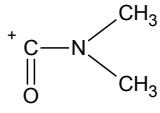
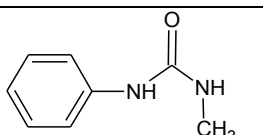
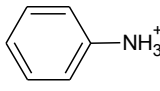
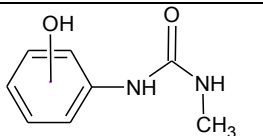
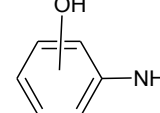
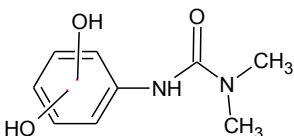
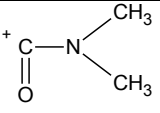
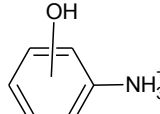
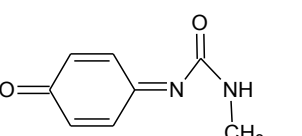
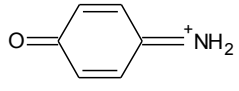
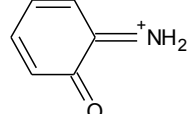
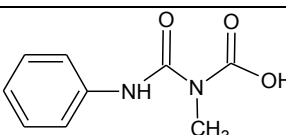
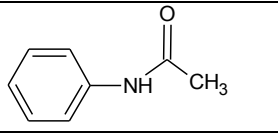
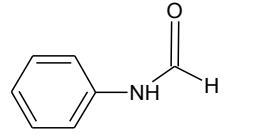
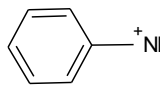
Photoproduit	Produit	Tr (min)	Masse du pic	Fragmentation obtenue	Masse du Fragment
	Fenuron	2.937	165.0669 ESI ⁺		72.04
	P1	2.33	181.0975 ESI ⁺		72.04
	P2	2.56	151.0868 ESI ⁺		94.07
	P3	1.47	167.0822 ESI ⁺		110.06
	P4	1.95	197.0921 ESI ⁺		72.04
					110.06
	P5	1.63	165.0669 ESI ⁻		108.05
					108.05
	P6	1.53	195.0770 ESI ⁺	Pas de fragment observé	-
	P7	3.17	134.0242 ESI ⁻	Pas de fragment observé	-
	P8	3.72	120.0457 ESI ⁻		92.05

Tableau IV.1 : Liste des photoproduits détectés par UPLC-MS haute résolution, temps de rétention, la masse du pic, fragment observé et la masse du fragment.

La figure IV.6 dans sa partie (a) montre la cinétique de disparition de l'oxalate par photolyse du complexe Fer-oxalate en absence du fenuron.

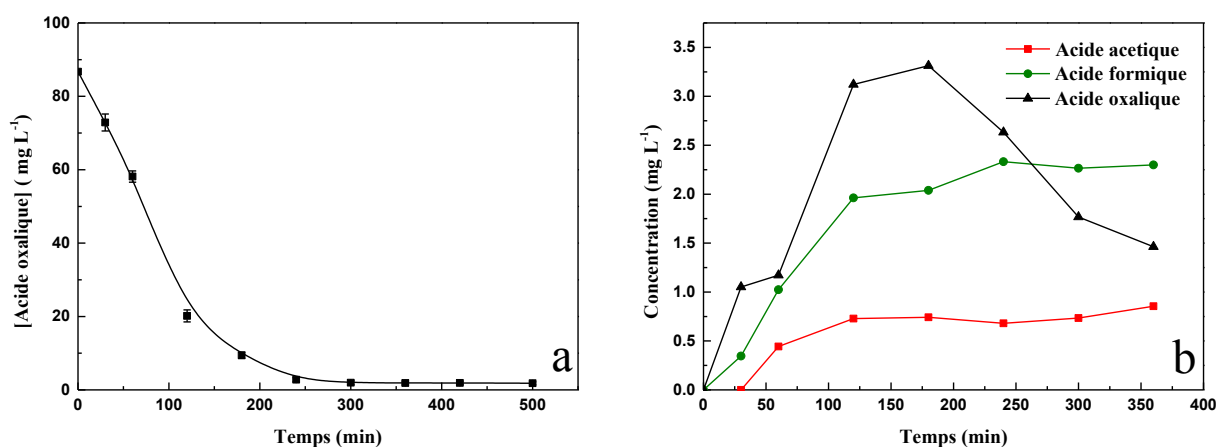


Figure IV.6.a) Évolution de la concentration de l'oxalate sous irradiation en absence du fenuron, b) Évolution de la concentration des acides carboxyliques produits lors de la dégradation du fenuron 10⁻⁴ M par le procédé de photo-Fenton-like.

Durant notre étude, nous avons quantifié les acides carboxyliques observés lors de l'oxydation du fenuron. La figure IV.6.a montre la cinétique de dégradation de l'oxalate pendant la photolyse du complexe en fonction du temps d'irradiation en absence du fenuron, cette expérience nous a permis de quantifier le reste de l'oxalate ajoutée initialement au milieu réactionnel, il est clair que la perte de l'oxalate est causée par la photolyse du complexe sous irradiation UV, cela explique l'augmentation du pH observée durant nos expériences d'irradiation. Cependant, la Figure IV.6 dans sa partie (b) montre les cinétiques de formation des photoproduits de courte chaîne de carbone (les acides carboxyliques). L'acide acétique peut être un produit d'oxydation de l'oxalate et non seulement le produit final de l'oxydation du fenuron par le système photo-Fenton-like.

Comme le montre la figure IV.6.b, l'acide acétique et l'acide formique atteignent après 6 heures d'irradiation une concentration maximale de 0.85 et 2.3 mg L⁻¹ respectivement, d'autre part la formation de l'acide oxalique est caractérisée par deux phases distinctes, une phase de croissance pendant laquelle, l'acide atteint une concentration maximale de 3.3 mg L⁻¹ à 180 minutes suivie par une phase de diminution de sa concentration pour atteindre 1.7 mg L⁻¹ après 360 minutes d'irradiation. Ces acides se dégradent alors lentement à cause de leur faible réactivité avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ [13].

La minéralisation du fénuron implique sa conversion en dioxyde de carbone mais aussi en ions minéraux provenant de ses atomes d'azote. La libération des ions NO_3^- ou NH_4^+ par la dénitrification du fénuron pendant le traitement oxydatif a été mise en évidence par chromatographie ionique. La figure IV.7 présente les résultats de l'analyse des ions ammonium produits lors de la dégradation du fénuron par le système photo-Fenton-like en utilisant l'oxyde de fer naturel comme source de Fe(III). Toutefois aucune détection des ions nitrates n'a été notée durant cette étude. La figure IV.7 montre que la concentration des ions NH_4^+ augmente significativement avec le temps pour atteindre 0.27 mg L^{-1} après 360 minutes. La concentration de l'azote libéré sous forme d'ammonium atteint 9.7 % de sa valeur stœchiométrique dans la solution initiale (2.8 mg L^{-1}) après 360 minutes d'irradiation. La totalité de l'azote qui se trouve sous forme d'ions ammonium sera lentement oxydée en nitrate [14].

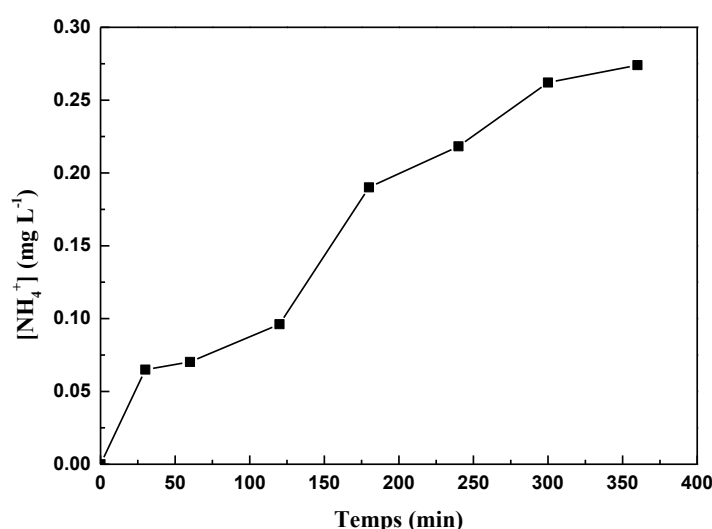


Figure IV.7 : Évolution de la concentration des ions ammonium produits lors de la dégradation du fénuron 10^{-4} M par le procédé de photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle.

Plusieurs travaux ont examiné la dégradation du diuron par le procédé photo-Fenton [15], [16], [17]. Ils ont montré que les cinétiques de dégradation suivent la loi cinétique du premier ordre et que la vitesse de minéralisation du carbone est plus rapide au début du traitement et qu'elle est lente à la fin. Ils ont montré également que la libération des ions chlorures se fait d'une manière rapide et atteint le taux de conversion de 100%. Cependant ces recherches ont montré aussi que 75% de l'azote initiale est détecté comme ammonium ou nitrates après 200 minutes d'irradiation. Nos résultats sont en accord avec la totalité de ces travaux. Cependant,

nous n'avons noté que 9.7 % de l'azote initial du fenuron qui a été transformé en ion ammonium après 360 minutes, cette non conservation de masse pourrait être attribuée à la libération d'autres molécules azotées que nous n'avons pas pu détecter mais qui ont été détectés dans d'autres études telle que les ions NO_2^- et/ou l'azote gazeux (N_2) [18]. Nous avons noté également que la minéralisation du carbone organique se fait en deux phases ; une première phase rapide et une deuxième très lente due à la formation de produits de dégradation résistant aux radicaux hydroxyle. Oturan et *al.* ont montré lors de l'étude de la dégradation de l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) [19], p-nitrophénol [20] et du pentachlorophenol [21] par le procédé électro-Fenton que cette diminution de la vitesse de minéralisation est due à la transformation des produits aromatiques en produits aliphatiques par la réaction de l'ouverture du cycle. La libération des ions chlorures sera mise en évidence par la suite lors de l'étude de la dégradation du monuron et du diuron.

L'identification de tous les produits de dégradation nous a permis de proposer le mécanisme de dégradation présenté sur la figure IV.8.

Les acides carboxyliques sont plus résistants à la destruction par les $\bullet\text{OH}$ [13] ; ils représentent 63 % de la concentration du carbone organique totale résiduel après le traitement. Cependant, les autres photoproduits aromatiques représentent 37 % du carbone organique totale résiduel, le pic spectrométrique de masse du photoproduit majeur montre un $m/z = 120.0457$.

Mazellier et *al.* ont étudié la dégradation du fenuron par les radicaux hydroxyle et les radicaux carbonate, les mêmes produits P1 en position ortho et para et P2 (tableau IV.1) ont été identifiés durant ces études. Cependant, le Produit P6 a été détecté uniquement lors de la dégradation par les radicaux carbonates ce qui n'est pas le cas pour notre travail [7], de plus Brahmia et *al.* ont mis en évidence la formation du produit P1 [8].

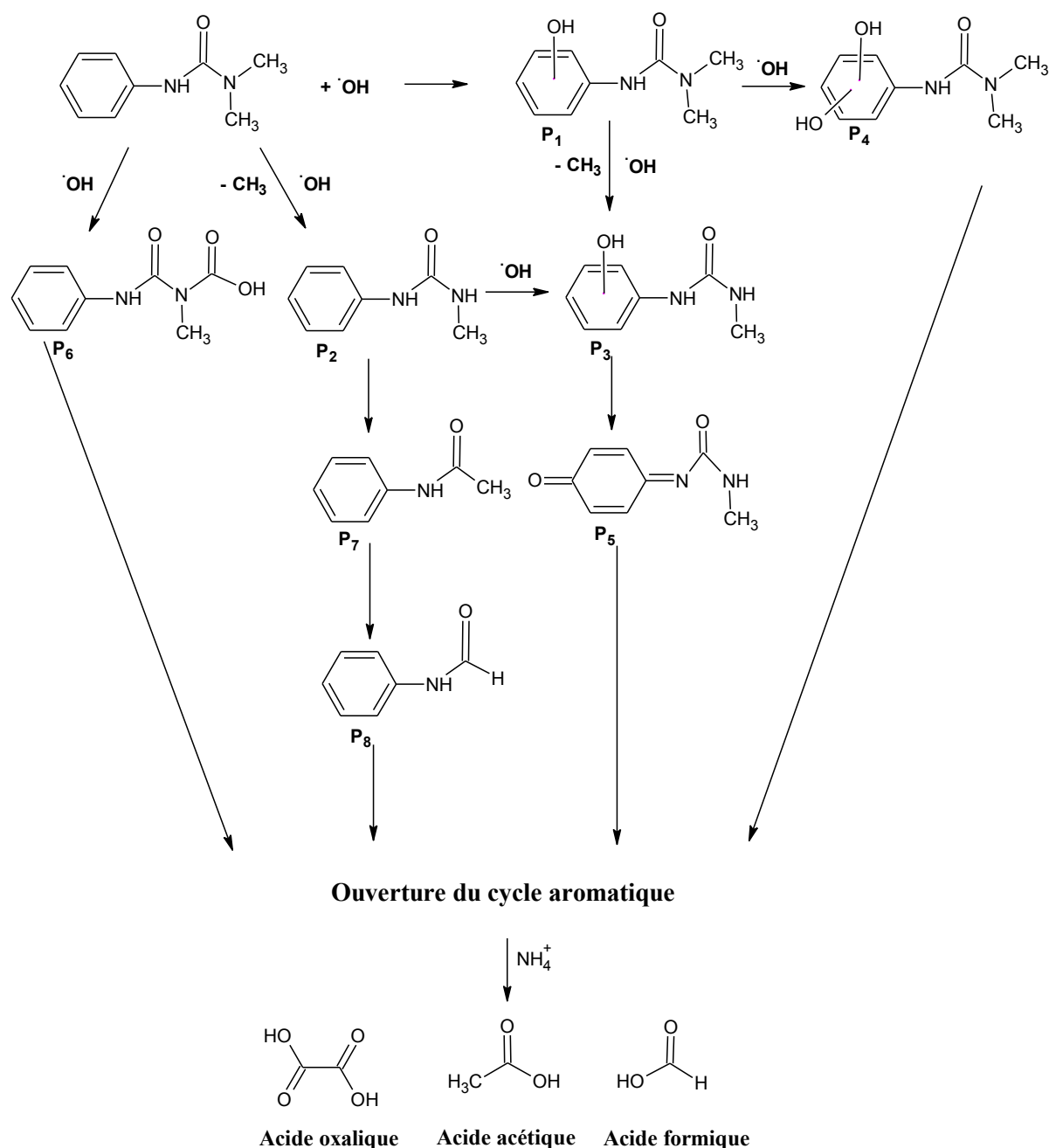


Figure IV.8 : Mécanisme de dégradation du fenuron par les radicaux hydroxyle issus du système Photo-Fenton-Like.

