

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

UNIVERSITE FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....
Série :.....

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE

OPTION

Chimie Analytique et Environnement

**DEGRADATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE
(HERBICIDE) PHOTOCATALYSEE PAR DES MATERIAUX
INORGANIQUE VIERGES ET DOPES PAR LA LUMIERE
ARTIFICIELLE ET SOLAIRE EN SOLUTION AQUEUSE**

Par
M^{me} Hind MECHAKRA

Devant Le Jury :

Président	Pr DJEBBAR Kamel	Université Frères Mentouri Constantine
Rapporteur	Pr SEHILI Tahar	Université Frères Mentouri Constantine
Examineur	Pr MEDJRAM M. Saleh	Université 20 Aout 1955 Skikda
Examineur	Pr DELIMI Rachid	Université Badji Mokhtar Annaba

Thèse soutenue le : 17 novembre 2016

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes vifs remerciements au Professeur SEHILI Tahar, directeur du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir accepté de diriger cette thèse. La confiance qu'il m'a témoignée et l'autonomie qu'il m'a laissée pour la réalisation de ce travail m'ont permis d'acquérir et de développer une maturité scientifique dont je lui suis profondément reconnaissante. Je tiens à lui adresser toute ma gratitude pour sa disponibilité et son dévouement sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible.

Je remercie aussi Mr. DJEBBAR Kamel, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine, de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de soutenance. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

J'adresse également mes sincères remerciements à Mr. MEDJRAM Mohamed Saleh, professeur à l'université 20 Aout 1955 Skikda et à Mr. DELIMI Rachid, professeur de l'université Badji Mokhtar Annaba, qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'examiner cette thèse.

L'analyse par spectrométrie de masse a été réalisée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), dirigé par le Professeur Christian GEORGE. Je tiens à le remercier vivement sans oublier le docteur Stéphanie ROSSIGNOL pour l'aide aux analyses des échantillons et aux discussions des résultats.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr AYACHI Abdelhakim pour sa participation à la synthèse et à la caractérisation des nanomatériaux.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement. Un grand merci à Mme DEBBACHE et Mme ZOUAGHI pour leur aide et leurs conseils tout au long de la réalisation de ce travail. Je n'oublierai pas d'exprimer ma reconnaissance à tous mes camarades et amis, Karima, Lamia, Nassira, Wassila, Seyf, Mehdi, Sihem A, Sihem B, Imene, Bisma, Houda, Hadjira, Soulef, Nesrine, Ibtissem, Safa, Yazid, Amine, Nassima, Nour, Ala et Sara. Chacun a contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

A mes parents,

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être,
ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune
dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.*

A mon cher mari Zahir,

*Ta présence, ta compréhension et ton soutien m'ont permis d'aller au bout de ce manuscrit.
Les mots me manquent pour te remercier à ta juste valeur...*

A mes aimables sœur et frère Asma et Amine,

A mes beaux-parents,

A tous ceux qui me sont chers

Liste des abréviations

POA	Procédés d'oxydation avancée
OFN	Oxyde de fer naturel
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Analyse par dispersion des électrons
DRX	Diffraction des rayons X
LN	Linuron
NPs	Nanoparticules
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
UHPLC/ESI-MS	Chromatographie liquide Ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse équipée d'une source d'ionisation electrospray
GC/ MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
COT	Carbone organique totale
HA	Acides humiques
AOS	Etat d'oxydation moyen
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO	Demande biologique en oxygène
IRCELYON	Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
HRT	Temps de rétention hydraulique
SBR	Réacteur biologique séquentiel
pKa	Constante d'acidité
<i>k</i>	Constante de vitesse
λ	Longueur d'onde
UV	Ultra-violet

BET	Brunauer-Emmet-Teller
IR	Spectroscopie Infrarouge
PZC	Point de Charge Zéro
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
e-	électron
h+	Trou positif
PEG	Polyéthylène glycol
DL50	Dose létale médiane
CL50	Concentration létale médiane
LogP_(oct-eau)	Coefficient de partage octanol/eau
LDH	Hydroxydes doubles lamellaires

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale	10
-----------------------------	----

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

1. La pollution par les herbicides et leurs traitements	13
1.1 Les herbicides	13
1.1.1. Généralités	13
1.1.2. Historique sur l'utilisation des herbicides	14
1.1.3. Devenir environnemental des herbicides	15
1.2 Les phénylurées	16
1.2.1. Structure chimique	16
1.2.2. Mode d'action	16
1.2.3. Composé modèle	17
1.2.2.1. Propriétés physico-chimiques et toxicité du linuron	17
1.3 Traitements actuels des eaux contaminées par le linuron	18
1.3.1. Procédés physiques	19
1.3.1.1. Adsorption	19
1.3.1.2. Techniques membranaires	20
1.3.2. Procédés photochimiques d'oxydation avancée	20
1.3.2.1. Photolyse directe	21
1.3.2.2. Photolyse par système combiné UV/ H ₂ O ₂	23
1.3.2.3. Oxydations par UV/O ₃ et O ₃ / H ₂ O ₂	24
1.3.2.4. Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) et Photo-Fenton UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	29
1.3.2.5. Dégradation photocatalytique	31
1.3.3. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancée	35
1.3.3.1. Procédé sonochimique	35
1.3.3.2. Procédé électrochimique	36
1.3.4. Procédés biologiques	37
2. La photocatalyse hétérogène	39
2.1 Principes et mécanismes de la photocatalyse hétérogène	39
2.2 Adsorption à la surface d'un matériau	40
2.2.1. Phénomène d'adsorption	40
2.2.2. Isothermes d'adsorption	41
2.3 Modèle cinétique « Langmuir-Hinshelwood »	43
2.4 Les matériaux semi-conducteurs	44
2.4.1. Les oxydes de fer	45
2.4.1.1. Généralité	45
2.4.1.2. Classification des oxydes de fer	45
2.4.1.3. L'oxyde de fer (III) en phase α (α -Fe ₂ O ₃)	46
a. Structure cristalline	46
b. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible ..	48
2.4.1.4. Réactivité photochimique des oxydes de fer	49
2.4.2. Les nanomatériaux	51
2.4.2.1. Généralités	51
2.4.2.2. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés des matériaux ...	51
2.4.2.3. Classification des nanomatériaux	53
Références bibliographiques - Chapitre I	54

CHAPITRE II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

1.	Produits chimiques.	63
1.1	Réactifs et solvant.	63
1.2	Préparation des solutions	64
2.	Matériaux.	64
2.1	Oxyde de fer naturel (OFN)	64
2.1.1	Source	64
2.2.2	Caractérisation	65
2.2	Nanoparticules α -Fe ₂ O ₃	65
2.2.1	Caractérisation	65
3.	Photoréacteurs et sources d'irradiation	66
3.1	Irradiation polychromatique (300 nm λ <math>< 450</math> nm)	66
3.2	Irradiation monochromatique à 254 nm	66
3.3	Irradiations en lumière solaire naturelle.	67
3.4	Radiomètre	67
4.	Techniques analytiques	67
4.1	Analyse par spectroscopie UV/visible	67
4.2	Analyse chromatographique de l'herbicide	68
4.3	Spectrométrie de masse UHPLC/MS	69
4.4	Mesures du pH	71
4.5	Méthodes de dosage chimiques	72
4.5.1	Dosage du fer (II).	72
4.5.2	La demande chimique en oxygène (DCO).	73
4.5.3	Dosage du peroxyde d'hydrogène.	74
5.	Démarche expérimentale.	75
5.1	Isotherme d'adsorption	75
5.2	Dégradation photocatalytique.	76
5.3	Cinétique de dégradation photocatalytique	76
Références bibliographique- Chapitre II		77

CHAPITRE III : Etude de la transformation photochimique du linuron en milieu homogène

	INTRODUCTION.	79
1.	Propriétés physico-chimiques du linuron	80
1.1	Solubilité	80
1.2	Propriétés spectrales.	80
1.2.1	Spectre d'absorption UV-visible	80
1.2.2	Chromatogramme HPLC	80
1.2.3	Spectre de masse.	81
2.	Etude de la cinétique, du mécanisme de dégradation et de la minéralisation du linuron en milieux aqueux	82
2.1	Effet thermique.	82
2.2	Dégradation photochimique du linuron à $\lambda=254$ nm	82
2.2.1	Etude spectroscopique	82
2.2.2	Etude cinétique	83
2.2.3	Etude analytique	84
2.3	Photolyse assistée (H ₂ O ₂ /UV) à $\lambda=254$ nm	86
2.3.1	Oxydation du linuron par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité.	86
2.3.2	Cinétique d'oxydation du linuron et détermination de la constante de vitesse (<i>k</i>).	86
2.3.3	Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène	87
2.4	Photolyse du linuron à 300 nm λ <math>< 450</math> nm	88
2.4.1	Cinétique	88

2.4.2	Influence du peroxyde d'hydrogène à $\lambda = 365$ nm	89
2.5	Photolyse du linuron sous irradiation solaire naturelle	90
2.6	Photolyse du linuron par le procédé de Fe^{2+}/H_2O_2 et $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$	91
2.6.1	Influence du pH	92
2.6.2	Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène	93
2.6.3	Influence de la concentration de fer (II)	93
2.6.4	Minéralisation du linuron	94
3.	Comparaison des performances des procédés étudiés	95
CONCLUSION		96
Références bibliographique- Chapitre III		97

CHAPITRE IV: Photodégradation du linuron en présence de l'oxyde de fer naturel

	INTRODUCTION	100
1.	Caractérisation de l'oxyde de fer naturel	101
1.1	Caractérisation par MEB/ EDS	101
1.2	Spectroscopie Raman	102
1.3	Spectroscopie UV-visible	102
1.4	Analyses DRX et BET	103
1.5	Détermination du point de charge nulle	104
2.	Comportement de l'oxyde de fer naturel en solution aqueuse	105
2.1	Dissolution de l'oxyde de fer naturel à l'obscurité	105
2.2	Dissolution de l'oxyde de fer naturel en milieu acide	106
2.3	Dissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide oxalique	107
2.4	Photodissolution de l'OFN en présence de l'acide oxalique	108
3.	Etude du mélange linuron/ Oxyde de fer naturel (adsorption)	109
3.1	Détermination du temps d'équilibre	109
3.2	Isothermes d'adsorption	110
3.3	Isotherme de Langmuir	110
3.4	Isotherme de Freundlich	111
4.	Dégradation photocatalytique du linuron - UV/OFN	113
4.1	Etude cinétique	113
4.2	Influence du pH	113
4.3	Photodégradation du linuron sous irradiation solaire naturelle	114
5.	Dégradation du linuron par le procédé Like-Fenton hétérogène	115
5.1	Etude cinétique- système OFN/ H_2O_2	116
5.2	Effet du pH	117
5.3	Effet de la quantité de catalyseur	118
5.4	Effet de la concentration de H_2O_2	119
5.5	Effet de l'isopropanol	120
5.6	Photodégradation sous irradiation solaire naturelle	121
5.7	Minéralisation du linuron	122
5.8	Etude analytique	123
6.	Effet des acides organiques sur la dégradation du linuron en milieu hétérogène	127
7.	Etude du système OFN/ Acide oxalique	128
7.1	Cinétique de dégradation du linuron dans les systèmes OFN/AOx et UV/OFN/AOx	128
7.2	Formation du peroxyde d'hydrogène	129
7.3	Effet du pH	130
7.4	Effet de la quantité d'oxyde de fer naturel	131
7.5	Effet de la concentration d'acide oxalique	132

7.6	Effet de la concentration du substrat (Modèle de Langmuir-Hinshelwood) . . .	133
7.7	Effet de l'isopropanol	135
7.8	Minéralisation du linuron (DCO)	135
7.9	Photodégradation du linuron en présence d'OFN et d'AOx sous irradiation solaire	136
7.10	Etude analytique	137
7.11	Influence des anions inorganiques sur le système UV/OFN/AOx	140
7.11.1.	Ions hydrogénocarbonate	141
7.11.2.	Ions Chlorure	142
CONCLUSION		144
Références bibliographique- Chapitre IV		146

CHAPITRE V : Photocatalyse en présence de nanoparticules d'oxyde de fer α -Fe₂O₃

	INTRODUCTION	152
1.	Synthèse de nanoparticules α-Fe₂O₃ par Sol-gel	153
2.	Caractérisation de la poudre α-Fe₂O₃.	154
2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	154
2.2	Analyse DRX	154
2.3	Spectroscopie Raman	155
2.4	Spectroscopie UV-visible	156
2.5	Calcul de la surface spécifique (BET)	157
3.	Etude thermique du système Linuron/ α-Fe₂O₃ (adsorption)	158
4.	Test de l'activité photocatalytique des nanoparticules α-Fe₂O₃	159
4.1	Dégradation du linuron en présence de nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ à 365 nm	159
4.2	Dégradation du linuron en présence de nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ sous irradiation solaire	160
4.3	Effet du pH sur l'activité photocatalytique des nanoparticules	161
4.4	Activation du système α -Fe ₂ O ₃ / UV.	162
4.4.1.	Ajout du peroxyde d'hydrogène	162
5.	Comparaison : Nanoparticules, Oxyde de fer naturel	163
CONCLUSION		164
Références bibliographique- Chapitre V		166
CONCLUSION GENERALE		169
PERSPECTIVES		171

Introduction générale

Au cours du XXème siècle, les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Cette pollution n'est pas sans impact sur le milieu naturel et la santé humaine. Les herbicides sont les types de pesticides les plus largement utilisés dans l'agriculture. Ces produits chimiques sont généralement toxiques et non biodégradables.

Dans le cas des sources d'eau usées non biodégradables ou toxiques, des traitements alternatifs doivent être utilisés. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA) pour le traitement de divers effluents. Ces procédés sont caractérisés par la production *in situ* de radicaux hydroxyle (HO^\bullet), un puissant agent oxydant ayant un potentiel d'oxydation de 2,8 V. Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Ces procédés sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens.

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique.

L'oxydation par les procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et de like-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ont été décrit comme des POA viables pour la destruction de divers polluants dans l'eau. L'utilisation des irradiations UV permet d'augmenter l'efficacité de dégradation de manière significative de ces systèmes. L'efficacité des oxydes de fer dans l'oxydation des composés organiques a été rapportée dans la littérature. En plus de leurs propriétés semi-conductrices, les oxydes de fer peuvent également être utilisés comme sources de fer dans les procédés de Fenton.

L'utilisation des oxydes de fer solides, gagne plus d'importance en raison de leurs avantages liés à leur stabilité sous irradiation, la possibilité de récupération et de réutilisation, leur faible coût et leur non-toxicité. L'oxyde de fer alpha ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou l'hématite est un semi-conducteur largement présent dans la nature, il possède une bande interdite suffisamment étroite (2.1 eV) pour absorber 45% de la radiation solaire incidente ce qui le rend un matériau avantageux pour la photocatalyse hétérogène.

Ce document a pour objectif d'étudier l'efficacité de différents POA, en particulier ceux utilisant les oxydes de fer, en vue d'application à la dépollution des effluents aqueux provenant d'activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires. L'étude a porté sur l'oxydation d'un herbicide chlorophényluréé qui est le linuron en solution synthétique. La présence de linuron a été mise en évidence dans les eaux de surface et de ruissellement urbaines, parfois à des concentrations de plusieurs microgrammes par litre. Etant donné la toxicité potentielle de cet herbicide et de ses sous-produits, son élimination des eaux naturelle s'avère une réelle nécessité.

Dans la première partie du mémoire (chapitre I) nous présenterons une synthèse bibliographique sur la décontamination des eaux polluées par les herbicides phénylurées et le linuron en particulier, les mécanismes d'oxydation par le radical hydroxyle et les réactions prépondérantes intervenant dans les différents procédés. Le mécanisme de la photocatalyse de l'adsorption et la réactivité photochimique des semi-conducteurs seront également abordés.

Dans le second chapitre, nous préciserons les méthodes expérimentales employées et le matériel et les méthodes analytiques ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs et réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de la dégradation du linuron par différents procédés photochimiques en milieu homogène, afin d'étudier leur efficacité dans nos conditions expérimentales et de déterminer les différents paramètres gouvernant ces processus.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation et la minéralisation du linuron en présence d'un oxyde de fer naturel. Le but de ce chapitre est de mesurer l'efficacité du minerai dans l'élimination du pesticide par les procédés photocatalytiques (UV/OFN, UV/OFN/H₂O₂ et UV/OFN/acide), de déterminer les constantes de vitesse de dégradation et d'élucider les mécanismes de dégradation.

Enfin, dans le cinquième chapitre nous présenterons les résultats de l'activité photocatalytique de nanoparticules d'oxyde de fer alpha (α -Fe₂O₃) synthétisées au laboratoire en vue d'application à la dépollution des eaux contaminées par le linuron. Le mémoire se termine par une conclusion générale et les perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1. La pollution par les herbicides et leurs traitements

Depuis la révolution industrielle, l'exploitation des terres agricoles s'intensifie au rythme de la croissance exponentielle de la population mondiale. En plus des progrès technologiques, l'agriculture se dote aujourd'hui de produits chimiques plus performants afin de contrer l'infestation de mauvaises herbes. Les agriculteurs épandent différents herbicides dans le but d'augmenter la qualité et la production des récoltes, qui élimineront entièrement ou partiellement les parasites végétaux.

Bien que l'utilisation d'herbicides devienne souvent indispensable pour les pratiques agricoles, ils représentent également un facteur de risque de qualité, car ces substances sont généralement toxiques et non biodégradables. Ils peuvent conduire à des ions contaminant des eaux de surface et des eaux souterraines. La contamination de l'eau de surface peut avoir des effets écotoxicologiques pour la flore et la faune aquatiques et pour la santé humaine [1]. Ainsi, 15 à 20 % de ces produits chimiques sont considérés cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens [2], [3].

Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation majeure. En Europe, une réduction de 25% des quantités d'herbicides utilisées sur les cultures de céréales n'entraînerait pas de diminution des rendements.

1.1. Les herbicides

1.1.1. Généralités

Les herbicides constituent la famille la plus utilisée des pesticides en tonnages et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Les herbicides exploités aujourd'hui appartiennent soit à la chimie inorganique soit à la chimie organique. Dans le premier type, nous retrouvons des composés tels que le chlorate de soude, le sulfate de fer, le sulfamate d'ammonium et les sels de cuivre. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèse. Parmi les différents herbicides, certaines substances procurent un désherbage total en éliminant toute végétation qui se voit exposées et affectées par le produit chimique tandis que d'autres assurent un désherbage sélectif impliquant un seul type de mauvaises herbes sans que la culture saine en soit grandement affectée. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination

progressive. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes. Les plus représentées sont les carbamates (chlorprophame, triallate...), les urées substituées (linuron, diuron,...), les triazines (atrazine, simazine,...), les chlorophenoxyalcanoïques (2,4-D, MCPA, ...) et les amides (alachlore, propyzamide...).

Les herbicides ont été développés dans le but de répondre à une demande grandissante exigeant une meilleure qualité de récolte, une production abondante et ce, tout en diminuant les coûts.

1.1.2. Historique sur l'utilisation des herbicides

Avant l'utilisation généralisée des herbicides chimiques, on avait recours à des méthodes de lutte culturale, par exemple en modifiant le pH du sol, la salinité, ou les niveaux de fécondité, pour lutter contre les mauvaises herbes. La lutte mécanique (qui comprend le travail du sol) a également été utilisée dans ce but et l'est encore.

L'usage des herbicides chimiques a commencé dans les années 1880, uniquement avec des composés inorganiques (minéraux). En 1896, Louis Bonnet réussit en France le désherbage du blé contre la moutarde des champs (*Sinapis arvensis*) à l'aide d'une solution de 6 % de sulfate de cuivre. Par la suite, d'autres sels sont utilisés ainsi que l'acide sulfurique dilué. Celui-ci est largement employé en France entre les deux guerres mondiales sous l'impulsion de l'agronome Edmond Rabaté. On l'utilise sur les cultures de céréales malgré ses inconvénients lié à sa forte corrosivité et au fait qu'il n'élimine pas certaines mauvaises herbes (notamment les graminées). Il n'est remplacé définitivement par les herbicides de synthèse que dans les années 1960 [4].