La figure IV.8 schématise le mécanisme de dégradation du fenuron par les radicaux hydroxyle issues de notre processus photochimique, le schéma montre que plusieurs types de réactions ont été impliqués lors de la dégradation oxydative du fenuron, on note : (i) L'hydroxylation du cycle aromatique, ce chemin mène à la formation des produits P1 et P4. Ces deux molécules sont des produits d'hydroxylation habituellement observés pendant la dégradation oxydative du fenuron [7], [8]. (ii) La déméthylation, l'identification des produits P2 et P3

confirme la perte du fenuron et du produit P1 d'un groupement méthyl. Cependant, le sous-produit P5 peut se former seulement à partir de P3.

Le sous-produit P6 peut être un produit pour lequel un groupement méthyl a été oxydé en groupement carboxylique, ce même produit (P6) a été observé par Mazellier et *al.* lors de l'étude menée sur la dégradation du fenuron par les radicaux carbonate mais il n'a pas été observé lors de l'étude de la dégradation du fenuron par les radicaux hydroxyle. Dans la littérature aucun travail n'a révélé la formation de ce produit lors de la dégradation du fenuron par les radicaux hydroxyle, il pourrait être formé par l'oxydation de la terminaison urée de chaîne N-(CH₃)₂ suivi par l'oxydation par O₂. Après un réarrangement P6 est obtenu. La figure IV.9 montre le schéma du mécanisme de formation du produit P6.

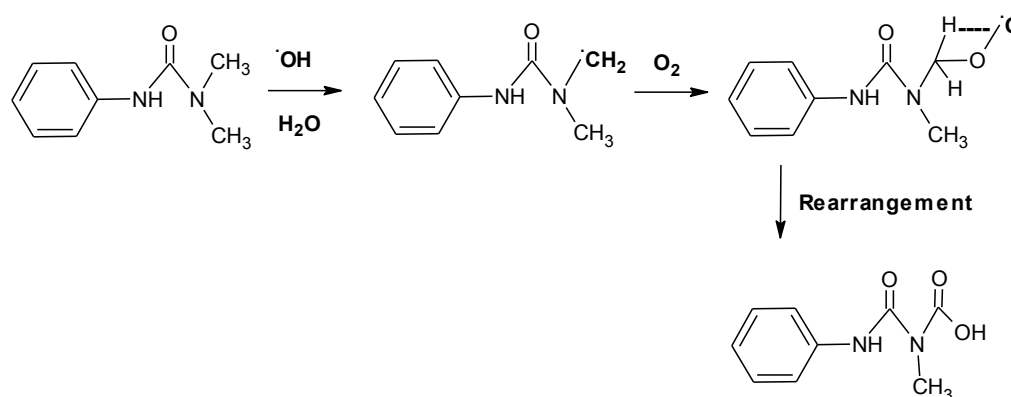


Figure IV.9 : Mécanisme de formation du sous-produit P6.

Les derniers produits détectés avant la réaction de l'ouverture du cycle aromatique sont les sous-produits P7 et P8. (iii) La réaction de l'ouverture du cycle aromatique : l'identification de plusieurs acides carboxyliques de courte chaîne de carbone confirme que l'addition direct des radicaux hydroxyle sur le cycle aromatique mène à son ouverture et à la production des acides carboxyliques suivants ; acide oxalique, acide acétique et acide formique.

Les cinétiques de formation des photoproduits sont présentées par la figure IV.10, cette figure montre que P8 présente le produit majoritaire de la dégradation du fenuron par le procédé photo-Fenton-like et que la cinétique implique deux phases ; une augmentation rapide entre 120 et 240 minutes suivie d'une diminution lente de la concentration après 300 minutes d'irradiation. La surface relative est calculée par le logiciel par rapport à la somme des aires de tous les produits détectés.

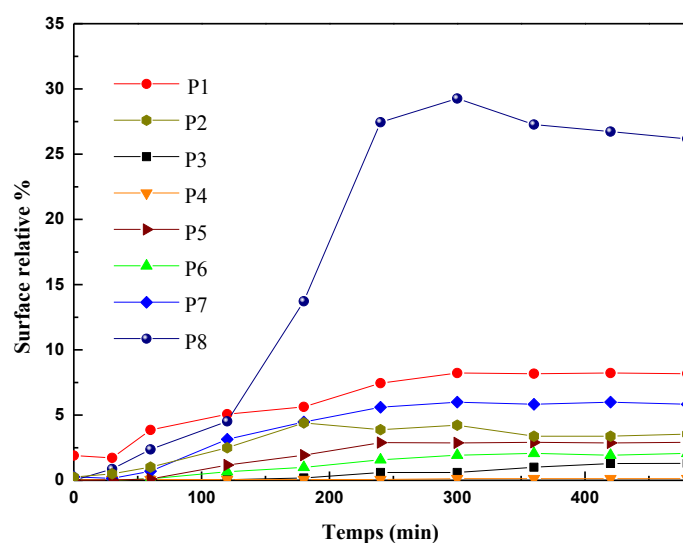


Figure IV.10: Cinétiques de formation des produits de dégradation du fenuron 10^{-4} M durant le traitement par le système photo-Fenton-like en présence de l'hématite naturelle à 0.1 g L^{-1} et de l'acide oxalique à 10^{-3} M.

IV.5. Mécanisme de dégradation des phénylurées substitués

Plusieurs études précédentes ont examiné les mécanismes de dégradation des herbicides phénylurées substitués par les procédés d'oxydation avancée générant les radicaux hydroxyle [22], [23], [24], [25]. Notre étude du mécanisme de dégradation est en accord avec ces travaux, ils ont tous montré les mêmes types de réactions qui interviennent lors de la dégradation des phénylurées, il s'agit des modes d'attaques des radicaux hydroxyle. Cependant la dégradation d'une molécule substituée par des atomes halogènes subit un chemin supplémentaire appelé la des-halogénations, cette étape intervient au début du processus, les atomes des halogènes sont très souvent substitués par des radicaux hydroxyle.

Le dosage des ions chlorures a permis de suivre l'évolution de la concentration de ces ions pendant l'irradiation, la figure IV.11 montre les cinétiques de libération des ions chlorures dans les deux solutions de monuron et de diuron à une concentration de 10^{-4} M, les cinétiques semblent être du premier ordre puis elles se stabilisent à partir de 180 minutes d'irradiation. La figure montre que la concentration de ces ions est presque deux fois plus supérieure dans la solution de diuron que dans la solution du monuron, ceci est en accord avec le coefficient

stœchiométrique des ions chlorures dans chaque molécule, après 360 minutes d'irradiation 5.1 mg L⁻¹ des ions chlorures sont présents dans la solution du diuron et 2.7 mg L⁻¹ sont présents dans la solution du monuron.

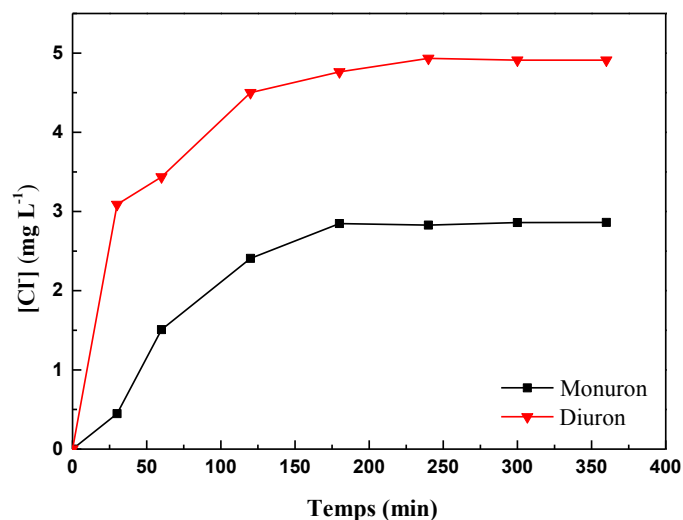


Figure IV.11 : Cinétiques des ions chlorures pendant la dégradation du monuron et du diuron 10⁻⁴ M par le système Photo-Fenton-Like, [hématite naturelle]₀=0.1 g L⁻¹ [acide oxalique]₀=10⁻³ M.

Les concentrations des ions chlorures issues de la dégradation du monuron et du diuron par le photo-Fenton-like en utilisant l'oxalate et l'oxyde de fer naturel sont proches des valeurs théoriques dans le bilan des ions chlorures dans chaque molécule,

Les valeurs théoriques de la concentration des ions chlorures qui doivent se retrouver en solution si la des-halogénéation était complète pour une concentration initiale de 10⁻⁴ M de chaque herbicide sont respectivement égales à 3.55 mg L⁻¹ et 7.1 mg L⁻¹ pour le monuron et le diuron. Le taux de dé-halogénéation de ces molécules après 180 minutes de traitement sous irradiation UV est estimé à 76% pour la solution du Monuron et 71% pour la solution du diuron.

IV.6. Conclusion

L'étude du mécanisme de dégradation du fenuron par le système photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle conduit à la formation de huit photoproduits aromatiques, le produit P8 est le photoproduit le plus majoritaire. Notre étude a permis également la détection du produit (P6) qui a été observé par Mazellier et *al.* lors de l'étude menée sur la dégradation du fenuron par les radicaux carbonate et qui n'a pas été observé auparavant comme produit de dégradation du fenuron par les radicaux hydroxyle.

La détection de plusieurs acides carboxyliques de courte chaîne de carbone confirme que l'addition direct des radicaux hydroxyle sur le cycle aromatique mène à son ouverture et à la production des acides carboxyliques suivants ; acide oxalique, acide acétique et acide formique. L'acide acétique peut être un produit d'oxydation de l'oxalate et non seulement le produit final de l'oxydation du fenuron par le système photo-Fenton-like.

Le fenuron, le monuron et le diuron possèdent deux atomes d'azote qui peuvent donner deux atomes NH_4^+ ou NO_3^- . Les analyses en chromatographie ionique ne montrent aucune apparition des ions nitrates pendant le traitement photochimique de ces solutions par le système photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle. En revanche, la même concentration d'ions ammonium a été détectée lors de l'étude de la dégradation de ces trois molécules par le système photo-Fenton-like en utilisant l'oxyde de fer naturel comme source de fer.

Il est très connu aujourd'hui que les procédés d'oxydation permettent de convertir la matière organique azoté en nitrate et/ou ammonium et en dioxyde de carbone. La détection des ions ammonium peut être expliquée par le fait que les ions nitrates sont les produits de l'oxydation des ions ammonium et que cette oxydation nécessite probablement un temps de traitement plus important [14].

Références

- [1] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal Today*, 53 (1999) 51-59.
- [2] J. Jirkovsky, V. Faure, P. Boule, Photolysis of diuron, *Pestic Sci*, 50 (1997) 42-52.
- [3] F.S. Tanaka, B.L. Hoffer, R.G. Wien, Photolysis of 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1, 1-Dimethylurea (Diuron) in Dilute Aqueous-Solution, *Toxicol Environ Chem*, 11 (1986) 261-269.
- [4] F.S. Tanaka, B.L. Hoffer, R.G. Wien, Photolysis of 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1-Methoxy-1-Methylurea (Linuron) in Dilute Aqueous-Solution, *Toxicol Environ Chem*, 11 (1986) 271-280.
- [5] Mazzochi P.H and Rao M.P. Photolysis of 3-(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea (monuron) and 3-phenyl-1,1-dimethylurea (fenuron). *J Agri Food Chem*, 1972, 20, 957-959.
- [6] J.P. Aguer, C. Richard, Transformation of fenuron induced by photochemical excitation of humic acids, *Pestic Sci*, 46 (1996) 151-155.
- [7] P. Mazellier, C. Busset, A. Delmont, J. De Laat, A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, *Water Res*, 41 (2007) 4585-4594.
- [8] O. Brahmia, A. Boulkamh, T. Sehili, J.P. Aguer, C. Richard, Kinetics of photocatalytic decomposition of Fenuron over TiO₂ in aqueous solution, *Int J Photoenergy*, 4 (2002) 84-89.
- [9] M.A. Oturan, M. Pimentel, N. Oturan, I. Sires, Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment, *Electrochim Acta*, 54 (2008) 173-182.
- [10] A.M. Wang, Y.Y. Li, A.L. Estrada, Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation, *Appl Catal B-Environ*, 102 (2011) 378-386.
- [11] D.X. Xiao, Y.G. Guo, X.Y. Lou, C.L. Fang, Z.H. Wang, J.S. Liu, Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction, *Chemosphere*, 103 (2014) 354-358.
- [12] V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, 55 (2004) 1235-1243.
- [13] W.R. Haag, C.C.D. Yao, Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking-Water Contaminants, *Environ Sci Technol*, 26 (1992) 1005-1013.
- [14] M.C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Université de Marne la Vallée, 2004.
- [15] S. Malato, J. Caceres, A.R. Fernandez-Alba, L. Piedra, M.D. Hernando, A. Aguera, J. Vial, Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity, *Environ Sci Technol*, 37 (2003) 2516-2524.

- [16] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcon, M.I. Maldonado, J. Caceres, W. Gernjak, Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, *Sol Energy*, 75 (2003) 329-336.
- [17] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A.R. Fernandez-Alba, A. Aguera, A. Rodriguez, Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, *Catal Today*, 76 (2002) 209-220.
- [18] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl Catal B-Environ*, 47 (2004) 189-201.
- [19] J.J. Aaron, M.A. Oturan, New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications, *Turk J Chem*, 25 (2001) 509-520.
- [20] M.A. Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D, *J Appl Electrochem*, 30 (2000) 475-482.
- [21] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin, Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent - Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J Electroanal Chem*, 507 (2001) 96-102.
- [22] J. Zeng, H. Yang, J. Deng, H. Liu, X. Yi, L. Yang, B. Yi Common characteristic assessments of transformation mechanism for substituted phenylurea herbicides by reactive oxygen species (ROs) during photocatalytic process, 273 (2015) 519-526.
- [23] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Perez-Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways, *J Hazard Mater*, 244 (2013) 370-379.
- [24] J. Fenoll, M. Martinez-Menchon, G. Navarro, N. Vela, S. Navarro, Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy, *Chemosphere*, 91 (2013) 571-578.
- [25] M.A. Oturan, M.C. Edelahi, N. Oturan, K. El Kacemi, J.J. Aaron, Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process, *Appl Catal B-Environ*, 97 (2010) 82-89.

CHAPITRE V

RÔLE DE L'OXYGÈNE DISSOUS DANS LE PROCESSUS PHOTOCHIMIQUE

Introduction

Durant cette étude, un oxyde de fer naturel constitué principalement de l'hématite a été utilisé comme matériau alternatif aux sels de fer. L'utilisation de cet oxyde de fer solide empêche la formation et la stagnation des boues de fer au fond des eaux traitées.