Les premiers herbicides organiques apparaissent avant la Seconde Guerre Mondiale, c'est le cas du 4,6-dinitro-ortho-crésol (DNOC) breveté en France en 1932 par Pastac et Truffaut ou du pentachlorophénol (PCP) introduit aux États-Unis en 1936 comme agent de préservation du bois et employé dès 1940 comme désherbant des céréales [4]. A partir de ce moment, plusieurs substances chimiques furent développées telles les triazines (1955) et les chloroacetamides (1956) [5]. Certains produits chimiques étaient d'abord utilisés en tant qu'insecticides ou fongicides mais, en voyant leurs effets correspondant d'avantage à ceux des herbicides, ils furent intégrés comme tels sur le marché. Avec l'accroissement de l'application des herbicides depuis la deuxième guerre mondiale, les méthodes traditionnelles

sont délaissées au profit d'une méthode chimique moins coûteuse au niveau de la main-d'œuvre et plus rentable.

1.1.3. Devenir environnemental des herbicides

Les herbicides et leurs produits de décomposition constituent une classe importante de polluants des eaux de surface et des eaux souterraines. Leur sort est régi principalement par les propriétés du sol telles que la structure, la teneur en matière organique, le pH, la pente, la porosité et l'activité biologique [6]–[10]. L'importance de chaque processus de transfert sera également dépendant des conditions d'application. En général, le transfert des herbicides, une fois épandus sur les champs, peut se produire de différentes façons:

- La dégradation par voie chimique, microbiologique ou photochimique. La dégradation détermine le taux de transformation des herbicides dans l'environnement, et combien de ses métabolites (produits de dégradation) sont présents dans l'environnement, où et pour combien de temps.
- L'adsorption des herbicides de l'eau du sol aux particules du sol est l'un des processus chimiques les plus importants, ce processus limite la mobilité dans les sols en réduisant la quantité d'herbicides disponibles pour l'eau du sol de percolation.
- Le drainage en profondeur ou transport latéral par ruissellement. Le transport à partir de la zone de traitement est provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et cours d'eau). Il détermine où et comment les herbicides se déplacent dans l'environnement.

Il a également été démontré que certaines quantités atteignent l'air et peuvent se répandre sur de longues distances. Ceci est provoqué par élévation de température ou de vent favorisant la volatilisation des substances ou leurs dispersions au cours du traitement.

La présence des herbicides, même à faible concentration, provoque un problème majeur à la fois dans l'industrie du traitement de l'eau et l'assainissement des sols. Ceci est la raison pour laquelle les concentrations d'herbicides dans l'eau potable ont été limitées, par exemple par la directive européenne Nr. 98/83 / CE à 0,1 pg L⁻¹ pour chaque pesticide et une concentration globale de 0,5 pg L⁻¹ pour la somme de tous les pesticides.

1.2. Les phénylurées

1.2.1. Structure chimique

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique. Leur nomenclature se termine par le suffixe « uron ».

Deux principaux groupes peuvent être distingués, ils recouvrent les composés présentant une fonction *N*-terminale substituée par deux fonctions méthyle ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy respectivement. En dehors de ces deux groupes, certains phénylurées spécifiques ont été développées telles que le siduron [3-phényl-1(2-méthylcyclohexyl)urée] ou le daimuron [3-(4-méthylphényl)-1-(1-méthyl-1-phényléthyl)urée].

Découvertes dans les années 1950, les phénylurées ont des propriétés herbicides. Ils sont utilisés pour l'inhibition de la photosynthèse et sont largement utilisés pour contrôler les mauvaises herbes dans différentes cultures. La variété des substituants introduits dans leur structure permet d'obtenir des produits sélectifs.

Les phénylurées ont reçu une attention particulière au cours des dernières années en raison de leur haute biotoxicité et les propriétés cancérigènes possibles. De plus, ces composés nécessitent plusieurs semaines, voire des mois, pour être retiré de l'environnement.

1.2.2. Mode d'action

L'absorption des phénylurées est essentiellement racinaire, ils sont véhiculés par la sève brute, pour s'accumuler dans les feuilles où ils inhibent la photosynthèse. Les molécules de l'herbicide pénètrent dans les chloroplastes et bloquent le transfert électronique au niveau du photosystème II [11].

La sélectivité d'un pesticide est liée aux phénomènes de pénétration dans la plante et de transport vers les sites cibles ainsi qu'à l'aptitude de la plante à le métaboliser en composés inactifs. Les phénylurées sont généralement dégradés au sein des plantes par des réactions d'oxydations concernant principalement la fonction alkyle portée par le cycle ou l'azote terminal. Les produits formés correspondent à des composés *N*- désubstitués.

1.2.3. Composé modèle

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi comme composé modèle le « linuron » ou [3-(3,4-dichlorophényl) -1-méthoxy-1- méthylurée] (Fig. I.1).

Le linuron est un phénylurée substitué sélective du groupe N-méthoxy-N-méthyle. Bien que linuron est modérément persistant et relativement immobile dans le sol, le ruissellement et le lessivage peut entraîner la migration de ce composé dans le eaux de surface et les nappes d'eau souterraines, avec des risques environnementaux qui en découlent [12]. Par conséquent, la compréhension de l'atténuation naturelle du linuron dans l'environnement est importante.

Dans des conditions sur le terrain, le temps de demi-vie pour linuron varie de 30 à 150 jours pour les différents types de sol, avec une demi-vie moyenne estimée à 60 jours [13].

Le linuron est un herbicide hydrophobe qui a été de plus en plus détecté dans la surface et l'eau souterraine et est principalement adsorbé par la fraction de matière organique du sol [14]. Etant donné la toxicité potentielle de cet herbicide et de ses sous-produits, son élimination des eaux naturelles s'avère une réelle nécessité.

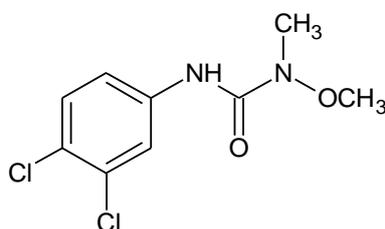


Fig. I.1 : Structure chimique du linuron.

1.2.2.2. Propriétés physico-chimiques et toxicité du linuron

L'ensemble des propriétés physico-chimiques et toxicologiques du linuron sont regroupés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du linuron

Formule brute	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂
Masse moléculaire (g mol⁻¹)	249,09
Solubilité dans l'eau (mg L⁻¹)	75 à 25 °C

pKa	12
Pression de vapeur (Pa) à 24°C	0,002
DL50 (mg kg⁻¹)	
ingestion rat	1 146
peau rat	> 2 500
CL50 (mg/m³/4 heures) inhalation rat	48
Demi-vie dans le sol (jours)	60
LogP_(oct-eau)	3,2

Le linuron est considéré comme étant modérément ou hautement toxique pour les organismes aquatiques [15]. En outre, le linuron est soupçonné d'agir comme un antagoniste pour le récepteur des androgènes affectant le système reproducteur mâle et donc est également source de préoccupation pour la santé humaine [16].

Peu de publications sont disponibles sur la toxicité des métabolites. Toutefois, certains produits potentiels de dégradation sont connus pour leurs risques carcinogènes (dérivés phénoliques, anilines).

1.3. Traitements actuels des eaux contaminées par le linuron

Les pesticides représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface. La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

Quand un herbicide est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous produits appelés métabolites et éventuellement du dioxyde de carbone et de l'eau, chacune de ces métabolites possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que l'herbicide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue.

1.3.1. Procédés physiques

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation).

1.3.1.1. Adsorption

Les herbicides peuvent être immobilisés par adsorption dans les particules du sol ou piégés par des plantes. Plusieurs études se sont intéressées à l'étude de l'adsorption des phénylurées sur différents supports (argiles, particules du sol, matériaux de synthèse...).

L. Cox et A. Walker (1998), ont étudié l'adsorption de deux herbicides à base d'urée substituée dans trois différents sols. L'adsorption du linuron (3- (3,4-dichlorophényl) -Imethoxy- l-méthylurée) et de l'isoproturon (3- (4-isopropylphényl) -1,1-diméthylurée) a été suivie en fonction du temps de séjour dans le sol [17]. Les études ont été réalisées à deux températures d'incubation (5 °C et 20 °C), avec des teneurs équivalentes à la capacité du champ d'humidité du sol. L'adsorption a augmenté avec le temps de séjour dans le sol, et les hausses ont été plus prononcées à 20 °C qu'à 5 °C, ce qui suggère une interaction entre adsorption et dégradation.

L'adsorption du linuron a également fait l'objet de travaux de recherches récentes [18], [19]. Ces études ont été effectuées sur de nouveaux supports adsorbants à base d'hydroxydes doubles lamellaires (LDH), dont la structure est composée d'hydrotalcite, liée à celle de la brucite $Mg(OH)_2$.

Chaara et al. (2012) ont étudié l'absorption de divers herbicides, dont le linuron, sur des adsorbants (LDH) à base d'hydrotalcite intercalés par le dodécylsulfate $[Mg_3Al(OH)_8][CH_3(CH_2)_{10}CH_2SO_4].nH_2O$ (HT-DDS) ou des anions sébacates $[Mg_2-Al(OH)_8]_2[OOC(CH_2)_8COO].nH_2O$ (HT-SEB) [18]. Les produits d'adsorption ont été caractérisés par différentes techniques dont (DRX, FT-IR et TG). L'étude a conclu que la nature chimique, ainsi que la quantité chargée de l'anion organique intercalaire, peuvent influencer l'adsorption de linuron sur les LDH.