Plusieurs travaux ont étudié la dégradation des polluants organiques en solution aqueuse par le procédé Photo-Fenton-like en solution homogène et hétérogène [1], [2], [3], [4]. Le couplage de ce procédé sous irradiation solaire avec la technique de nano-filtration a été également testé [5], mais jusqu'aujourd'hui, le mécanisme photochimique et le rôle de l'oxygène dissous dans la réalisation de ce processus photochimique et notamment l'effet de sa concentration dans le milieu sur l'efficacité du traitement et sur la production des radicaux hydroxyle sont très peu étudiés.

Durant cette partie de travail, nous nous sommes plus précisément focalisés sur le rôle de cette espèce dans le mécanisme photochimique du système photo-Fenton-like en gardant l'avantage d'utiliser l'oxyde de fer naturel comme source de Fer(III). Cette partie de thèse se penche sur une question très peu étudiée et pourtant très importante.

Il est connu aujourd'hui, que l'oxygène dissous joue un rôle très important en photocatalyse hétérogène [6], [7], [8]. Santos-juanes *et al.* ont décrit le rôle de cette espèce dans le procédé photo-Fenton [9]. Dans cette partie de travail, la contribution d'oxygène dissous (OD) dans la dégradation du fenuron (10^{-4} M) et à la minéralisation des sous-produits de dégradation en solution aqueuse et sous irradiation UV a été élucidée dans le système photo-Fenton-like en utilisant l'oxyde de fer naturel comme source solide de fer. L'étude de l'optimisation des conditions expérimentales tel que le pH, la température, les concentrations initiales de l'oxyde de fer naturel et l'acide oxalique a été discutée dans le chapitre III. L'évolution de la concentration de l'oxygène dissous pendant la réaction de dégradation a été examinée. Le photoréacteur utilisé et le dispositif expérimental sont présentés au chapitre II.

V.1. Mise en évidence des besoins du système en oxygène

Afin de mettre en évidence le besoin du système photo-Fenton-like en oxygène, la variation de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu aéré (réacteur ouvert) a été suivie pendant l'irradiation d'une solution contenant 10^{-4} M de fenuron, 10^{-3} M d'oxalate et 0.1 g L^{-1}

d'hématite naturelle. Le pH initial de la solution est égal à 3, la réaction s'est déroulée sous les conditions optimales déterminées précédemment dans le chapitre III.

L'évolution de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel est représentée sur la figure V.1, les cinétiques de disparition du fénuron et de la consommation de l'oxygène dissous témoignent de la bonne répétabilité des résultats. On distingue d'après cette figure que la concentration de l'OD subit 4 phases. Les résultats obtenus montrent que la concentration de l'OD a brusquement diminuée pendant les premières 90 minutes de la réaction, cette concentration s'est stabilisée par la suite au voisinage du zéro entre 90 et 150 minutes. Après 150 minutes d'irradiation, la concentration de l'OD dans le milieu a de nouveau augmenté et atteint sa valeur initiale (8 mg L^{-1}) pour se stabiliser à la fin.

Ces résultats montrent que l'oxygène dissous a été complètement consommé pendant les premières 90 minutes d'irradiation. D'après la figure V.1, nous avons constaté que la vitesse de dégradation du fénuron diminue simultanément avec la période de disparition de l'oxygène dissous dans le milieu, ce résultat témoigne de l'importance de cette espèce en photodégradation par ce procédé.

La stabilisation de la concentration de l'oxygène dissous au voisinage du zéro entre 90 et 150 minutes signifie que la vitesse de la consommation de l'oxygène dissous par la réaction est plus rapide que la vitesse de l'aération de la solution par agitation magnétique (transfert du gaz vers le liquide), la réaction continue de consommer l'oxygène à ce stade.

Une fois que la dégradation totale du fénuron est atteinte, la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu a tendance à augmenter et à se stabiliser après 300 minutes au voisinage de sa concentration initiale. Cette tendance montre que l'ensemble des réactions du système Photo-Fenton-like exigent la présence de l'oxygène dissous dans le milieu pour la dégradation des polluants organiques en solution aqueuse et que le processus peut être limité par le transfert de l'oxygène durant la période entre 90 et 150 minutes. L'augmentation de la concentration d'oxygène dissous observée après 150 minutes d'irradiation pourrait signifier d'une part la fin de la réaction photochimique et d'autre part que la réaction nécessite moins d'oxygène à ce stade. Santos-juanes et *al.* ont expliqué l'augmentation de la concentration de l'oxygène dissous lors de l'étude de la dégradation du paracétamol durant le procédé photo-Fenton par la production de l'oxygène via la réaction de Fe(III) et $\text{O}_2^{\cdot-}$, ils supposent qu'après

la disparition totale du paracétamol, l'oxygène dissous augmente en raison du manque de toute matière organique avec laquelle il peut réagir [9].

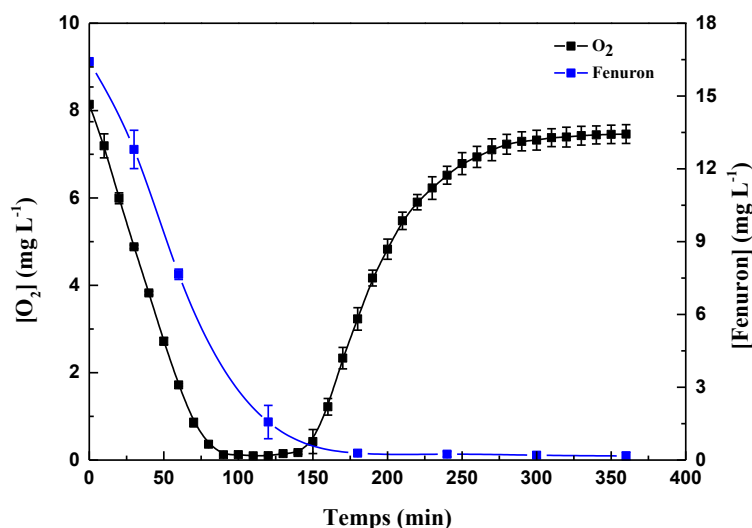


Figure V.1 : Cinétiques de disparition du fenuron (■) et de consommation de l'oxygène dissous (■) dans le milieu aéré par agitation, pH=3, $[\text{Fenuron}]_0=10^{-4}\text{M}$, $[\text{Oxalate}]_0=10^{-3}\text{M}$, $[\text{Hématite naturelle}]_0=0.1\text{ g L}^{-1}$.

Grace à ces résultats très importants nous n'avons actuellement aucun doute que l'oxygène dissous est une espèce clés consommée par le système photo-Fenton-like et que l'absence de cette espèce pourrait éventuellement limiter la réaction photochimique. Afin de mettre en évidence ce point, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu sur l'efficacité du processus photochimique.

V.2. Effet de la concentration de l'oxygène dissous sur l'efficacité du processus

L'importance de la présence de l'oxygène dissous en quantité suffisante pour que le procédé appelé photo-Fenton-like puisse avoir lieu sans aucune inhibition ou limitation a été examinée au cours de ce chapitre. Dans un premier temps, nous avons testé l'efficacité de la dégradation du fenuron en solution aqueuse sous les conditions opératoires optimisées dans le chapitre III et dans des conditions d'oxygénation différentes. L'étude a été réalisée dans un système aéré (l'aération dans ce cas est assurée par agitation magnétique), dans un système fortement aéré (barbotage de l'air comprimé à un débit de 200 ml min^{-1}), dans un système oxygéné (barbotage de l'oxygène pur à un débit de 200 ml min^{-1}) et finalement dans un système

désoxygéné (barbotage de l'azote à un débit de 200 ml min^{-1}). Le barbotage des gaz est fait avant et pendant toute la durée de l'irradiation.

Le rendement d'épuration des systèmes étudiés est évalué à partir de la mesure de plusieurs paramètres comme la concentration du fénuron, la teneur en carbone organique totale COT et la demande chimique en oxygène DCO.

Les cinétiques de disparition du fénuron dans les quatre systèmes sont présentées sur la figure V.2, cette figure montre qu'en présence d'oxygène dissous (système aéré, système oxygéné et système avec aération forcée), ces cinétiques possèdent une allure de premier ordre mais avec des vitesses de dégradation différentes, tant dis qu'en absence de l'OD (injection de l'azote), on observe une cinétique de dégradation très significativement diminuée. La figure V.2 montre ainsi que la vitesse de dégradation du fénuron augmente avec l'augmentation de la concentration de l'OD dans le milieu, une disparition totale du fénuron est atteinte après 120 minutes d'irradiation dans le système alimenté en oxygène pur, en 150 minutes dans le système où l'aération est forcée par l'injection de l'air comprimé et finalement en 180 minutes dans le système aéré par agitation. En revanche, une légère dégradation de 22 % du fénuron est notée après 360 minutes d'irradiation dans le système désoxygéné. Les constantes apparentes de premier ordre de chaque système sont données dans le tableau V.1.

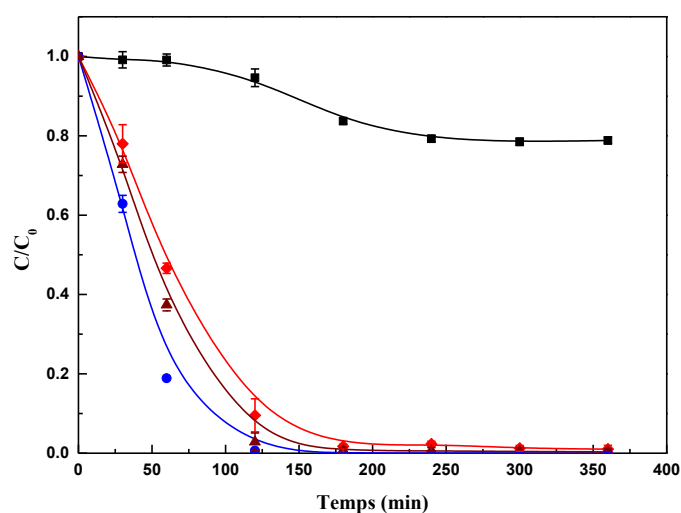


Figure V.2 : Évolution de la concentration du fénuron dans le système photo-Fenton-like sous irradiation à 365 nm dans les quatre systèmes ; (■) système désoxygéné, (●) système oxygéné, (◆) système aéré et (▲) Système avec aération forcée.

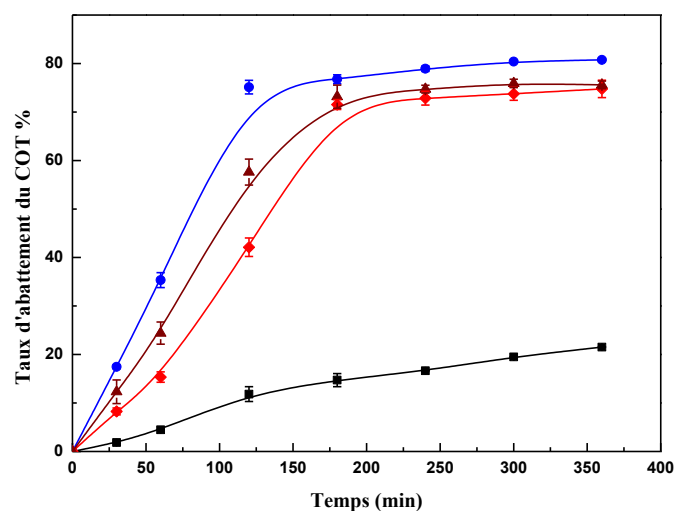
Système	k_{app} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
Oxygénation	$4.682 \cdot 10^{-2}$	0.99	15
Aération forcée	$3.026 \cdot 10^{-2}$	0.98	23
Aération	$2.332 \cdot 10^{-2}$	0.99	30
Désoxygénation	$8.500 \cdot 10^{-4}$	0.99	834

Tableau V.1 : Constante de vitesse, coefficient de corrélation, et temps de demi-vie associés à la disparition du fénuron dans les quatre systèmes.

Les résultats obtenus dans les quatre systèmes témoignent que la disparition du fénuron est fonction de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu, la réaction pourrait être limitée par le phénomène de transfert de l'oxygène dans la solution en milieu aéré, l'augmentation de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu a montré une amélioration significative de la vitesse de la dégradation et de l'efficacité du traitement de l'eau dopée par le fénuron. Dans le cas du système aéré, une hausse de la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu est observée après la disparition totale du fénuron. Le transfert de l'oxygène semble donc un facteur limitant dans les conditions de l'aération atmosphérique (aération par agitation). Cette hypothèse est confirmée par les expériences réalisées en solution saturée en oxygène dissous. En absence de l'oxygène dissous (système désoxygéné), la réaction de dégradation était très limitée avec un taux de dégradation du fénuron très faible. L'oxygène dissous semble être une espèce qui peut fortement influencer l'efficacité du système photo-Fenton-like utilisant l'oxyde de fer naturel sous irradiation à 365 nm.

V.3. Évolution du carbone organique totale et de la demande chimique en oxygène

Dans le secteur du traitement des eaux, le rendement d'épuration des effluents est évalué à partir de la mesure de plusieurs paramètres tels que le COT et la DCO. La figure V.3 montre l'effet de la concentration de l'OD dans le milieu sur le taux de minéralisation de la solution fénuron-oxalate pour les quatre systèmes.



N2
O2

Figure V.3 : Évolution du taux d'abattement du COT par le procédé photo-Fenton-like sous irradiation à 365 nm dans quatre systèmes différents (■) Système désoxygéné (●) Système oxygéné, (◆) Système aéré et (▲) Système avec aération forcée. $[\text{TOC}]_0 = 34 \text{ mg L}^{-1}$.

La figure V.3 montre l'évolution du taux d'abattement du COT par le procédé photo-Fenton-like sous irradiation à 365 nm dans quatre systèmes différents, le taux d'abattement du COT suit une cinétique de premier ordre en présence de l'oxygène avec des vitesses différentes. Cependant, en absence de l'oxygène, la cinétique est plutôt linéaire avec une faible vitesse de croissance. Si nous considérons 360 minutes de temps de réaction, nous pouvons conclure que le taux de minéralisation de nos solutions sous irradiation augmente avec l'augmentation de la teneur de ces solutions en oxygène. Une grande inhibition de la réaction a été notée en absence de l'oxygène (désoxygénation). Les résultats obtenus en présence de l'oxygène montrent la minéralisation de 80 % du COT de la solution fénuron-oxalate dans le système oxygéné, 75 % du COT dans le système aéré par agitation, 77% du COT dans le système où l'aération est forcée par le barbotage de l'air comprimé. Dans ces trois systèmes, on remarque également un ralentissement de la réduction du COT après 180 minutes probablement dû à la formation des sous-produits d'oxydation du fénuron peu réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyle. Cependant, une faible minéralisation de 22 % du TOC a été notée après 360 minutes d'irradiation pour le système désoxygéné.

Il est clair maintenant que la vitesse de dégradation du fénuron et le taux de minéralisation des molécules organiques durant le traitement par le procédé photo-Fenton-like sont plus

importants en présence de l'oxygène dissous. Il a été rapporté que l'oxygène dissous peut réagir avec les photoproduits organiques formés ce qui mène souvent à l'ouverture du cycle aromatique et que l'anion super oxyde $O_2^{\bullet-}$ possède un pouvoir d'oxydation très fort via sa forme acide HO_2^{\bullet} [10]. La figure V.4 rassemble les deux chromatogrammes obtenus après 360 minutes de traitement dans les deux systèmes aéré et oxygéné (longueur d'onde de détection 238 nm).

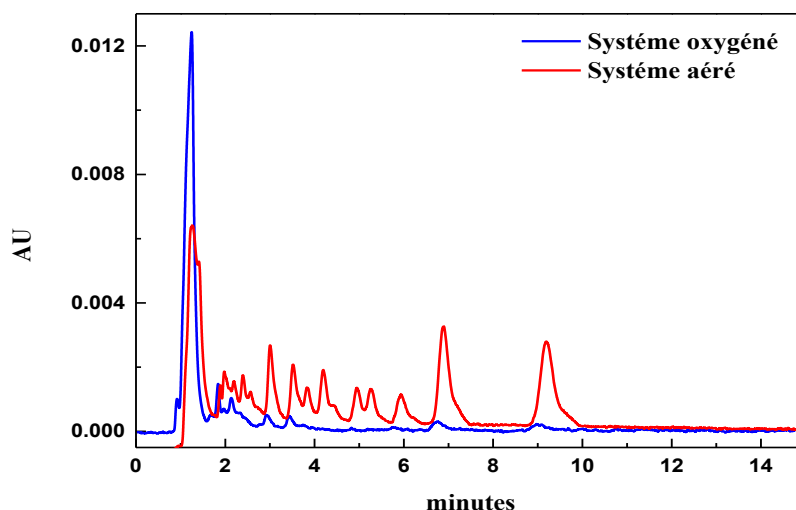


Figure V.4 : Chromatogrammes des échantillons rassemblés après 360 minutes de traitement dans les systèmes aéré et oxygéné. $\lambda_{\text{détection}} = 238 \text{ nm}$.

Le traitement oxydatif des herbicides phénylurés produit différents sous-produits, qui pourraient avoir une toxicité plus ou moins élevée par rapport à la molécule cible. L'objectif le plus important de ce chapitre est de montrer le rôle de l'oxygène sur l'efficacité du traitement et d'expliquer comment l'oxygénation du milieu pourrait augmenter le taux de minéralisation des solutions pendant le traitement par le système photo-Fenton-like, d'une autre manière comment augmenter le taux de réduction de la concentration du carbone organique totale par le traitement des solutions contenant ces herbicides phénylurés en CO_2 et en ions inorganiques. La figure V.4 montre clairement que le traitement photochimique par le système photo-Fenton-like dans un système aéré par une simple agitation produit plus de photoproduits et avec des concentrations plus importantes. Il est clair d'après cette figure qu'il y a moins de photoproduits après 6 heures de traitement dans le système oxygéné, le fenuron et ces produits de dégradation ont presque totalement disparus en présence de l'oxygène en quantité suffisante. Dans ces conditions d'oxygénation, seulement des traces des sous-

produits ont été détectés. En revanche, des concentrations plus importantes d'acides carboxyliques ont été détectées dans le milieu oxygéné, ce résultat pourrait être expliqué par le fait que ces acides carboxyliques à courte chaîne de carbone sont les derniers produits de dégradation avant la minéralisation totale de la solution. On pourrait conclure que la majorité des composés organiques ont été transformés en acides carboxyliques à courte chaîne de carbone et ceci explique la présence de ces acides à des concentrations plus importantes dans le milieu oxygéné. Ces acides carboxyliques seront transformés en CO_2 et H_2O à la fin de la réaction.

Ce résultat explique la légère différence de pH de ces trois solutions à la fin du traitement (figure V.5), le pH de la solution oxygéné était légèrement plus bas (pH= 6.22) que celui de la solution fortement aérée et le pH de cette dernière était légèrement plus bas (pH= 6.46) que celui de la solution aérée par agitation en raison des concentrations plus importantes de ces acides carboxyliques dans la solution oxygénée.

Contrairement aux systèmes contenant l'oxygène dissous, dans le système désoxygéné, et durant toutes les 360 minutes de la réaction on n'observe qu'une légère augmentation du pH, l'acidité de la solution passe de 3,09 à 3,9. Il semble que la photolyse du complexe fer-oxalate ne s'est pas produite dans ces conditions car le pH reste fortement acide après 360 minutes d'irradiation.

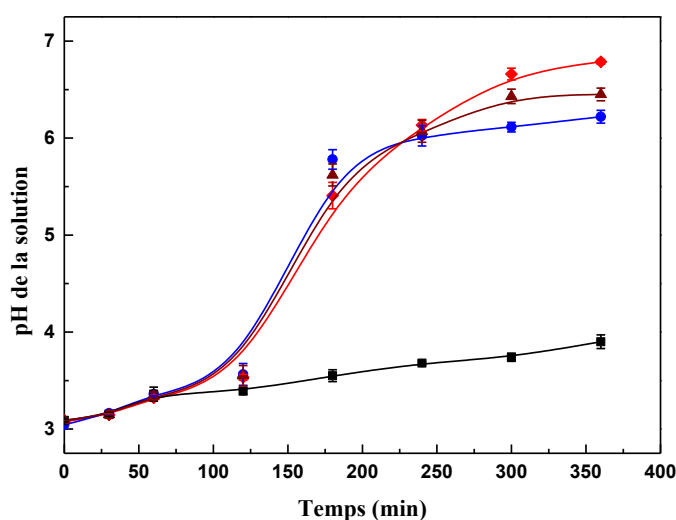


Figure V.5 : Évolution du pH de la solution mélange fenuron-oxalate (10^{-3} M- 10^{-4} M) sous irradiation monochromatique à 365 nm dans (■) Système désoxygéné (●) Système oxygéné, (◆) Système aéré et (▲) Système avec aération forcée.

La quantification de la DCO sous traitement photochimique dans les systèmes aéré et oxygéné indique un taux de réduction de la DCO de 66.95 % et 72.85 % respectivement en fin de la réaction (figure V.6), cette réduction correspond à une baisse de 42.08 mg O₂/L et de 45.79 mg O₂/L respectivement après 360 minutes. On remarque également que la réduction de DCO est ralentie après 180 minutes à cause de la formation des sous-produits d'oxydation du fénuron peu réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyle tels que les petits acides carboxyliques.

Le changement du degré d'oxydation observé durant les dernières 180 minutes d'irradiation pourrait être expliqué comme suit, il semble qu'en début de la réaction, le fénuron et une partie de ces produits de dégradation soient facilement oxydables et que l'autre partie soit peu réactive vis-à-vis des radicaux hydroxyle après 180 minutes d'irradiation.

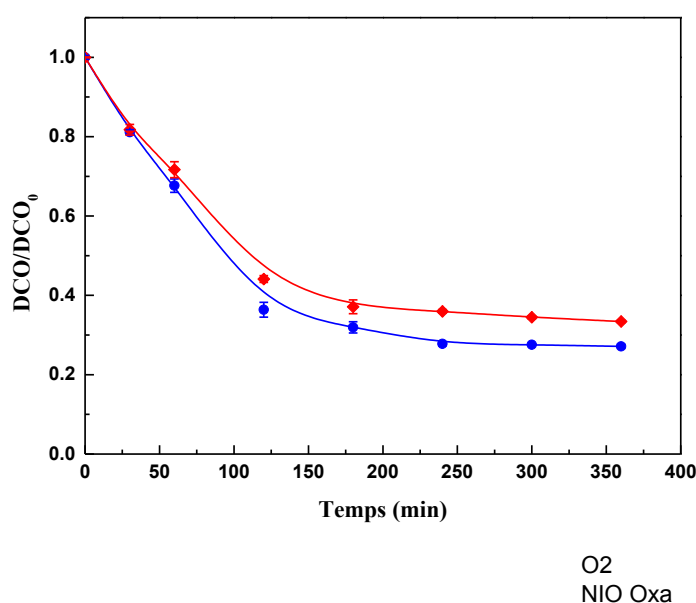


Figure V.6 : Évolution de la DCO durant le traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like dans ; (●) système oxygéné, (◆) système aéré. [DCO]₀ = 62.86 mg O₂/L.

A ce stade, Il est clair que l'oxygénation améliore les capacités d'oxydation et de minéralisation du système photo-Fenton-like, le système oxygéné semble être plus efficace que le système aéré par agitation, cette différence d'efficacité semble être due à l'apport de la solution en oxygène en quantité plus importante.

L'évolution de la DBO₅ durant l'irradiation dans le système oxygéné a été étudiée, la DBO₅ de la solution à traiter subit une diminution significative sous irradiation, cette valeur à

tendance de se stabiliser après 180 minutes de traitement, la DBO_5 diminue de 24 à $4,8 \text{ mgL}^{-1}$, soit une réduction de 80% de la DBO_5 de la solution de départ.

Le calcul du coefficient de biodégradabilité d'un effluent permet de définir sa biodégradabilité, ce facteur nous permet de relier les mesures de la DBO_5 et de la DCO au cours du traitement photochimique pour estimer le degré de la biodégradabilité d'un effluent, il peut être exprimé par le ratio DCO/DBO_5 .

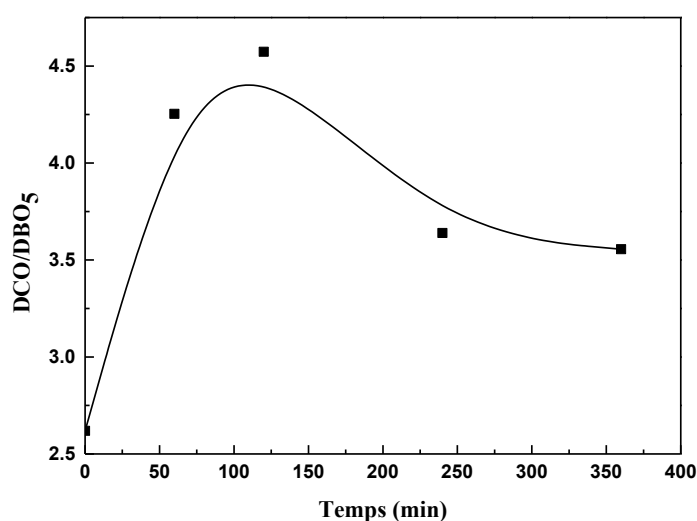


Figure V.7 : Évolution du ratio DCO/DBO_5 durant le traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like dans le système oxygéné. $[DBO_5]_0 = 24 \text{ mg L}^{-1}$, $[DCO]_0 = 62,86 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

La figure V.7 montre l'évolution du coefficient de biodégradabilité (DCO/DBO_5), cette figure montre que la valeur initiale de ce facteur est égale à 2.65, cette valeur correspond à un effluent peu biodégradable, lorsque ce ratio est compris entre 3 et 7 les eaux usées peuvent être difficilement biodégradables. La figure V.7 montre que le ratio subit une augmentation entre 0 et 120 minutes, cette augmentation pourrait correspondre à la formation des photoproduits moins biodégradables. Cette augmentation du ratio DCO/DBO_5 est suivie par une diminution entre 120 et 360 minutes, cette diminution de ratio DCO/DBO_5 pourrait correspondre à la dégradation des photoproduits moins biodégradables présents dans la solution irradiée.

Bien que la valeur du coefficient de biodégradabilité finale soit supérieure à sa valeur initiale, l'étude a montré la minéralisation de 80% du COT et la réduction de 72.85 % de la DCO initiale de la solution. Une éventuelle mesure de la toxicité pourrait mieux éclairer ce point.

Un autre facteur appelé "Average Oxidation State of Carbon" (AOSC) nous permet de relier les mesures du COT et de la DCO au cours du traitement photochimique pour estimer l'état d'oxydation moyen du carbone dans le mélange liquide [11], [12]. Ce facteur a été utilisé dans de nombreux travaux pour évaluer les performances des procédés d'oxydation avancée. En utilisant les concentrations molaires pour le COT et la DCO, il peut être calculé à partir de l'équation 43.

$$AOSC = 4 - 1,5 * \frac{DCO}{COT} \quad \text{Eq(43)}$$

AOSC permet d'avoir des informations indirectes sur l'état d'oxydation moyen des composés carbonés de la solution lors d'une réaction d'oxydation avec des valeurs théoriquement comprises entre -4 (i.e méthane) et +4 (i.e CO₂). Les valeurs théoriques de AOSC sont (-4) pour le méthane, (+4) pour le dioxyde de carbone, (+2) pour l'acide formique et (0) pour l'acide acétique. Une valeur plus haute d'AOSC estime un état d'oxydation plus haut des molécules organiques dans le mélange.

L'évolution de l'AOSC du mélange fenuron et oxalate (10⁻⁴ M et 10⁻³ M) durant le traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like (figure V.8.a) montre que pour ces concentrations initiales, la valeur de l'OASC est d'environ 1,2. Cette valeur peut être reliée à la non biodégradabilité de la solution initiale à traiter. L'application de la majorité des procédés d'oxydation avancée permet l'augmentation de l'OASC, cette augmentation de l'AOSC indique souvent une oxydation accompagnée d'une minéralisation des composés organiques présents dans la solution. En générale, la quantité du carbone oxydée est supérieure à la quantité minéralisée.

La valeur de l'AOSC de la solution de départ est proche de 1, ceci indique la présence probable d'acides carboxyliques qui possèdent en générale une valeur de AOSC comprise entre (0 et +3). Il a été rapporté dans la littérature que l'application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des effluents provoque l'augmentation de la valeur de l'AOSC, en générale la solution de départ contient différents composés aromatiques possédant une valeur

d'AOSC plus basse que celle des petits acides carboxyliques. À la fin du traitement la majorité de ces produits seront transformés en petits acides carboxyliques possédant un AOSC compris entre (0 et +3) [13], ceci explique l'augmentation du facteur appelé "Average Oxidation State of Carbon" (AOSC) lors des traitements oxydatifs en solutions aqueuses.

La tendance obtenue lors du calcul de ce facteur à partir de nos résultats expérimentaux (figure V.8.a) montre la diminution de la valeur de l'OASC en fonction du temps de traitement entre 0 et 180 minutes, l'OASC a tendance à se stabiliser après 180 minutes puisque la réduction du COT et de la DCO diminue et leurs valeurs se stabilisent à ce moment. Ce résultat n'est pas en accord avec tous les résultats obtenus lors des études des procédés d'oxydation utilisant des matériaux ou des molécules inorganiques pour catalyser la réaction de production des radicaux hydroxyle (H_2O_2 , ozone, sels de fer) ou qui ne nécessitent que la présence d'un semi-conducteur (photocatalyse hétérogène). En effet, contrairement aux autres procédés d'oxydation avancée, nous partons avec une solution très riche en oxalate (dix fois plus concentrée que la molécule cible) au début du traitement et à la fin du traitement on se retrouve avec une solution beaucoup moins riche en oxalate sachant que l'oxalate possède une valeur élevée d'AOSC. La disparition de cette grande quantité d'oxalate pendant l'irradiation par un chemin non oxydatif provoque la diminution d'OASC de notre solution pendant le traitement photochimique. Le complexe fer-oxalate subit une photolyse rapide pendant les premières 120 minutes pour produire les radicaux hydroxyle, cette photolyse du complexe mène à la disparition de la quasi-totalité de l'oxalate en CO_2 . Cette disparition de l'oxalate ne se fait pas par un chemin oxydatif, elle se fait par photolyse du complexe et par conséquent, notre traitement conduit à l'oxydation totale du fénuron et à la minéralisation presque totale de l'oxalate qui se trouve dans le milieu à une concentration molaire dix fois plus importante que la concentration initiale du fénuron mais qui se dégrade par photolyse direct (chemin non oxydatif). L'évolution de l'OASC traduit surtout l'évolution de l'oxalate qui disparaît très rapidement durant le processus de formation des radicaux hydroxyle, ce paramètre ne semble donc pas forcément adapté au système ferrioxalate/UV.