De même, Pavlovic et al. (2013) [19] ont étudié l'adsorption du linuron en solution aqueuse sur un adsorbant de type LDH- caprylate. Dans cette étude, quelques-unes des couches de cations Mg^{2+} ont été remplacés par des couches de Al^{3+} dans la structure LDH. L'effet de

divers paramètres, tels que le pH de la solution, le temps de contact et les concentrations de pesticide initiale, sur la capacité d'adsorption de la LDH-Cap a été étudiée ainsi que les cinétiques d'adsorption. L'élution des pesticides de LDH-Cap avec différents solvants a également été étudiée afin d'explorer le type d'interactions adsorbant-adsorbat impliqués dans le processus d'adsorption.

1.3.1.2. Techniques membranaires

Les techniques dites de séparation par membranes sont de nouvelles techniques, très performantes dans le domaine du traitement de l'eau qui ont vu récemment le jour. Leur principe consiste non pas à éliminer chimiquement les micropolluants mais à les extraire physiquement. Elles présentent en effet l'avantage de n'utiliser aucun réactif chimique. Le principe d'action de ces membranes est simple puisqu'il consiste en un filtrage mécanique. Les techniques de séparation membranaires commencent depuis peu à être utilisées à grande échelle au niveau industriel. L'inconvénient de ces nouveaux traitements est leur coût élevé.

De nouvelles techniques d'ingénierie ont développé avec succès des réacteurs à base de biofilms fixés sur des membranes pour le traitement des eaux usées industrielles et municipales. Puisque dans l'environnement, les bactéries ont la capacité de coloniser les surfaces pour former des structures en 3 dimensions complexes appelées biofilms.

La dégradation du linuron sur des réacteurs à biofilms immobilisés (membranaires) a été étudiée par Breugelmans et al. (2010) et l'effet des conditions d'alimentation sélectives a été mesuré [20]. Les résultats ont montré que l'efficacité de dégradation du linuron et de son métabolite (3,4-dichloroaniline) sur des biofilms est fortement influencée par les conditions nutritives employées.

1.3.2. Procédés photochimiques d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont basés sur la génération in situ d'un oxydant radicalaire très fort qui est le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$. Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ (chimique, électrochimique, sonochimique ou photochimique)

Les premières études réalisées sur la photodécomposition du linuron ont mis en évidence qu'une exposition aux rayonnements ultraviolets entraîne une dégradation de l'herbicide ainsi qu'une diminution de sa phytotoxicité [21]. Par la suite, différentes techniques ont été

employées afin d'évaluer la dégradation en milieu aqueux et d'identifier les sous-produits générés.

1.3.2.1. Photolyse directe

La photolyse est un processus photochimique qui est basé sur une interaction entre la lumière et la matière. Lorsqu'un rayon de lumière traverse une solution, le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seul le dernier processus peut amener à une réaction chimique.

La première étape, dans un mécanisme d'oxydation, consiste en l'absorption d'un photon par la molécule pour donner un état excité :



Ce dernier peut retourner à son état initial lorsqu'il réagit avec l'oxygène, ou génère un radical cation par un mécanisme de transfert d'électrons selon les équations :



La molécule excitée peut dissiper l'énergie par plusieurs voies de désactivation (photophysique ou photochimique). Les processus photophysiques consistent en la désactivation radiative (ou luminescence) ou non radiative.

Les processus photochimique permettent le transfert d'énergie non radiatif entre deux molécules. Une molécule B (donneur), dans un état électroniquement excité, peut transférer son énergie à une molécule A (accepteur). Ces molécules électroniquement excitées peuvent subir un certain nombre de processus photochimiques primaires de désactivation: réarrangement, formation de radicaux, isomérisation et ionisation.

La dégradation du linuron par photolyse directe a été étudiée par Valérie Faure et Pierre Boule (1997), l'étude a été réalisée sous rayonnement UV 254 nm, 310 nm et 365 nm [21]. Les principaux photoproduits formés dans la phototransformation du linuron sont essentiellement issus de la photohydrolyse, à savoir l'hydroxylation avec libération d'ions halogénure et de l'élimination d'un groupe méthoxy (fig. I.2). Cette étude a montrée que l'orientation de la réaction de dégradation du linuron dépendait de la longueur d'onde d'irradiation: à courtes longueurs d'onde (254 nm), la déméthoxylation est favorisée ainsi que la photohydrolyse en

position méta, alors qu'en « lumière noire », à savoir des longueurs d'onde supérieure à 330 nm, la photohydrolyse en position para est la principale réaction observée.

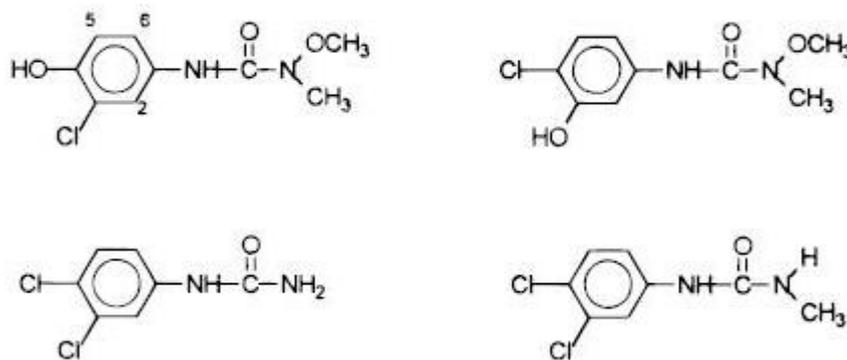


Fig I.2 : Principaux photoproduits issus de la photolyse directe du linuron, selon V.Faure et P. Boule [21].

La méta-hydroxylation sur le cycle avec déchloration est la réaction courante observée avec les chlorobenzènes et les 3-halogénophénols. Elle résulte d'une substitution nucléophile impliquant une molécule d'eau (Fig. I.3(a)), et pour cette raison qu'elle a été appelée la photohydrolyse. La présence d'un groupement méthoxy sur l'azote réduirait la stabilité de la solution dans l'obscurité. Le mécanisme de déméthoxylation a également été proposé par V. Faure et P. Boule et est représenté sur la figure I.3 (b). Dans les conditions de l'étude, une lente hydrolyse avait conduit à la formation de l'aniline dihalogénée.

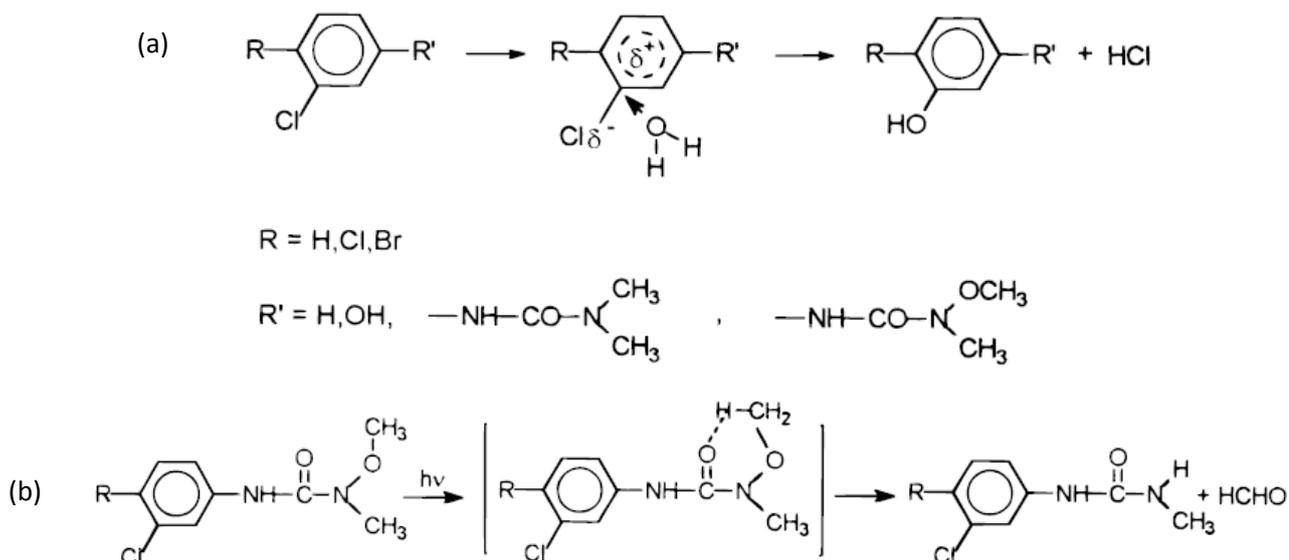
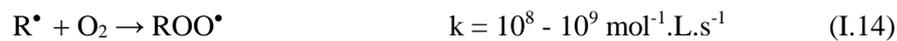
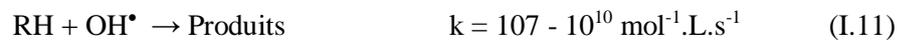
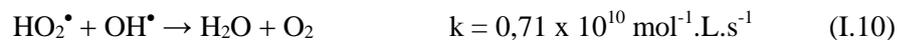
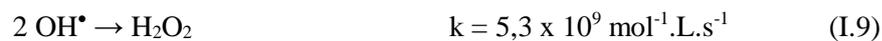
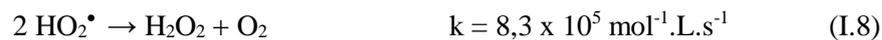
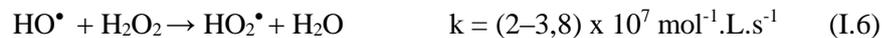


Fig I.3 : Mécanismes des réactions photo-induites proposés par V. Faure et P. Boule (1997), (a) photohydrolyse (b) déméthoxylation.

1.3.2.2. Photolyse par système combiné UV/ H₂O₂

Le couplage UV/ H₂O₂ a été employé la première fois par Koubeck (1975) [22], pour la désintoxication de l'eau. L'addition du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ dans le milieu réactionnel irradié, améliore l'efficacité de l'oxydation par la formation des radicaux hydroxyle [23], [24].