En revanche, en se basant sur la cinétique de disparition de l'oxalate, le calcul des valeurs du COT théorique et la DCO théorique correspondant uniquement au fénuron par soustraction des valeurs associées à l'oxalate nous a permis de suivre l'évolution du AOSC associées au fénuron et ses produits de dégradation. La figure V.8.b montre l'évolution de l'AOSC associé au fénuron et les produits de dégradation durant le traitement photochimique.

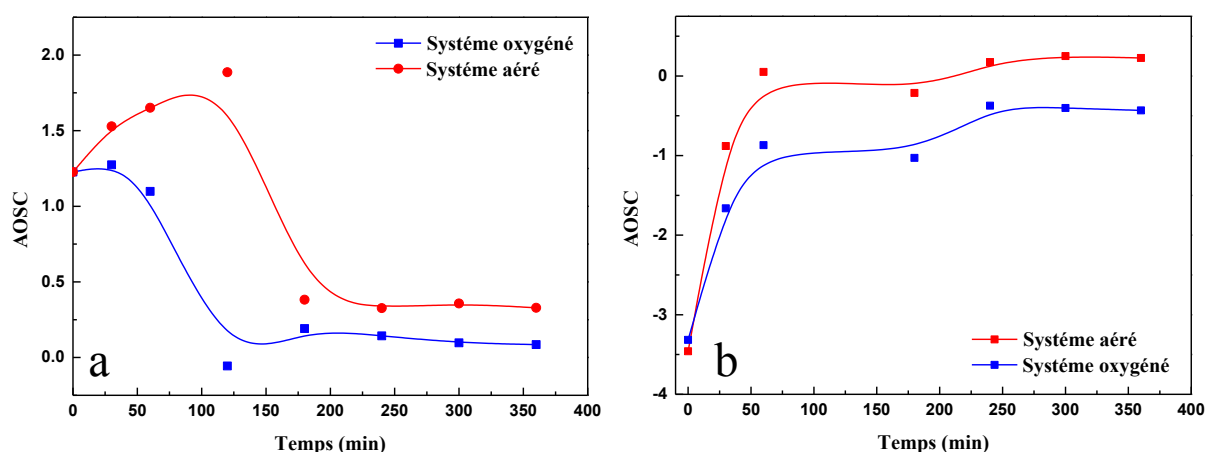


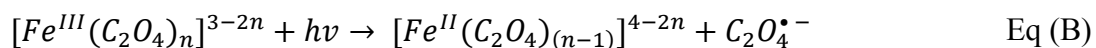
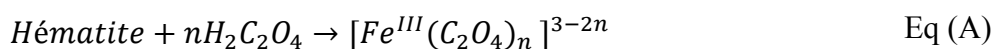
Figure V.8 : Évolution de l'AOSC associée au : a) mélange fénuron, sous photoproduits et oxalate, b) fénuron et aux sous-produits de dégradation durant le traitement photochimique par le procédé photo-Fenton-like dans le système aéré et oxygéné.

Les valeurs présentées sur la figure V.8.b sont calculées à partir de la soustraction des valeurs de la DCO et du COT associées à l'oxalate aux valeurs totales. La figure V.8.b montre que la valeur initiale de l'AOSC est d'environ -3.5, cette valeur peut être liée à une très faible biodégradabilité de la solution initiale du fénuron. Le traitement photochimique permet l'augmentation de l'AOSC dans les deux systèmes (aéré et oxygéné). Après 180 minutes de traitement, la valeur de l'AOSC se stabilise. Dans le système aéré, la variation de l'AOSC est légèrement plus grande et ce paramètre atteint 0.22 contre -0.44 dans le système oxygéné mais dans les deux cas, l'état d'oxydation moyen du carbone est plus important après 360 minutes de traitement, le traitement photochimique a permis l'augmentation de la biodégradabilité de la solution.

V.4. Rôle de l'oxygène dissous dans le procédé photo-Fenton-like

L'amélioration de l'efficacité de la minéralisation observée lors de l'étude du système oxygéné pourrait être due soit à l'augmentation de la production des radicaux hydroxyle soit à la capacité de l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) de réagir avec les produits organiques intermédiaires ce qui mène à la réaction de l'ouverture du cycle aromatique [10]. L'identification de ces photoproduits de dégradation a été montrée auparavant dans le chapitre IV.

Les principales réactions impliquées pendant le déroulement du procédé photo-Fenton-like sont présentées ci-dessous :



Pour comprendre comment l'oxygénation du milieu a pu améliorer la capacité du système photo-Fenton-like et comment le manque de l'oxygène dans le milieu peut inhiber fortement la réaction de dégradation du fénuron, nous avons besoin de quantifier les ions de Fe(II), l'oxalate et le peroxyde de l'hydrogène présents dans nos échantillons prélevés durant l'irradiation dans les trois systèmes, aéré, oxygéné et désoxygéné.

V.5. Régénération des ions Fe (II) sous irradiation UV

Dans les conditions idéales, la photolyse du complexe fer(III)-oxalate mène à la production des ions Fe(II) par photoréduction, les ions du fer ferreux réagissent par la suite avec le peroxyde d'hydrogène régénéré pendant l'irradiation pour produire à la fin des radicaux hydroxyle selon la réaction de Fenton, les différentes étapes de ce procédé sont expliquées par les réactions Eq (A-H).

Les ions Fe(II) ont été dosés par complexation à l'ortho-phénantroline chaque 30 minutes pendant le traitement photochimique des solutions de fénuron, la figure V.9 montre l'évolution de la concentration des ions du fer ferreux dans les trois systèmes étudiés.

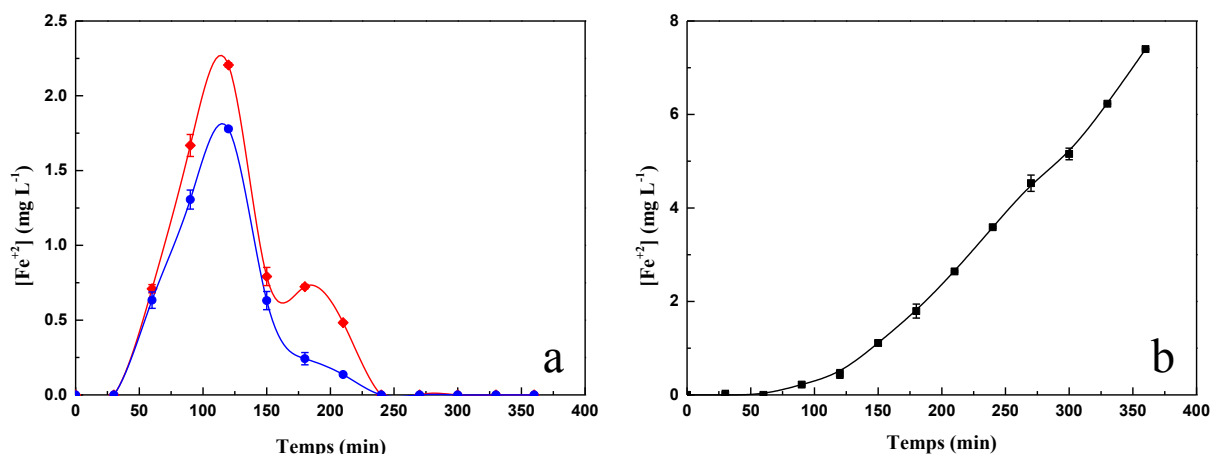


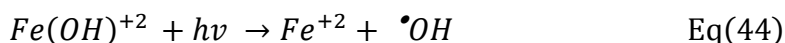
Figure V.9 : Évolution de la concentration des ions Fe(II) dans le mélange oxalate-hématite (10^{-3} M, 0.1g L^{-1}) sous irradiation UV à 365 nm. a) en présence de l'oxygène ; (♦) Système aéré, (●) système oxygéné. b) en absence de l'oxygène (■) système désoxygéné.

D'après la figure V.9, en présence de l'oxygène (système aéré et système oxygéné), on distingue deux phases d'évolution de la concentration des ions de fer ferreux. Une phase de croissance due à la photoréduction des ions de Fe(III) par irradiation UV du complexe fer-oxalate suivie par une phase de décroissance qui est due à la ré-oxydation de ces ions de fer(II) par le peroxyde d'hydrogène produit in situ pendant l'irradiation. Les radicaux hydroxyle sont produits à la fin du processus via la réaction de Fenton Eq (H).

D'après la figure V.9 dans sa partie a, la concentration des ions de Fe(II) atteint son maximum après 120 minutes d'irradiation, la concentration maximale à cet instant est égale à 2.20 mg L^{-1} dans le milieu aéré et 1.77 mg L^{-1} dans le milieu oxygéné, cette concentration diminue rapidement par la suite pour revenir à zéro après 240 minutes d'irradiation. La concentration des ions Fe(II) est moins importante dans le système oxygéné à cause de la haute concentration de l'oxygène dissous qui favorise l'oxydation de ces ions en Fe(III).

Contrairement à ce qui a été noté dans les milieux aéré et oxygéné, une seule phase de croissance est observée dans le milieu désoxygéné (figure V.9.b), la concentration des ions de fer ferreux subit une augmentation en continue avec le temps d'irradiation à partir de la soixantième minute pour atteindre la concentration de 7.4 mg L^{-1} après 360 minutes de traitement. Ce résultat pourrait être expliqué comme suit, à pH 3 nous avons deux espèces dominantes le Fe^{+3} et le $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$. En absence de l'oxygène, l'oxydation du Fe(II) issue de la photoréduction des ion Fe(III) n'est pas possible, donc les ions de Fe(II) seront produits en

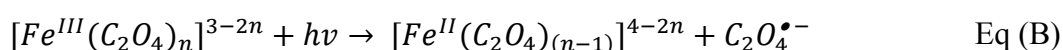
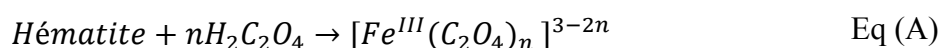
continue sous l'effet de l'irradiation UV, dans ce cas une légère dégradation du fenuron et une faible minéralisation des solutions traitées seront causées uniquement par la photo-réduction du complexe Fe(III)-hydroxy, $Fe(OH)^{+2}$ qui produit des radicaux hydroxyle sous irradiation Eq(44) [14]. Cette espèce est prédominante à pH acide, elle est capable d'absorber la lumière entre 290 et 400 nm [15], [16].



Selon la réaction (44), on peut conclure que la dégradation du fenuron est uniquement due à l'attaque des radicaux hydroxyle produits uniquement par la photo-réduction du complexe Fe(III)-hydroxy, ce mécanisme a été prouvé par le dosage des ions de fer(II).

Afin de montrer la contribution des radicaux hydroxyle à la réaction de dégradation du fenuron par le système photo-Fenton-like dans les conditions de désoxygénation, T-butanol 2 % (V/V) qui est souvent utilisé comme un piège des radicaux hydroxyle a été ajouté au milieu réactionnel. Les résultats de cette expérience permettent de conclure que la faible dégradation du fenuron observé dans le milieu désoxygéné ne peut être expliquée que par l'attaque directe des radicaux hydroxyle produits par la réaction (44), ceci a été montré par l'inhibition totale de la réaction de dégradation du fenuron en présence de T-butanol.

Le complexe fer-oxalate se forme selon l'équation Eq(A), il possède une grande photosensibilité, sa photolyse sous irradiation UV dans un milieu acide peut être partiellement possible mais limité à un certain stade par l'absence d'oxygène. L'étude de la photolyse de ce complexe en milieu désoxygéné a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires optimales. Les analyses en chromatographie ionique permettent de suivre la concentration de l'oxalate pendant la réaction photochimique, ces analyses ont montré une légère dégradation linéaire de l'oxalate pendant l'irradiation, dans ce cas, il ne s'agit pas du processus de photo-Fenton-like parce que la photolyse du complexe est forcément arrêtée au niveau de l'équation Eq(C) en raison du manque de l'oxygène dissous Eq (B, C) [17].



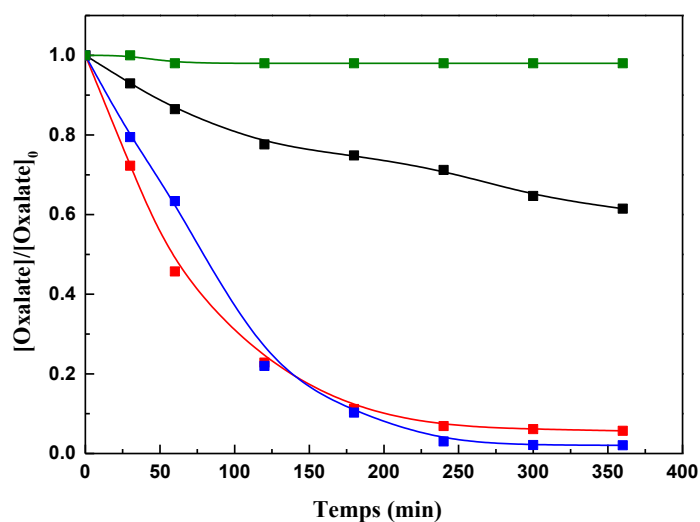


Figure V.10 : Évolution de la concentration de l'oxalate par (■) photolyse directe et dans le mélange oxalate-hématite (10^{-3} M, 0.1 g L^{-1}) sous irradiation UV à 365 nm, en présence de l'oxygène ; (■) Système oxygéné, (■) Système aéré et en absence de l'oxygène ; (■) Système Désoxygéné.

La figure V.10 montre l'évolution de la concentration de l'oxalate sous irradiation dans différentes conditions expérimentales, à pH acide au voisinage de 3 le Fe(III) forme le complexe en présence de l'oxalate. La figure V.10 montre qu'en absence de l'oxygène une légère photolyse du complexe a eu lieu et que la diminution de la concentration suit une allure linéaire, cette perte en oxalate est expliquée par la photolyse du complexe qui se déroule uniquement en deux étapes Eq(B-C), le processus s'arrête lors de la production de CO_2 et les ions $\text{CO}_2^{\bullet-}$ à cause de l'absence de l'oxygène. La figure V.10 montre que l'oxalate non complexé n'était pas photolysable sous irradiation directe à 365 nm, elle montre également que la concentration de l'oxalate en fin de réaction est plus importante en milieu aéré qu'en milieu oxygéné.