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière aux longueurs d'onde inférieures à 360 nm pour donner deux radicaux •OH (eq. I.4). La production efficace et rapide de radicaux •OH permet de créer les réactions radicalaires suivantes [25], [26]:



Ce procédé a été utilisé par Javier Benitez et al. (2006) pour la dégradation de quatre phénylurées (linuron, chlorotoluron, diuron et isoproturon) [27]. Les herbicides ont été d'abord irradiés individuellement par rayonnement UV monochromatique 254 nm en solution aqueuse et l'influence de divers paramètres sur le processus de photodégradation ont été étudiés. Les constantes de vitesse de premier ordre et les rendements quantiques ont été évalués. La vitesse d'oxydation la plus élevée a été enregistrée avec le linuron avec la séquence des taux de dégradation suivante: linuron > chlortoluron > diuron > isoproturon.

La photooxydation simultanée du mélange d'herbicide dans différents types d'eau a également été réalisée par UV seul, et par le système combiné UV avec le peroxyde d'hydrogène. L'influence de la présence ou l'absence de l'alcool tert-butyle, des types d'eau et de la concentration en peroxyde d'hydrogène ont été étudiés.

La photooxydation simultanée du mélange d'herbicide dans différents types d'eau (eau ultra-pure, eau minérale commerciale, eaux souterraines et de l'eau du lac) a montré la même tendance de réactivités sous rayonnement UV seul qu'en système combiné UV/H₂O₂ : à savoir, linuron > chlortoluron > diuron > isoproturon. Cette étude a montré que les taux d'oxydation pour chaque herbicide étaient plus élevés dans l'eau ultra-pure. Pour chaque herbicide et dans tous les types d'eau, la présence de H₂O₂ a amélioré la vitesse de photodégradation en raison de la génération de radicaux hydroxyle. Un modèle cinétique a été établi. Ce modèle permet de prévoir et de modéliser l'élimination des phénylurées dans tout type d'eau.

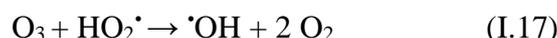
1.3.2.3. Oxydation par UV/O₃ et H₂O₂/O₃

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'absorption à 253,7 nm [28]. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres (eq.I.15). Ces radicaux, en l'absence d'autres composés susceptibles de les intercepter, initient une chaîne de réactions radicalaires. :

Initiation :



Propagation :



Terminaison :



Le procédé de peroxydation, ou le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyle.

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO₂⁻; pK_a = 11,6) sur l'ozone pour former des radicaux libres (·OH, HO₂·) selon l'eq. I.20 [29].



Une fois libérés, les radicaux initient d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale par Paillard *et al.* (1988). Le pH est alors de 7,7 et le rapport H₂O₂/O₃ est égal à 0,5 [29].

Le procédé d'ozonation a été appliqué pour le traitement des eaux contaminées par des phénylurées dès les années 1990. Meijers et *al.* (1993, 1995) ont évalué l'influence de différents paramètres sur le processus d'ozonation (pH, température, concentration en ozone). Ils ont également reporté que les phénylurées avaient une forte réactivité avec l'ozone et que l'augmentation du taux d'O₃ ou son association avec le peroxyde d'hydrogène permettrait une dégradation totale et rapide des pesticides [30], [31]. Des études cinétiques ont également été effectuées afin d'établir les constantes de vitesse de dégradation des phénylurées par ozonation [32], [33].

De même Tahmasseb et *al.* (2002) ont étudié la dégradation de quatre chlorophénylurées (diuron, linuron, Monuron et monolinuron) par ozonation et par combinaison O₃/H₂O₂ [34]. Dans cette étude, le formamide -N(CH₃)(CHO) apparaît comme un intermédiaire important de dégradation.

La vitesse de dégradation du linuron suit une cinétique de premier ordre. Les sous-produits ont été caractérisés par spectrométrie de masse et un mécanisme de dégradation par le système O₃/H₂O₂ a été proposé (Fig.I.4). L'hydroxylation du phényle apparaît comme une voie d'oxydation concurrentiel dans la série monolinuron / linuron. Cependant, la réaction de départ est la N-déméthoxylation.

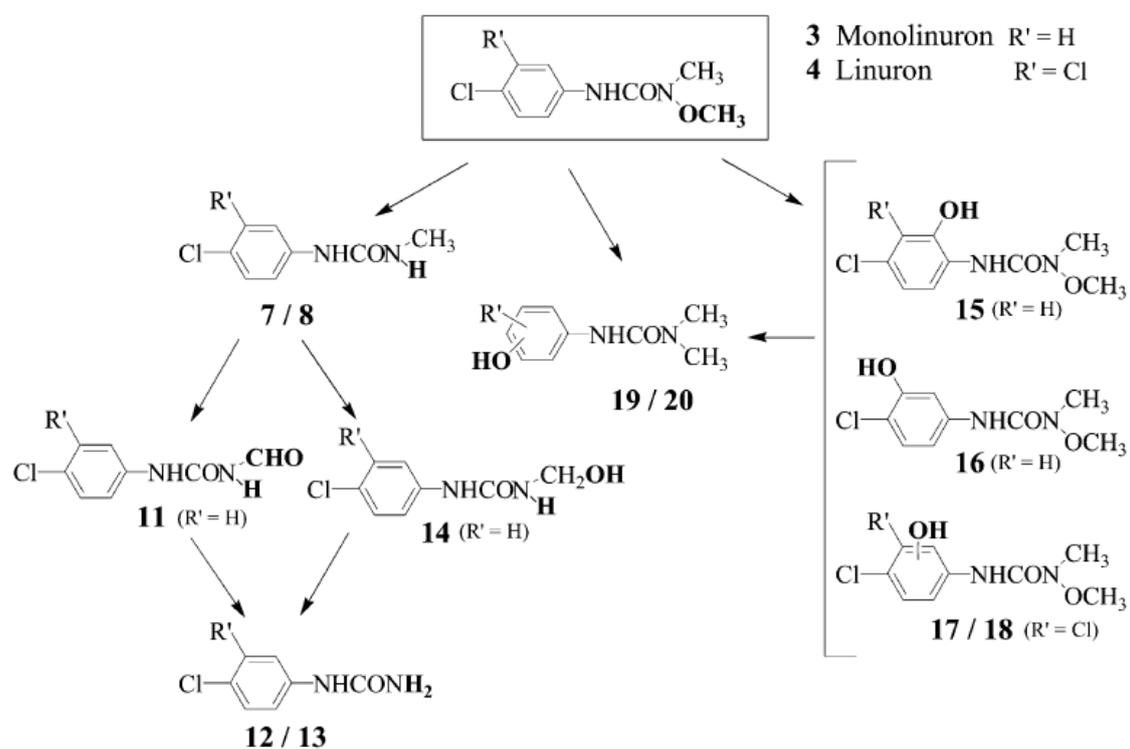


Fig I.3 : Mécanisme de dégradation du linuron par O₃/H₂O₂, selon Tahmasseb et *al.* (2002)

La dégradation du linuron par UV, Ozonation (O₃) et UV/O₃ a également été étudiée par Rao et *al.* (2009, 2010) [35], [36]. En 2009, la dégradation et la minéralisation du linuron a été examinée en phase aqueuse. L'effet du pH initial, la dose d'ozone et l'intensité lumineuse sur le taux de décroissance du linuron ont été étudiés et un modèle a été proposé.

En 2010, une étude approfondie de la dégradation du linuron a été réalisée. L'effet de divers anions sur les performances de l'ozonation a été examiné. Le système UV/O₃ a démontré la meilleure performance parmi ces trois processus en termes de décroissance du linuron, de minéralisation, de déchloration et de dé-nitrogenation.

Une étude analytique a été effectuée par LC/ESI-MS. La N-déméthoxylation, la photohydrolyse avec ou sans déchloration et la N-déméthylation se sont révélées être les principales voies de dégradation du linuron sous irradiation UV à 254 nm alors que la N-déméthoxylation, la déchloration et l'hydroxylation sur le noyau benzénique ont été observées à être impliqués dans le processus d'ozonation. Huit nouveaux produits intermédiaires ont été identifiés dans cette étude s'ajoutant à ceux cités dans les précédentes études.

Différentes voies de dégradation ont été proposées sur la base des intermédiaires identifiés dans les trois processus étudiés (Fig. I.4, I.5).