V.6. Effet de l'oxygénation sur la production du peroxyde de l'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est sans doute le réactif le plus coûteux parmi tous les réactifs utilisés en photo-Fenton, l'intérêt majeur du procédé photo-Fenton-like est la production de ce réactif pendant le déroulement des réactions photochimiques, ce produit se consomme par la suite pour produire les radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton Eq(H).

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration de l'oxygène dissous sur l'efficacité du système photo-Fenton-like, le dosage du peroxyde d'hydrogène dans les différents milieux, aéré, oxygéné et désoxygéné a été effectué, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) présente une espèce clé et un intermédiaire très important dans ce système, il s'est révélé que sa présence augmente fortement la capacité des procédés d'oxydation avancés en dégradation des polluants organiques et en minéralisation des solutions organiques [18].

Le peroxyde d'hydrogène produit sous irradiation réagit avec les ions de Fe(II) issus de la photo-réduction des ions de fer ferreux selon la réaction de Fenton pour produire les radicaux hydroxyle, une espèce très oxydative qui réagit d'une manière non sélective avec les polluants organiques et les molécules indésirables dans l'eau.

La contribution de l'oxygène dissous à la régénération de H_2O_2 dans la solution a été élucidée pendant le déroulement de la réaction sous l'irradiation UV dans le procédé photo-Fenton-like en utilisant l'oxyde de fer naturel dans ces trois systèmes différents ; aéré, oxygéné et désoxygéné.

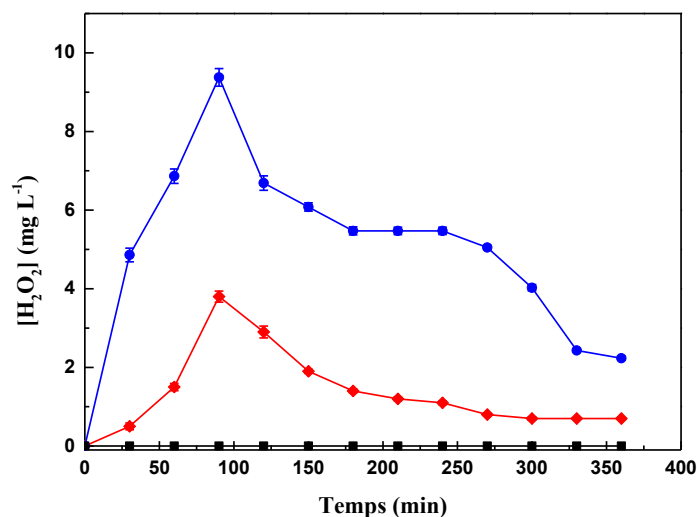


Figure V.11 : Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène produite sous irradiation à 365 nm dans le procédé photo-Fenton-like en utilisant une hématite naturelle dans les systèmes (◆) Aéré, (●) Oxygéné et (■) Désoxygéné.

La figure V.11 montre l'évolution de la concentration de H₂O₂ régénérée durant l'irradiation dans les trois systèmes. Ces résultats montrent qu'en absence de l'oxygène, aucune production du peroxyde de l'hydrogène n'a été observée, nous avons 0 mg L⁻¹ pendant tout le traitement. Le manque de régénération de cette espèce est expliqué par l'arrêt du processus au niveau de l'équation Eq (C) en raison du manque de l'oxygène dissous qui constitue une espèce vraiment nécessaire pour le déroulement du processus photochimique. Toutes les réactions qui suivent la réaction (C) nécessitent la présence de l'oxygène dissous. Il est clair maintenant que la faible dégradation observée en absence de l'oxygène est due uniquement à la photo-réduction du complexe Fe(OH)⁺² selon la réaction (44) et non pas au procédé photo-Fenton-like car dans ces conditions de désoxygénation aucune production de H₂O₂ n'a été observée. L'oxydation des ions de Fe(II) n'a pas été également observée dans ces conditions. Il ne s'agit pas du procédé photo-Fenton-like.

En revanche, en présence de l'oxygène (système aéré et système oxygéné), les analyses confirment que H₂O₂ a été produit pendant l'irradiation, le système oxygéné produit une quantité plus importante de H₂O₂ que le système aéré, la figure V.11 montre que les cinétiques de production de H₂O₂ possèdent la même allure mais avec des concentrations différentes dans les deux systèmes (aéré et oxygéné). La figure V.11 montre que cette concentration subit une augmentation significative dans les deux milieux pendant les 90 premières minutes d'irradiation (phase de la consommation rapide de l'oxygène dissous). Il est noté à partir de ces cinétiques que la concentration maximale produite à cet instant dans le système oxygéné est égale à 9.37 mg L⁻¹ tandis que cette concentration est égale à 3.81 mg L⁻¹ dans le système aéré. La concentration de cette espèce diminue ensuite rapidement dans les deux systèmes selon l'équation Eq (H) [19].

Une fois que H₂O₂ est consommé, la concentration de l'oxygène dissous commence à augmenter pour se stabiliser au voisinage de sa concentration initiale, cela explique le comportement observé sur la figure V.1. La différence de l'efficacité de la production du peroxyde d'hydrogène peut être expliquée par la réaction de l'oxygène dissous avec CO₂^{•-} issue de la photolyse du complexe fer-oxalate pour produire des ions superoxyde O₂^{•-} selon l'équation Eq (D). En milieu acide, l'espèce HO₂[•] est prédominante Eq (E). L'injection de l'oxygène pur dans le milieu irradié augmente la production des ions HO₂[•].

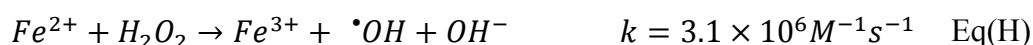




À pH acide HO_2^{\bullet} réagit avec les ions de fer ferreux produits par photo-réduction selon l'équation Eq(G) pour produire le peroxyde d'hydrogène, il est logique qu'une concentration plus importante en HO_2^{\bullet} produise une concentration plus importante en H_2O_2 comme illustré sur la figure V.11.



Le peroxyde d'hydrogène réagit par la suite avec les ions de Fe(II) pour produire les radicaux hydroxyle selon la réaction de Fenton Eq (H), ceci explique l'amélioration de la vitesse de la réaction de dégradation et le taux de minéralisation par le système photo-Fenton-like lors de l'oxygénation du milieu. Une concentration plus importante de H_2O_2 produira une concentration plus importante des radicaux hydroxyle en présence d'une quantité suffisante des ions de Fe(II). L'optimisation du dosage de l'oxyde de fer naturel effectuée au début de notre travail nous permet de conclure que cette concentration est optimale dans notre cas. On peut conclure que l'oxygénation du milieu améliore indirectement la production des radicaux hydroxyle sous irradiation UV dans ce système et que l'oxygène dissous contribue à la production du peroxyde de l'hydrogène dans le milieu ; la conséquence de l'absence de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel est donc l'absence de la production du peroxyde d'hydrogène qui produira à son tour les radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton.



La différence observée sur la concentration du peroxyde d'hydrogène produite par le processus explique la différence de l'efficacité de ces trois systèmes, il a été révélé que H_2O_2 augmente la capacité de dégradation et de minéralisation des systèmes photochimiques [20], [21], [22].

Les résultats obtenus lors du dosage des espèces photo-actives sont très intéressants, ils permettent d'expliquer le rôle de l'oxygène dissous dans notre processus photochimique, ces résultats sont en accord avec les chromatogrammes illustrés par la figure V.4, il est clair d'après cette figure que les photo-produits ont presque totalement disparus dans le système oxygéné car il y'avait une production suffisante de H_2O_2 par le système et par conséquent une quantité suffisante en radicaux hydroxyle. Les radicaux hydroxyle présentent l'acteur principale de la dégradation du fenuron, l'oxygénation du milieu améliore la production des

$\bullet\text{OH}$ en augmentant la concentration du peroxyde d'hydrogène produite via le système photo-Fenton-like sous irradiation à 365 nm.

Les analyses de chromatographie ionique montrent l'apparition de 3 acides carboxyliques comme derniers photo-produits avant la minéralisation, l'acide oxalique, l'acide acétique et l'acide malique, la quantité de l'oxalate détectée après 360 minutes pourrait correspondre au reste de l'oxalate, il est possible aussi qu'une partie de cet acide oxalique soit un produit de dégradation du fenuron.

Un bilan de matière est effectué pour estimer le pourcentage des acides carboxyliques dans la charge organique de notre solution après 360 minutes de traitement dans le système oxygéné et dans le système aéré. En milieu oxygéné, les acides carboxyliques présentent 84.5% du COT résiduel après 360 minutes tandis que les photo-produits présentent 15.5% du COT restant en solution. Cependant, en milieu aéré, ces acides présentent 63 % du COT résiduel et les photo-produits 37 % du COT résiduel après 360 minutes de traitement. Les acides carboxyliques à courte chaîne de carbone sont souvent détectés comme les derniers produits de dégradation avant la minéralisation totale de toutes les molécules organiques en solution, leur toxicité est relativement très faible par rapport aux molécules phénylurées. Selon Sigma-Aldrich[®], la DL_{50} orale de l'oxalate pour des rats femelles est égale à 1080 mg Kg^{-1} tandis que sa concentration létale (CL_{50}) pour les poissons est égale à 160 mg L^{-1} pour une exposition de 48h. En plus de sa faible toxicité, l'acide oxalique est facilement biodégradable.

Ces résultats ont prouvé les hautes capacités oxydatives du système photo-Fenton-like en présence de l'oxygène dissous en concentration suffisante, ce système peut dégrader les polluants organiques en solution aqueuse d'une manière non sélective et avec des rendements de minéralisation assez importants en comparant avec d'autres procédés d'oxydation tel que l'ozonation qui permet une dégradation rapide dans le pilote d'ozonation mais avec un taux de minéralisation relativement bas après 300 minutes d'ozonation [23].

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que la réaction photochimique dans le système aéré par une simple agitation était limitée par le transfert de l'oxygène, ce point faible est très visible durant la période allant de 90 à 150 minutes. Afin d'éclairer ce phénomène, le calcul du coefficient de transfert d'oxygène $k_L a$ a été effectué.

V.7. Détermination du coefficient de transfert d'oxygène $k_L a$

Malgré la réalisation des trois expériences de détermination du coefficient de transfert d'oxygène dans les mêmes conditions opératoires dans les deux systèmes, nous avons constaté que l'erreur était significative dans le milieu aéré uniquement par agitation. En revanche, dans le système oxygéné, l'erreur était faible car ces expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé en injectant un débit stable d'oxygène pur. Le tableau V.2 présente les valeurs du coefficient de transfert d'oxygène $k_L a$ dans le système aéré et le système oxygéné.

Système	$k_L a$ (min^{-1})	R^2
Oxygéné	0.276	0.99
Aéré	0.056	0.99

Tableau V.2 : Valeurs du coefficient de transfert d'oxygène $k_L a$ dans le système aéré et le système oxygéné.

Ces résultats montrent que le coefficient de transfert d'oxygène $k_L a$ est plus important dans le système oxygéné. Ceci pourrait expliquer la différence de l'efficacité notée entre les deux systèmes, dans le milieu aéré, la réaction pourrait être limitée par le transfert de l'oxygène dans la solution aqueuse.

Les résultats expérimentaux obtenus durant cette partie de travail ont confirmé que l'oxygène dissous joue un rôle très important influençant les réactions du procédé photo-Fenton-like. La limitation de transfert de masse de l'oxygène pourrait avoir un impact significatif sur la cinétique globale de la réaction de dégradation du fenuron. Le transfert de l'oxygène de la phase gazeuse vers l'eau peut être décrit par l'équation (45).

$$T = k_L a V ([O_2]_{eq} - [O_2]) \quad \text{Eq (45)}$$

K_L : coefficient de transfert de masse.

a : Surface inter-faciale (gaz/liquide) $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$.

V : Le volume du réacteur (m^3).

$[O_2]_{eq}$: Concentration de l'oxygène dissous à l'équilibre (mg/L).

$[O_2]$: Concentration de l'oxygène dissous à l'instant t (mg/L).

T : Transfert de masse de l'oxygène ($\text{mg/m}^2/\text{s}$).

Le coefficient de transfert volumétrique de masse $k_l a$ a été mesuré pendant les expériences du système aéré et celles du système oxygéné en utilisant la méthode classique basée sur le bilan de matière à la phase stationnaire [24]. Une valeur de $k_l a = 0.276 \text{ min}^{-1}$ a été obtenue. Cette information est très utile puisqu'elle permet d'évaluer la valeur du nombre non dimensionnel de Hatta.

En supposant que la réaction principale de l'oxygène pendant la photolyse du complexe est celle qui se passe avec le radical d'oxalate Eq (D) et selon la théorie à deux films de Lewis et Whitman (1924) [25], les régimes cinétiques correspondants peuvent être évalués en calculant le nombre de Hatta :

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_2} k [C_2O_4^{\bullet-}]}}{k_l} \quad \text{Eq (46)}$$

D_{O_2} : Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau à 20°C ($2.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

k : Constante de vitesse de la réaction du second ordre.

$[C_2O_4^{\bullet-}]$: Concentration des radicaux oxalates (M).

k_l : coefficient de transfert de masse volumétrique.

Le nombre de Hatta est un critère sans dimensions qui permet d'avoir des informations sur la compétition entre la réaction et la cinétique de la diffusion du gaz dans le film liquide, ce critère peut indiquer ensuite où la réaction a lieu. Si $Ha < 0.3$ cela veut dire que la réaction est plus lente que le transfert de masse. La réaction a lieu dans la phase réactionnelle (liquide), par contre si $Ha = 0.3$ cela signifie que la réaction est aussi rapide que le transfert de masse. La réaction débute dans l'interface (liquide/gaz) et se poursuit dans le liquide. Finalement, si $Ha > 3$, cela signifie que la réaction est plus rapide que le transfert de masse, la réaction a lieu à l'interface.

Pour faire ce calcul, la constante cinétique a été considérée comme étant égale à la constante cinétique de la réaction de la dégradation de l'oxalate (Figure V.10). Nous sommes partis sur le principe que la concentration maximale des radicaux oxalates est égale à la concentration initiale de l'oxalate. Cette supposition maximise la valeur du nombre de Hatta.

Pour obtenir la valeur de k_l il est nécessaire d'évaluer la valeur de la surface inter-faciale (a). La surface inter-faciale a été évaluée en analysant la taille des bulles (le diamètre moyen des bulles) avec une méthode du traitement d'images photographiques.

$$a = \frac{6}{d_B} X \frac{\varepsilon_G}{1-\varepsilon_G} \quad \text{Eq (47)}$$

a : zone d'interface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$).

d_B : diamètre des bulles (m).