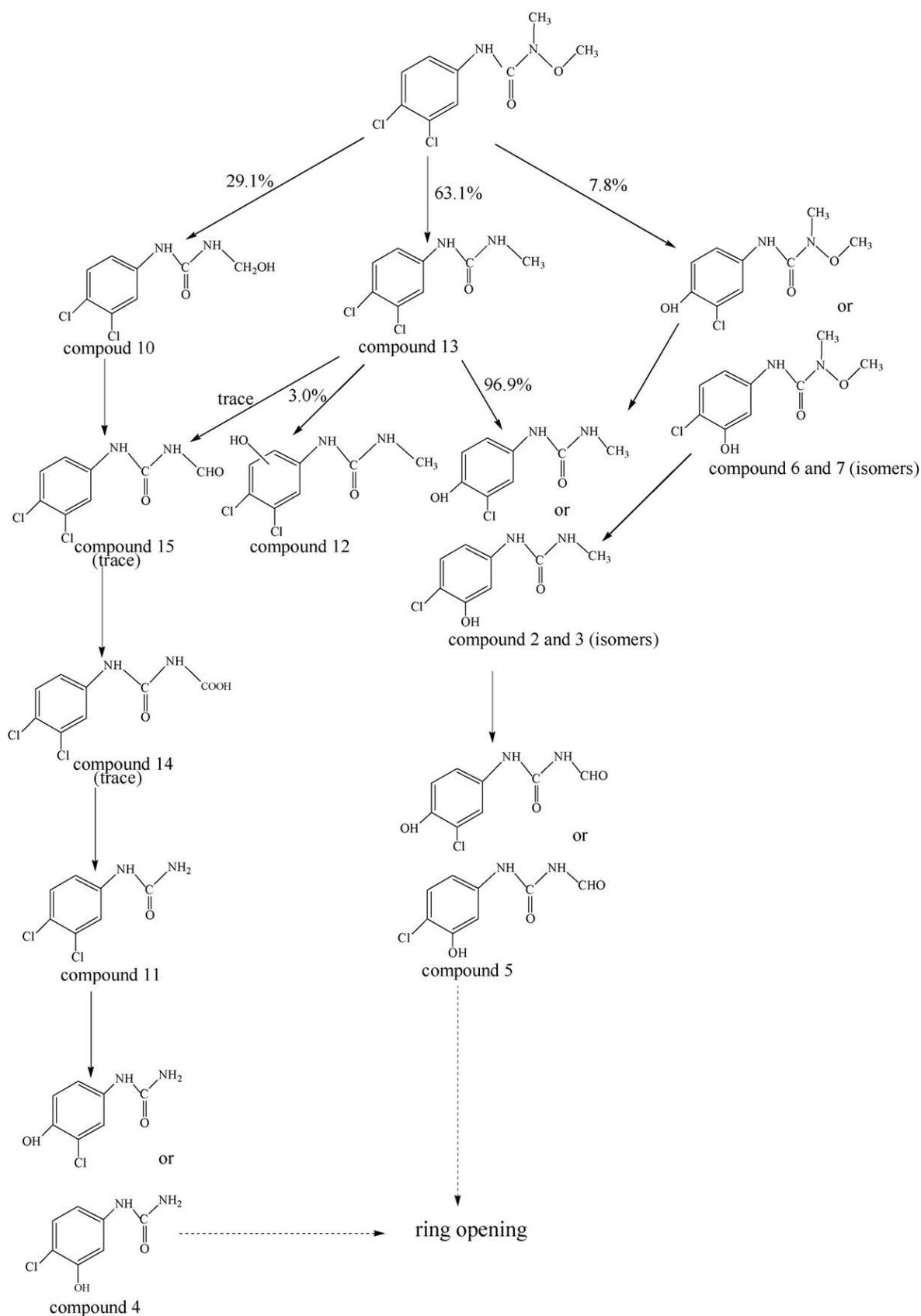


Fig. I.4 : Voie de dégradation du linuron sous irradiation UV à 254 nm par Rao et al. (2010).

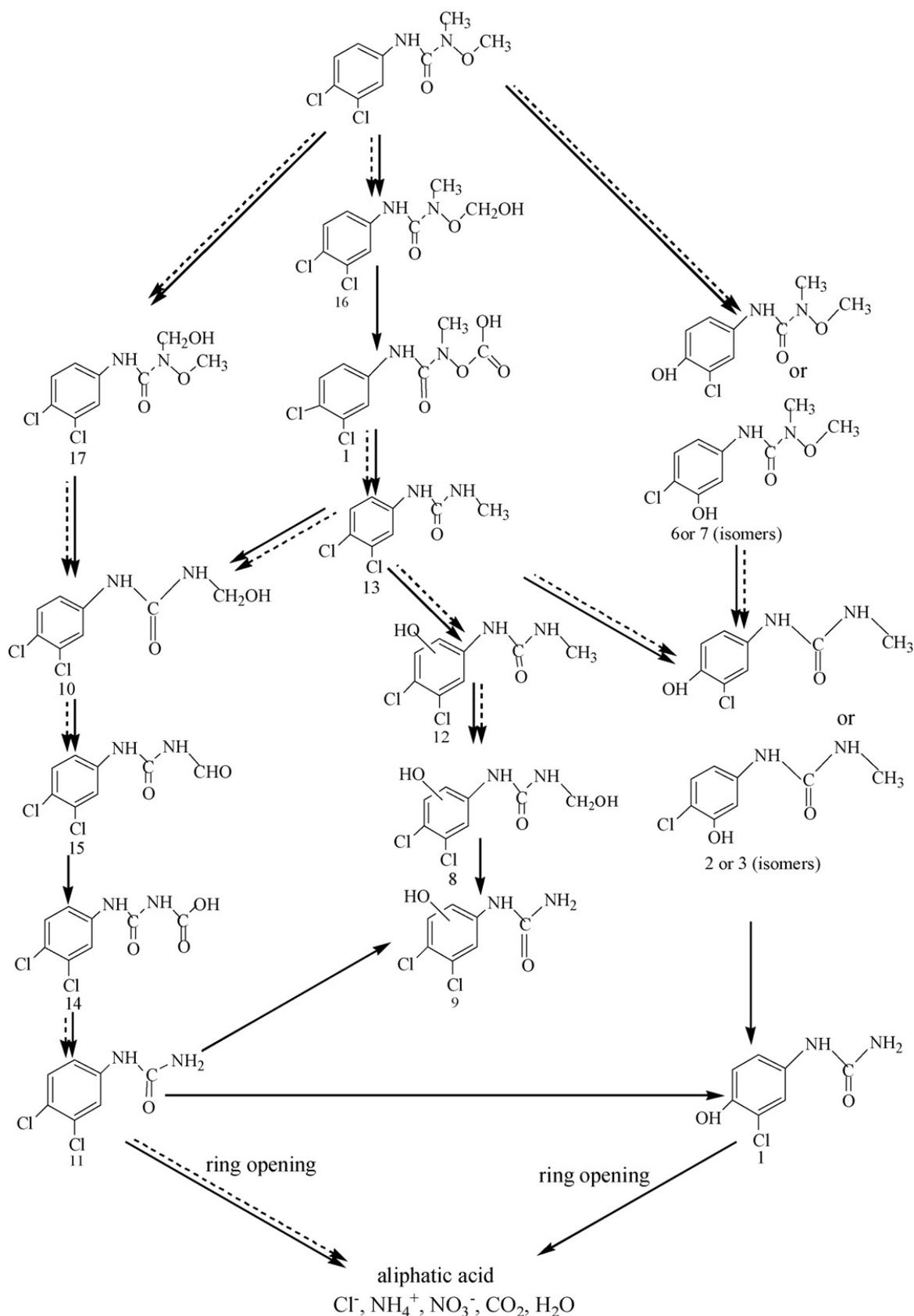


Fig. I.5 : Les voies de dégradation du linuron par ozonation et UV/O₃ par Rao et al. (2010).[36] (Les flèches pleines indiquent le processus O₃/UV tandis que les flèches en pointillés indiquent le procédé d'ozonation).

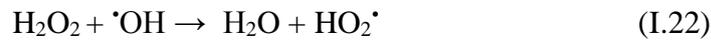
1.3.2.4. Procédés Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et photo-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. En 1894, Fenton rapporta que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [37]. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été proposée, par la suite, par Haber et Weiss (1934) [38]. La réaction est du type radicalaire communément appelée réaction de Fenton:

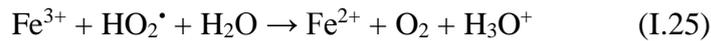
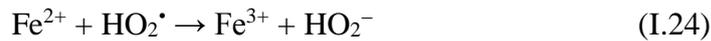
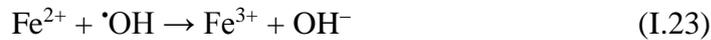
Initiation:



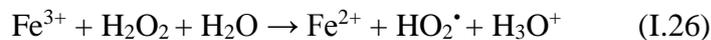
Propagation :



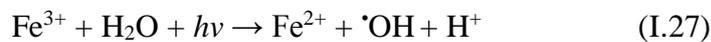
Terminaison :



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



Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyle (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



En effet, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} . Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [39].

Katsumata *et al.* (2005), ont étudié la dégradation et la minéralisation du linuron en solution aqueuse par le procédé photo-Fenton [40]. De nombreux facteurs tels que la valeur du pH et les concentrations initiales de Fe (II) et de H₂O₂ affectant la dégradation ont été évalués. L'étude a montré que cet herbicide se dégrade totalement au bout de 45 min d'irradiation. La cinétique de dégradation suit une loi de 1er ordre.

La dégradation du linuron a été atteinte au bout de 20 minutes d'irradiation. Tandis que le progrès de la minéralisation, suivi par carbone organique total (COT), est de 90% au bout de 25 heures. Ces résultats indiquent la formation de composés intermédiaires persistants, qui sont difficiles à dégrader par ce système photocatalytique.

Par ailleurs, les photoproduits de linuron au cours du processus photocatalytique ont été identifiés par GC-MS et la voie de dégradation a été proposée (fig. I.6).

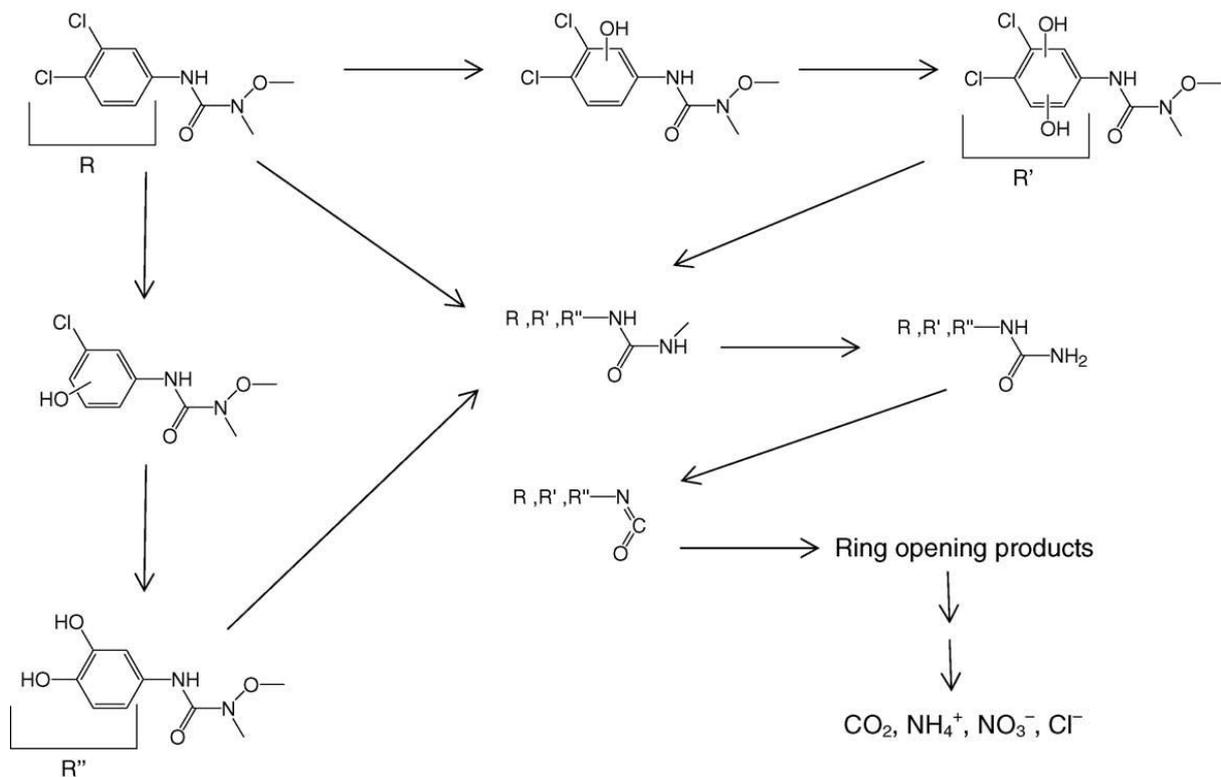


Fig. I.6 : Mécanisme de dégradation du linuron par le procédé photo-Fenton proposé par Katsumata *et al.* (2005).[40]