ε_G : Rétention du gaz (0.056 dans le photo-réacteur de cette étude).

Une valeur d' $a = 137 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ a été obtenue ; c'est une valeur classique pour une colonne à bulle. Finalement la valeur obtenue de Ha par les calculs est égale à $Ha = 1 \cdot 10^{-4}$. C'est une valeur très petite en comparaison avec 0,03. La valeur obtenue nous permet de conclure que la réaction se déroule principalement dans le liquide et qu'il n'y a eu aucune accélération du transfert de l'oxygène à cause de cette réaction. Par conséquent, la valeur du nombre de Hatta suggère que la colonne de bulle soit le meilleur design pour ce réacteur pendant le procédé photo-Fenton-like pour assurer un transfert d'oxygène adéquat.

V.8. Consommation des réactifs

La considération de l'oxygène transféré met en perspective la consommation de toutes les espèces chimiques pendant le procédé de photo-Fenton-like. Un bilan matière a été effectué sur l'oxygène, l'oxyde de fer naturel, l'oxalate et le fenuron. La quantité consommée de l'oxyde de fer naturel a été évaluée en mesurant la différence de masse solide de l'oxyde de fer naturel au début et à la fin de la réaction (Filtration). Le transfert d'oxygène total a été calculé en utilisant l'équation (45). Le contrôle de la concentration de l'oxalate et celle du fenuron a permis d'avoir accès à la quantité consommée de ces deux réactifs. La figure V.12 montre les résultats obtenus avec le système aéré uniquement par agitation après 360 minutes de réaction.

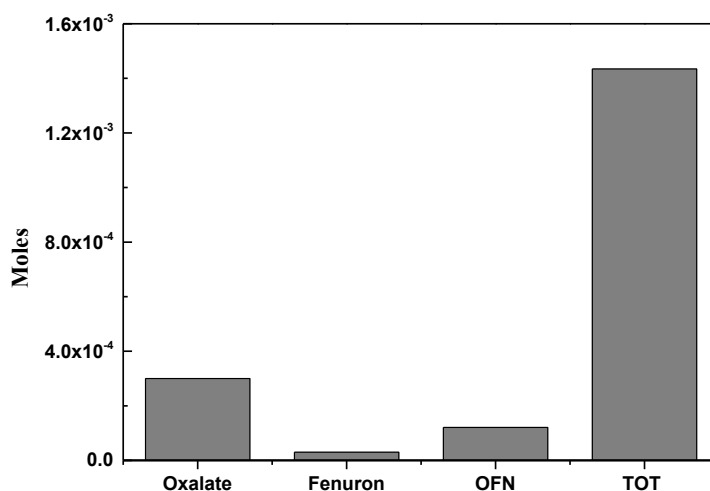


Figure V.12: Consommation des espèces chimiques pendant la dégradation du fenuron par le procédé photo-Fenton-like avec une aération assurée uniquement par agitation magnétique à ($t=360$ minutes). $[\text{Fenuron}]_0=10^{-4}\text{M}$, $[\text{Oxalate}]_0=10^{-3}\text{M}$, $[\text{OFN}]_0=0.1\text{ g L}^{-1}$ avec OFN; oxyde de fer naturel et TOT; transfert d'oxygène total.

Comme le montre les résultats expérimentaux, en comparant avec la consommation des autres réactifs, le fénuron présente la molécule la moins consommée pendant cette réaction. La consommation de l'oxalate et de l'oxyde de fer naturel était respectivement dix et quatre fois plus importantes que la quantité du fenuron dégradé, Ces quantités pourraient apparaître trop élevées mais il doit être mentionné que les procédés d'oxydation avancée sont utilisés pour le traitement des eaux polluées par les substances réfractaires aux traitements biologiques ; ces polluants présentent une demande chimique en oxygène dure ou réfractaire.

Pour la première fois, ce chapitre quantifie et met clairement en évidence l'importance de l'oxygène qui est le réactif le plus consommé par l'ensemble des réactions permettant la photodégradation du fénuron par photo-Fenton-like. Pendant les expériences menées dans les conditions oxygénées (injection de l'oxygène pur), le transfert de l'oxygène total était estimé à $5.9 \cdot 10^{-3}$ mole (résultat non présenté). L'oxygène est donc un réactif essentiel et qui participe indirectement à la minéralisation des photo-produits (Figure V.3 et V.4) mais malheureusement jusqu'à présent très peu d'études se sont intéressées au procédé photo-Fenton-like en prenant en compte le rôle de l'oxygène dissous qui s'est finalement avéré le réactif principal de ce procédé.

V.9 Réduction de toxicité par le traitement photochimique

Les pesticides sont connus par leur toxicité parfois aigue et chronique vis-à-vis de la biosphère (sol, eau et air) et vis-à-vis de l'homme, ces molécules sont parfois persistantes dans l'environnement et résistent aux traitements basés sur les méthodes classiques utilisées dans les stations d'épuration. Dans cette partie de la thèse, le potentiel toxique du fenuron et ses photo-produits détectés par UPLC-MS a été examiné par le test de bioluminescence en utilisant un analyseur Microtox 5000, les résultats ont été exprimés par le pourcentage de l'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* en fonction du temps d'irradiation [26].

L'activité des cellules bactériennes *Vibrio fischeri* est réduite en présence des éléments toxiques à cause de la mort d'une partie de ces micro-organismes, n'importe quelle inhibition des activités cellulaires est accompagnée par la diminution de la luminescence observée.

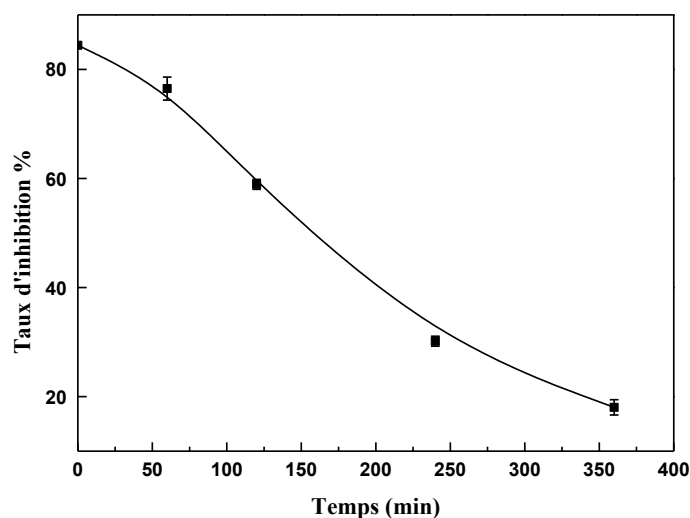


Figure V.13 : Évolution de la toxicité de la solution sous irradiation dans système oxygéné.

La figure V.13 montre que le taux d'inhibition de la bioluminescence subit une décroissance linéaire pendant le traitement photochimique. Il est clair d'après cette figure que la toxicité de la solution traitée était largement inférieure à la toxicité initiale du mélange fenuron/oxalate. Cette diminution de toxicité est due à la dégradation du fenuron et de l'oxalate sous irradiation et à la minéralisation de 80 % du COT contenant dans la solution de départ.

Le taux d'inhibition de la bioluminescence de la bactérie *Vibrio fischeri* passe de 85% (avant le traitement) à 18% après 360 minutes de traitement, ces résultats prouvent sans aucun doute que les produits de dégradation du fenuron par le système photo-Fenton-like en utilisant l'oxyde de fer naturel possèdent une toxicité beaucoup moins importante que les produits de départ. Ceci prouve la haute capacité oxydative de notre processus basé sur l'irradiation des effluents en présence de l'oxalate et un oxyde de fer naturel afin d'avoir à la fin du traitement des solutions à faible teneur de carbone organique et une toxicité largement inférieure à la toxicité initiale de ces effluents.

V.10. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence le rôle de l'oxygène dissous dans le processus de dégradation du fenuron par le procédé de photo-Fenton-like, le processus ne peut pas avoir lieu en milieu désoxygéné car aucune production de H_2O_2 n'a été observée sous irradiation UV. L'oxygénation du milieu permet d'améliorer la capacité oxydative du procédé et d'augmenter le taux de minéralisation du carbone organique totale. En effet l'oxygénation du milieu augmente indirectement la production des radicaux hydroxyle par augmentation de la production de H_2O_2 . Il a été mis en évidence pendant l'étude quantitative que l'oxygène était le réactif le plus consommé par les réactions de photo-Fenton-like. Le traitement de la solution contenant 10^{-4} M de fenuron et 10^{-3} M d'oxalate a permis une grande diminution de la toxicité de la solution après 360 minutes d'irradiation.

Références

- [1] M.E. Kribeche, H. Mechakra, T. Sehili, S. Brosillon, Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide α -Fe₂O₃, influence of polycarboxylic acids, *Environ Technol*, 37 (2016) 172-182.
- [2] M. Molkenhain, T. Olmez-Hanci, M.R. Jekel, I. Arslan-Alaton, Photo-Fenton-like treatment of BPA: Effect of UV light source and water matrix on toxicity and transformation products, *Water Res*, 47 (2013) 5052-5064.
- [3] H.Y. Li, R. Priambodo, Y. Wang, H. Zhang, Y.H. Huang, Mineralization of bisphenol A by photo-Fenton-like process using a waste iron oxide catalyst in a three-phase fluidized bed reactor, *J Taiwan Inst Chem E*, 53 (2015) 68-73.
- [4] C.C. Amorim, M.M.D. Leao, R.F.P.M. Moreira, J.D. Fabris, A.B. Henriques, Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes, *Chem Eng J*, 224 (2013) 59-66.
- [5] S. Miralles-Cuevas, F. Audino, I. Oller, R. Sanchez-Moreno, J.A.S. Perez, S. Malato, Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS complex and ozonation), *Sep Purif Technol*, 122 (2014) 515-522.
- [6] K. Ikeda, K. Hashimoto, A. Fujishima, Comparative studies on the photocatalytic decomposition of ethanol and acetaldehyde in water containing dissolved oxygen using a microelectrode technique, *J Electroanal Chem*, 437 (1997) 241-244.
- [7] T. Hirakawa, C.F. Koga, N. Negishi, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, An approach to elucidating photocatalytic reaction mechanisms by monitoring dissolved oxygen: Effect of H₂O₂ on photocatalysis, *Appl Catal B-Environ*, 87 (2009) 46-55.
- [8] L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, *Appl Catal B-Environ*, 61 (2005) 227-235.
- [9] L. Santos-Juanes, J.L.G. Sanchez, J.L.C. Lopez, I. Oller, S. Malato, J.A.S. Perez, Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process, *Appl Catal B-Environ*, 104 (2011) 316-323.
- [10] K. Azrague, V. Pradines, E. Bonnefille, C. Claparols, M.T. Maurette, F. Benoit-Marquie, Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: Kinetic, identification of intermediates and reaction pathway, *J Hazard Mater*, 237 (2012) 71-78.
- [11] Hellenbrand, R., Mantzavinos, D., Metcalfe, I. S. & Livingston, A. G. Integration of wet oxidation and nanofiltration for treatment of recalcitrant organics in wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 5054–5062.
- [12] Mantzavinos, D., Livingston, A. G., Hellenbrand, R. & Metcalfe, I. S. Wet air oxidation of polyethylene glycols; mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical/biological wastewater treatment. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 4219–4235.

- [13] K. Lal, A. Garg, Catalytic wet oxidation of phenol under mild operating conditions: development of reaction pathway and sludge characterization, *Clean Technol Environ*, 17 (2015) 199-210.
- [14] C.H. Langford, J.H. Carey, Charge-Transfer Photochemistry of Hexaquoiron(II) Ion, Chloropentaaquoiron (III) Ion, and Mu-Dihydroxo Dimer Explored with Tert-Butyl Alcohol Scavenging, *Can J Chem*, 53 (1975) 2430-2435.
- [15] V. Sarria, M. Deront, P. Peringer, C. Pulgarin, Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment, *Appl Catal B-Environ*, 40 (2003) 231-246.
- [16] A. Duran, J.M. Monteagudo, J. Gil, A.J. Exposito, I. San Martin, Solar-photo-Fenton treatment of wastewater from the beverage industry: Intensification with ferrioxalate, *Chem Eng J*, 270 (2015) 612-620.
- [17] S.M. Kim, A. Vogelwohl, Degradation of organic pollutants by the photo-fenton-process, *Chem Eng Technol*, 21 (1998) 187-191.
- [18] E. Yamal-Turbay, E. Jaen, M. Graells, M. Perez-Moya, Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage, *J Photoch Photobio A*, 267 (2013) 11-16.
- [19] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Perez-Lucas, S. Navarro, Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways, *J Hazard Mater*, 244 (2013) 370-379.
- [20] C.V. Gomez-Pacheco, M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J.J. Lopez-Penalver, Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation, *Chem Eng J*, 187 (2012) 89-95.
- [21] I. Kim, H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environ Int*, 35 (2009) 793-802.
- [22] K.H. Wammer, M.T. Slattery, A.M. Stemig, J.L. Ditty, Tetracycline photolysis in natural waters: Loss of antibacterial activity, *Chemosphere*, 85 (2011) 1505-1510.
- [23] J. Vittenet, J. Rodriguez, E. Petit, D. Cot, J. Mendret, A. Galarneau, S. Brosillon, Removal of 2,4-dimethylphenol pollutant in water by ozonation catalyzed by SOD, LTA, FAU-X zeolites particles obtained by pseudomorphic transformation (binderless), *Micropor Mesopor Mat*, 189 (2014) 200-209.
- [24] F.K. Kies, B. Benadda, M. Otterbein, Experimental study on mass transfer of a co-current gas-liquid contactor performing under high gas velocities, *Chem Eng Process*, 43 (2004) 1389-1395.
- [25] W.K. Lewis, W.G. Whitman, Principles of gas absorption, *Ind Eng Chem*, 16 (1924) 1215-1220.
- [26] Leuchbakterien-Abwasser test mit Konservierten Bakterien, DIN 38412 (L 34) März, 1991.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution de l'eau, elle a eu pour but d'examiner la dégradation photocatalytique des herbicides phénylurées en solution aqueuse en présence de dioxyde de titane ou d'un oxyde de fer naturel et d'acides carboxyliques.

L'étude de la photocatalyse hétérogène à base du dioxyde de titane P25 a permis d'obtenir des bons rendements de dégradation du fénuron en solution aqueuse, une dégradation totale du fénuron (10^{-4} M) est obtenue après 120 minutes d'irradiation à 365 nm. Cette technique nécessite un apport permanent en énergie électrique (irradiation UV), le TiO_2 possède une bande interdite de 3.2 eV et par conséquent il ne permet que l'exploitation de 5% du spectre solaire.

Par la suite nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un autre matériau ayant une capacité d'absorption plus importante dans le domaine des irradianations visibles, il s'agit de l'hématite naturelle. Cette qualité de l'hématite pourrait nous permettre de mieux exploiter la lumière solaire pour le traitement photochimique des eaux. Le matériau utilisé se présente sous forme d'un minerai naturel constitué de 75% d'hématite, il a été découvert dans un gisement situé au Nord Est de l'Algérie. La bande interdite réduite de l'hématite (2.1 eV) permet l'absorption de 45% de la lumière solaire.