1.3.2.5. Dégradation photocatalytique

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. En général, un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite peut déclencher l'excitation des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), laissant un trou positif, h^+ derrière. La photocatalyse permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques adsorbés sur le catalyseur, grâce à la génération de radicaux libres tels que les radicaux hydroxyle $\cdot OH$ et les radicaux superoxyde $O_2^{\cdot -}$. Le principe et le mécanisme de la photocatalyse vont être discutés dans la deuxième partie de ce chapitre.

La dégradation photocatalytique de nombreux herbicides phénylurées a déjà été entreprise. Généralement, ils sont totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long [41], [42]. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la dégradation du linuron en milieu hétérogène. L'ensemble des travaux ont été réalisés soit sous rayonnement solaire, soit en utilisant des lampes UV simulant ce rayonnement ou fixant une longueur d'onde précise.

Zouaghi et *al.* (2007) ont étudié la dégradation photocatalytique de deux herbicides, le monolinuron et le linuron, dans une suspension de TiO_2 [43]. La photoréactivité des deux phénylurées a été comparée et l'influence de différents paramètres sur la cinétique de dégradation a été évaluée. L'étude comparative de la dégradation des deux herbicides a montré que les deux composés présentent une réactivité comparable avec le système TiO_2 /lumière solaire simulée. Dans les conditions opératoires de cette étude, la dégradation photocatalytique du linuron suit une cinétique de pseudo ordre 1. La pseudo-constante k est inversement proportionnelle à la concentration initiale en pesticide et peut être décrite par une équation de Langmuir-Hinshelwood.

De même Y.F. Rao et W. Chu (2010) ont étudié la dégradation du linuron en présence de TiO_2 en suspension (avec et sans peroxyde d'hydrogène) sous irradiation de lumière visible à 419 nm [36]. L'efficacité de l'élimination du linuron en présence de TiO_2 P25 peut être augmentée de 10% à près de 100%, après 3 h de réaction, en ajoutant simplement du H_2O_2 dans le système. Différents types de TiO_2 dont l'anatase, la rutile et TiO_2 -P25 présentaient différentes activités photocatalytiques sur la décroissance du linuron.

L'activité photocatalytique d'autres oxydes métalliques (semi-conducteurs) a aussi été testée par la même équipe de recherche. Parmi les trois oxydes semiconducteurs étudiés (TiO_2 , ZnO , WO_3), le ZnO a été jugée être le plus efficace pour la réaction sans H_2O_2 . Un niveau de pH initial neutre a été jugée favorable à la photocatalyse assistée H_2O_2 sous lumière visible, ce qui rend le procédé plus attractif pour une application réelle.

Par la suite, Chekir et *al.* (2012) ont testé l'efficacité d'un Photoréacteur solaire (fig. I.7) installé dans la ville de Tipaza (Algérie) pour la dégradation du linuron sous lumière solaire naturelle en présence de TiO_2 [44]. Les résultats des tests préliminaires ont montré que le traitement photocatalytique solaire a donné un taux d'élimination de 70% pendant plus de 300 minutes.



Fig. I.7: Prototype du réacteur photocatalytique tubulaire (Unité de Développement des Équipements Solaires UDES (Bou Ismail, Tipaza) 2010).

La dégradation de quatre phénylurée substituée (chlortoluron, diuron, fluométuron, isoproturon et linuron) a également été étudiée dans des suspensions aqueuses de ZnO , TiO_2 , WO_3 , SnO_2 et ZnS à l'échelle industrielle dans le pilote solaire de Murcia (Espagne) par José Fenoll et *al.* (2013) [45]. La comparaison des cinq catalyseurs a montré que le ZnO est le plus efficace pour l'élimination de tous les composés étudiés. La dégradation primaire des herbicides suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Dans les conditions de l'étude, le temps nécessaire pour la dégradation de 90% variait de 23 à 47 minutes pour l'isoproturon et le linuron, respectivement dans le système $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /lumière solaire. Huit produits de transformation ont été identifiés par HPLC/MS au cours des expériences, bien qu'à la fin de la période d'irradiation (240 min), les concentrations étaient inférieures à la limite de détection.

Les voies métaboliques proposées impliquent la N-déméthylation et la N-déméthoxylation des N-méthoxy-N-méthyl-urées substitués (Fig .I.8).

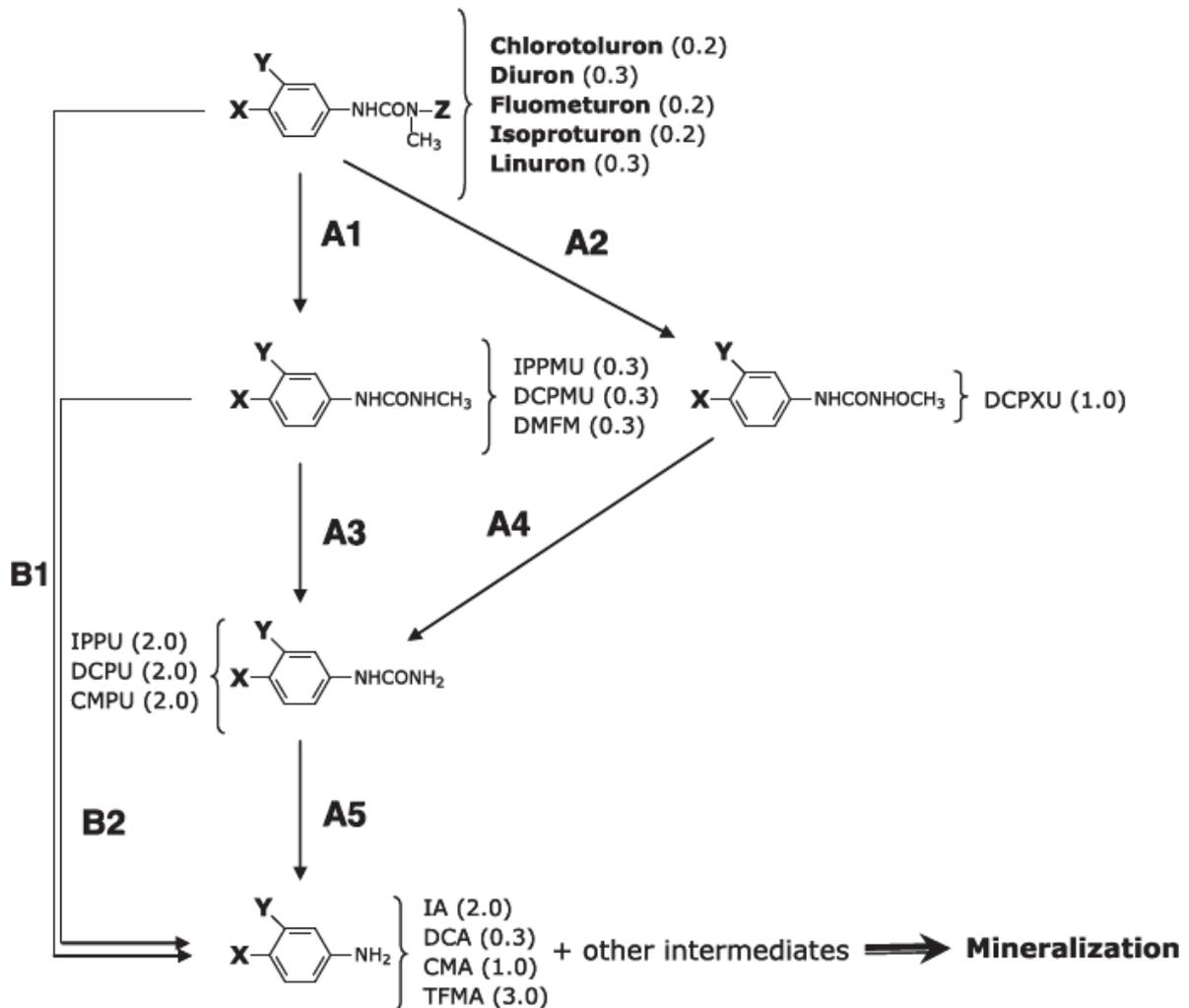


Fig .I.8 : Voies de dégradation de cinq phénylurées pendant le processus photocatalytique utilisant ZnO / Na₂S₂O₈/Lumière solaire [45].

Par la suite, un mécanisme de dégradation a été rapporté par la même équipe de recherche pour seize phénylurées substituées [46]. La dégradation photocatalytique a été étudiée en utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sous irradiation artificielle en solution aqueuse.