La première partie de ce travail se focalise sur les études préliminaires de l'adsorption des herbicides sur les deux matériaux et sur leur photolyse directe sous l'effet de l'irradiation. L'étude des interactions polluant-lumière montre que le fénuron, le monuron et le diuron ne sont pas photolysables à 365 nm ni sous irradiation solaire. De même, l'étude des interactions polluant-matériau montre que le phénomène d'adsorption de ces herbicides sur le TiO_2 et sur l'hématite naturelle est négligeable.

La dégradation du fénuron par photocatalyse hétérogène dans le système hématite/UV a montré des faibles rendements de dégradation. Après 240 minutes d'irradiation UV à 365 nm, seulement 15% de la concentration du fénuron (10^{-4} M) est dégradée contrairement au système TiO_2 /UV qui a montré une dégradation totale du fénuron en 120 minutes d'irradiation à la même longueur d'onde. En revanche, l'utilisation de l'hématite naturelle ne présente aucun danger pour l'homme ni pour l'environnement, ce matériau pourrait être utilisable avec

l'irradiation solaire. Ainsi la recherche de l'amélioration des capacités de dégradation de ce système nous a intéressé.

L'hématite naturelle est une forme solide de fer(III). En présence des acides carboxyliques et de lumière (solaire ou UV), ce mélange peut établir un système photo-Fenton-like. Notre étude a montré que la présence des acides carboxyliques dans le milieu contenant l'hématite naturelle améliore la dégradation du fénuron sous irradiation UV. L'efficacité de la dégradation suit l'ordre suivant ; Acide oxalique > Acide citrique > Acide tartrique > Acide malique. Cet ordre ne correspond pas exactement à l'ordre de la capacité d'absorption de la lumière UV des complexes associés à chaque acide à 365 nm et à pH 3 mais les propriétés de l'acide oxalique ont fait du complexe Fer(III)-oxalate le meilleur complexe utilisé en photo-Fenton-like ; ce complexe possède le meilleur rendement pour la réaction de photo-réduction des ions de Fe(III) en Fe(II). En plus, la haute photo-réactivité de ce complexe contribue à une production plus importante des radicaux hydroxyle.

Dans le système hématite/oxalate/UV, les meilleurs rendements de dégradation ont été obtenus à pH 3, une valeur plus haute ou plus basse que ce pH optimal diminue le rendement de la réaction de dégradation ; le Fe(III) est plus stable à pH 3, au-delà de ce pH les ions de fer(III) précipitent sous forme de Fe(OH)₃.

La concentration optimale de l'oxalate dans ce système était dix fois supérieure à celle du fénuron ; [Oxalate]₀=10⁻³M et [Fénuron]₀=10⁻⁴M, ceci pourrait apparaître étrange mais le suivi de l'évolution du pH de la solution sous irradiation a montré que l'acidité du milieu subit une diminution significative sous irradiation, le pH de la solution passe de 3 à 6 après 240 minutes d'irradiation. Cette augmentation du pH est la conséquence de la disparition de l'oxalate sous irradiation lors de la photolyse du complexe fer-oxalate. La photolyse du complexe conduit à la production des radicaux hydroxyle via la réaction de Fenton, nous avons constaté que la quasi-totalité de l'oxalate avait disparu à la fin de l'expérience.

La concentration du fénuron ne subit aucune diminution en présence du tertiobutanol (2%), ceci confirme que la photo-dégradation initiale du fénuron dans le système hématite/oxalate/UV se fait uniquement par l'attaque des radicaux hydroxyle et que la réaction ne peut pas avoir lieu autrement.

L'irradiation solaire du système hématite-oxalate a montré une dégradation plus rapide du fénuron par rapport à celle obtenue sous irradiation UV, la constante cinétique de la réaction

solaire était pratiquement égale au double de la valeur obtenue sous irradiation UV ; $k_{\text{Solaire}} = 44,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ contre $k_{\text{UV}} = 21,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Ainsi, le temps de demi-vie était de 15 minutes sous irradiation solaire contre 32 minutes sous irradiations UV. Il semble que l'irradiation solaire est une alternative avantageuse par rapport aux UV générés par les lampes électriques, l'irradiation solaire permet de réduire le coût énergétique du traitement. Il s'est avéré que la température de la solution subit une augmentation significative sous irradiation solaire, elle peut atteindre 40°C, cette augmentation n'influence pas le rendement de la photodégradation puisque nous avons montré durant l'étude de l'effet de la température qu'il n'y avait pas d'influence significative sur la dégradation du fenuron par le système photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle comme source de fer(III).

Dans l'ensemble des expériences aérées ou oxygénées, la concentration des Fe(II) suit deux phases successives ; une phase de croissance résultant de la photo-réduction du Fe(III) suivie par une phase de décroissance résultant de la réaction des ions Fe(II) avec le peroxyde d'hydrogène produit lors de la photolyse du complexe. La quantité maximale des ions de Fe(II) produite sous irradiation solaire était inférieure à celle obtenue sous irradiation UV, 1.2 mg L⁻¹ contre 2.3 mg L⁻¹ respectivement. En revanche, ce maximum est obtenu plus tôt sous irradiation solaire, 60 minutes contre 120 minutes sous irradiation UV. Ceci prouve la rapidité des réactions photochimiques du complexe fer-oxalate sous irradiation solaire. Ce système a permis le traitement des eaux polluées en utilisant un matériau naturel très répandu dans la nature et la lumière solaire naturelle et gratuite.

Bien que les cinétiques de dégradation des trois herbicides par le système photo-Fenton-like obéissent à la loi cinétique du premier ordre, leur vitesse de dégradation suit l'ordre suivant ; fenuron > monuron > diuron. Leur vitesse de dégradation est fonction de leurs structures moléculaires, la vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation du nombre des atomes de chlore dans la molécule. Cependant, la disparition totale des trois molécules est obtenue après environ 180 minutes d'irradiation UV.

Dans la mesure où les herbicides se trouvent en mélange dans l'environnement, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement photochimique des trois herbicides dans un mélange, les trois herbicides se comportaient de la même façon dans le mélange ; la vitesse de dégradation dépend toujours du nombre des atomes de chlore dans la molécule. Cependant après 180 minutes d'irradiation, une dégradation de 80% du fenuron, de 77% du monuron et de 75% du diuron est obtenue, ceci est dû à la charge de la solution mélange qui est trois fois

plus concentrée en matière organique, une consommation plus importante des radicaux hydroxyle a eu lieu, on atteint rapidement les limites du système en présence d'une solution très concentrée. L'ajout d'une quantité d'oxalate après 180 minutes de réaction de façon à avoir une concentration de 10^{-3} M d'oxalate et un pH de 3 a permis d'augmenter le rendement de dégradation du mélange.

La minéralisation de 75% du carbone organique total prouve la haute capacité d'oxydation du système hématite/oxalate/UV, le taux d'abattement du COT est caractérisé par deux phases successives ; une phase de minéralisation rapide entre zéro et 180 minutes suivie par une phase très lente entre 180 minutes et 360 minutes due à la formation des photoproduits difficilement oxydables. De même, la baisse de la DCO de $62 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ à $23 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ en 180 minutes est une autre preuve du bon pouvoir d'oxydation du procédé photo-Fenton-like utilisant l'hématite naturelle comme source de Fe(III).

Ce travail de thèse a montré que la photodégradation du fénuron dans le système hématite/oxalate/UV mène à la formation de huit produits de dégradation aromatiques dont P8 est majoritaire, le produit P6 n'a pas été observé auparavant comme produit de dégradation du fénuron par les radicaux hydroxyle. La photodégradation du fénuron mène également à la formation de plusieurs acides carboxyliques de courte chaîne de carbone comme derniers produits de dégradation avant la minéralisation totale, la formation de ces acides carboxyliques confirme que l'addition direct des radicaux hydroxyle sur le cycle aromatique mène à son ouverture, l'ouverture du cycle aromatique conduit à la production des acides carboxyliques suivant ; acide oxalique, acide acétique et acide formique. La cinétique de formation de l'acide oxalique est caractérisée par deux phases successives ; une phase de croissance de la concentration suivi par une phase de décroissance. Ainsi, l'acide acétique peut être un produit d'oxydation de l'oxalate et non seulement le produit final de l'oxydation du fénuron par le système photo-Fenton-like.

Cette étude ne montre aucune apparition des ions nitrates pendant le traitement photochimique du fénuron par le système photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle. En revanche, la même concentration des ions ammonium a été détectée lors de l'étude de la dégradation de ces trois molécules par le système photo-Fenton-like en utilisant l'hématite naturelle comme source de fer. Ainsi, le taux de dé-halogenation des herbicides après 180 minutes de traitement sous irradiation UV est estimé à 76 % pour la solution du Monuron et 71 % pour la solution du Diuron.

La dernière partie de cette thèse se penche sur une question très peu étudiée et pourtant très importante ; le rôle de l'oxygène dissous dans le processus de dégradation du fenuron par le procédé de photo-Fenton-like, cette étude a montré que le processus ne peut pas avoir lieu en milieu désoxygéné ; aucune production de H_2O_2 n'a été observée dans le milieu désoxygéné. Une faible dégradation est causée uniquement par la photoréduction du complexe Fe(III)-hydroxy qui est une espèce prédominante à pH acide et qui produit des radicaux hydroxyle sous irradiation, le dosage des ions de Fe(II) a montré une augmentation en continue de sa concentration. La cinétique est caractérisée par une seule phase de croissance contrairement à ce qui a été observé en présence de l'oxygène. L'oxygénation du milieu permet d'améliorer la capacité oxydative du procédé et d'augmenter le taux de minéralisation du carbone organique totale et de la DCO. En effet l'oxygénation du milieu augmente indirectement la production des radicaux hydroxyle par augmentation de la production de H_2O_2 . Il a été mis en évidence pendant l'étude quantitative que l'oxygène était le réactif le plus consommé pendant la réaction de photo-Fenton-like. Le traitement de la solution contenant 10^{-4} M de fenuron et 10^{-3} M d'oxalate a permis une grande diminution de la toxicité de la solution après 360 minutes d'irradiation ; le taux d'inhibition de la bioluminescence de la bactérie *Vibrio fischeri* passe de 85% (avant le traitement) à 18% après 360 minutes de traitement.

Plusieurs travaux peuvent être envisagés pour la poursuite de cette étude : Améliorer l'activité photocatalytique de l'hématite en la dopant pour mieux absorber dans le domaine du visible ce qui permet par la suite une meilleure exploitation de la lumière solaire en photocatalyse hétérogène..

La mise en place d'un montage permettant de maintenir constant le pH du milieu et la concentration de l'oxalate dans la solution permettra d'améliorer l'efficacité du système Hématite/Oxalate/UV en limitant le phénomène de précipitation du fer à pH supérieure à 4.

Une étude plus complète en irradiation solaire permettrait de proposer les paramètres dimensionnant les réacteurs solaires.

Abstract

The photodegradation of the herbicide phenylurea by using a natural iron oxide (NIO) α -Fe₂O₃ in aqueous solution at acidic pH has been undertaken. The NIO was characterized by the Raman spectroscopy method. The degradation pathways and the formation of by-products were studied. A high-pressure mercury lamp and sunlight were employed as light source. Fenuron photodegradation using NIO with oxalic acid followed the pseudo-first order kinetics, the optimal experimental conditions were [oxalic acid]₀ = 10⁻³ M and [NIO] = 0.1 g L⁻¹ at pH 3. NIO/oxalic acid/UV system led to a low fenuron half-life (32 min). The results were even better when solar light is used (15 min). The effect of four carboxylic acids; oxalic, citric, tartaric and malic acids on the degradation efficiency was studied. Oxalic acid was the most effective carboxylic acid used on the fenuron photodegradation with NIO at pH 3. The analytical study showed many aromatic intermediates, short-chain carboxylic acids and inorganic ion.

The role of dissolved oxygen (DO) in degradation and mineralization of fenuron in the photo-Fenton-like system by using the NIO was also studied; the NIO was used as an iron source. The DO effect has been elucidated by carrying out experiments with and without oxygen, it has been found that the degradation and mineralization rate were strongly affected by change in DO concentration. In absence of oxygen, there is no photo-Fenton-like because of the lack of hydrogen peroxide, the degradation was caused only by the photo-reduction of Fe(III) complex in this case. Oxygenation improved the hydrogen peroxide production under irradiation. The mass balance of the reactive species showed that dissolved oxygen was the main reactive consumed during the process. The toxicity decrease with irradiation time proves that the intermediates generated during photo-oxidation by the photo-Fenton-like system by using a NIO are less toxic than fenuron.

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution de l'eau, elle a eu pour but d'examiner la dégradation photocatalytique d'herbicides phénylurées en solution aqueuse à pH acide, en présence d'un oxyde de fer naturel et d'acides carboxyliques. L'oxyde de fer naturel a été caractérisé par spectroscopie Raman, l'identification des produits de dégradation du fénuron et la proposition d'un mécanisme de dégradation ont été réalisées. Deux types d'irradiation ont été utilisés, i.e. l'irradiation solaire naturelle et l'irradiation par des UV générés par des lampes à vapeur de mercure. La photodégradation du fénuron en présence d'oxyde de fer naturel et l'acide oxalique obéit à une loi du premier ordre, les conditions expérimentales optimales pour ce système étaient [acide oxalique]₀ = 10⁻³ M, [Hématite naturelle] = 0.1 g L⁻¹ ; pH = 3. Le temps de demi-vie du fénuron est court (32 min) mais les résultats sont meilleurs sous irradiation solaire naturelle (15 min). L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace en photodégradation du fénuron (disparition totale), l'ordre d'efficacité varie ainsi : acide oxalique > acide citrique > acide tartrique > acide malique. L'étude analytique de la dégradation du fénuron par ce procédé a permis l'identification de huit photoproduits aromatiques, de trois acides carboxyliques à courte chaîne de carbone et des ions inorganiques. Ce travail a permis de mettre en évidence le rôle de l'oxygène dissous dans le processus de dégradation du fénuron par le procédé de photo-Fenton-like, le processus ne peut pas avoir lieu en milieu désoxygéné car aucune production de H₂O₂ n'a été observée sous irradiation UV. L'oxygénation du milieu permet d'améliorer la capacité oxydative du procédé et d'augmenter le taux de minéralisation du carbone organique totale. En effet l'oxygénation du milieu augmente indirectement la production des radicaux hydroxyle par augmentation de la production de H₂O₂. Il a été mis en évidence pendant l'étude quantitative que l'oxygène était le réactif le plus consommé par ce procédé. Le traitement de la solution contenant 10⁻⁴ M de fénuron et 10⁻³ M d'oxalate a permis de réduire significativement la toxicité de la solution initiale après 360 minutes d'irradiation.