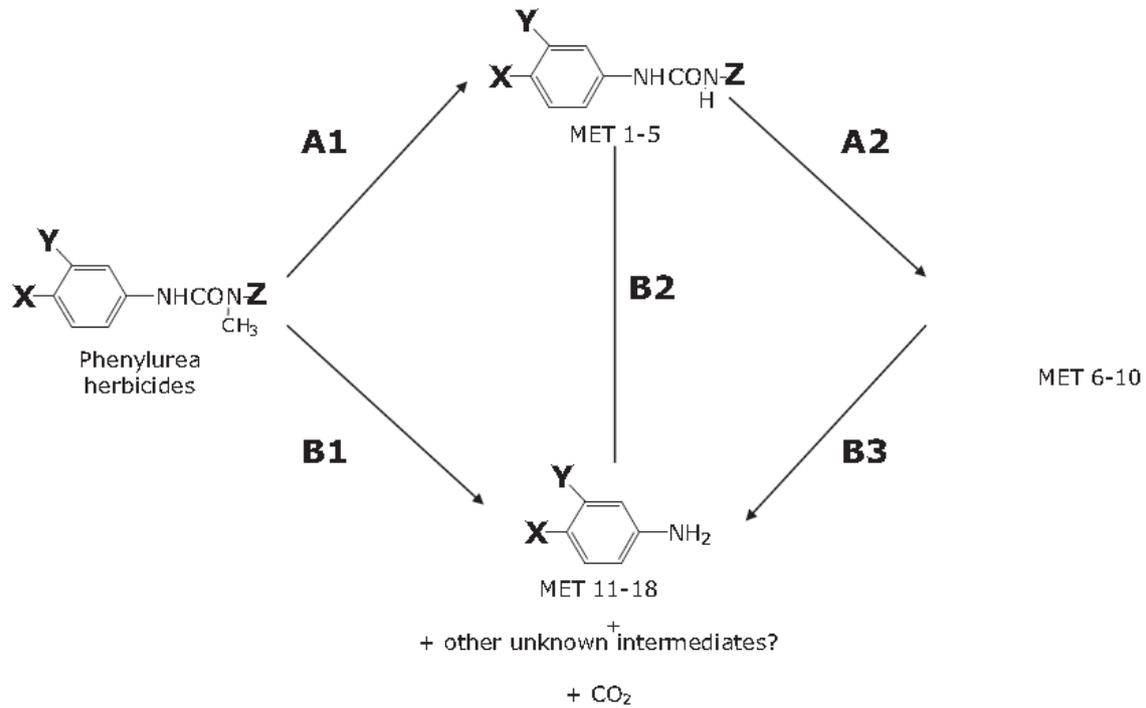


Fig. I.9 : Voies de dégradation photocatalytique des phénylurées par Fenoll et al. (Voir les tableaux I.1 et I.2 pour l'identification des substituants X, Y et Z).

Tableau I.1 : Les structures chimiques des phénylurées étudiés par Fenoll et al. (2013).

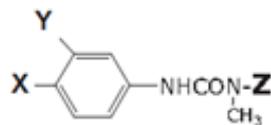
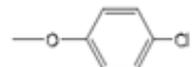
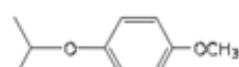
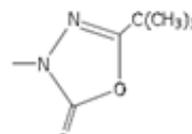
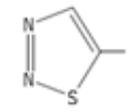
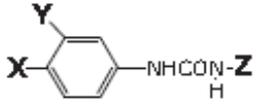
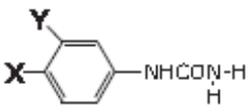
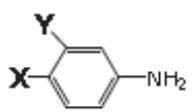
Herbicide			
	X	Y	Z
Chlorbromuron	Br	Cl	OCH ₃
Chloroxuron		H	CH ₃
Chlortoluron	CH ₃	Cl	CH ₃
Difenoxyuron		H	CH ₃
Diméfurone		Cl	CH ₃
Diuron	Cl	Cl	CH ₃
Fenuron	H	H	CH ₃
Fluometuron	H	CF ₃	CH ₃
Isoproturon	HC(CH ₃) ₂	H	CH ₃
Linuron	Cl	Cl	OCH ₃
Metobromuron	Br	H	OCH ₃
Metoxuron	OCH ₃	Cl	CH ₃
Monolinuron	Cl	H	OCH ₃
Monuron	Cl	H	CH ₃
Neburon	Cl	Cl	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
Thiazuron	H	H	

Tableau I.2 : Les structures chimiques des photoproduits identifiés par Fenoll et al. (2013). Exposant dans chaque produit de transformation indique le traitement correspondant ^aZnO / Na₂S₂O₈, ^bZnO, ^cTiO₂ / Na₂S₂O₈ et ^dTiO₂.

Transformation product			
	X	Y	Z
1-(4-Isopropylphenyl)-3-methylurea (MET 1) ^{abcd}	H C(CH ₃) ₂	H	CH ₃
1-(3,4-Dichlorophenyl)-3-methylurea (MET 2) ^{abcd}	Cl	Cl	CH ₃
1-(3,4-Dichlorophenyl)-3-methoxyurea (MET 3) ^{bcd}	Cl	Cl	OCH ₃
Fluometuron-desmethyl (MET 4) ^{abcd}	H	CF ₃	CH ₃
Metoxuron-monomethyl (MET 5) ^{abcd}	OCH ₃	Cl	CH ₃

Transformation product		
	X	Y
1-(3,4-Dichlorophenyl)urea (MET 6) ^{bcd}	Cl	Cl
1-(4-Chlorophenyl)urea (MET 7) ^{bd}	Cl	H
1-(4-Isopropylphenyl)urea (MET 8)	H C(CH ₃) ₂	H
1-(3-Chloro-4-methylphenyl)urea (MET 9)	CH ₃	Cl
N-Phenylurea (MET 10)	H	H

Transformation product		
	X	Y
3-Chloro-4-methylaniline (MET 11) ^{acd}	CH ₃	Cl
4-Isopropylaniline (MET 12) ^{abcd}	H C(CH ₃) ₂	H
3-Chloroaniline (MET 13) ^{abcd}	H	Cl
4-Bromoaniline (MET 14) ^c	Br	H
3-Trifluoromethylaniline (MET 15) ^c	H	CF ₃
3,4-Dichloroaniline (MET 16) ^{abcd}	Cl	Cl
3-Chloro-4-methoxyaniline (MET 17)	OCH ₃	Cl
4-Chloroaniline (MET 18)	Cl	H

1.3.3. Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés

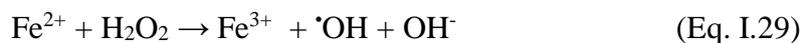
1.3.3.1. Procédé sonochimique

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde sonore, à une fréquence supérieure à 20 kHz (Eq. I.28) [47], conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux [•]OH, HOO[•], etc.



Katsumata et *al.* (2011), ont étudié un système utilisant les ultrasons couplé à un procédé photochimique (ultrasons/UV/Fe²⁺) pour la dégradation et la minéralisation du linuron en solution aqueuse [48]. L'effet de la concentration en Fe(II) et du pH initial de la solution sur la dégradation ont été évalués. Une concentration initiale de linuron de 10 mg. L⁻¹ a été complètement dégradée par le système ultrasons/Fe(II)/UV au bout de 20 min sous les conditions de traitement optimales. Tandis que 79.3% de linuron a été décomposé sous irradiations ultrasoniques. La minéralisation complète suivie par carbone organique total (COT) et par chromatographie ionique a été atteinte au bout de 120 min de traitement.

L'addition d'une quantité de Fe(II) dans le système a été effectuée dans le but d'améliorer la dégradation du linuron. Sachant que le peroxyde d'hydrogène est produit par irradiation ultrasonique, les procédés mixtes: ultrasons/Fe(II) et ultrasons/Fe(II)/UV génèrent des radicaux $\cdot\text{OH}$ via des réactions de Fenton (Fe(II)/H₂O₂) [49] et de Like-Fenton (Fe(III)/H₂O₂) (Eqs. (I.29) - (I.32)) [50].



1.3.3.2. Procédés électrochimiques

Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyle en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères) à un soluté contenant du peroxyde d'hydrogène [51]. Un des grands avantages du processus électrochimique est que les électrons sont générés ou consommés par les électrodes, fournissant un réactif propre et aucune molécule nocive implicite dans le processus. Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients tels que son coût élevé par rapport aux autres processus, la nécessité d'avoir un effluent conducteur, et donc l'ajout d'un sel dans le cas où la solution à traiter ne présente pas une bonne conductivité.

Les radicaux hydroxyle peuvent être générés en solution à traiter par électrochimie directe ou indirecte. Dans l'électrochimie directe (oxydation anodique), les radicaux hydroxyle sont générés directement à la surface d'une électrode telle que PbO₂ ou diamant dopé au bore

(BDD) par l'oxydation de l'eau. Par contre l'électrochimie indirecte (procédé électro-Fenton) utilise la réaction de Fenton pour former ces radicaux.

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée ont montré leur efficacité dans la dépollution des eaux contaminées par les phénylurées [52], [53].

Abou Ghalwa et *al.* (2011), ont utilisé deux électrodes modifiées (Pb/ PbO₂ et C/ PbO₂) préparées par électrodéposition ces dernières ont été utilisées comme anodes pour la dégradation électrochimique du linuron en solution aqueuse [53]. Les facteurs influant le processus de traitement, y compris la densité du courant, la température, la concentration initiale de linuron, le pH, l'électrolyte conducteur et le temps d'électrolyse ont été étudiés et optimisés. La meilleure dégradation a eu lieu en présence de NaCl (1 gL⁻¹) comme électrolyte conducteur. Après 30 min, 92% de dégradation a été obtenue. Une meilleure efficacité de la dégradation a été obtenue à basse température (5 °C à 10°C). La densité de courant optimale pour la dégradation du linuron sur les deux électrodes est de (150 mA.cm⁻²).

1.3.3. Procédés biologiques

La dégradation microbiologique est une décomposition par des micro-organismes. Différents microbes peuvent dégrader différents herbicides, et par conséquent, le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne dans une situation donnée. Les conditions du sol qui maximisent la dégradation microbiologique incluent la chaleur, l'humidité et la grande teneur en matière organique.

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement ces effluents réfractaires par des technologies d'oxydations pour produire des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradable.

Le couplage photo-Fenton/ traitement biologique a été utilisé pour l'élimination du linuron et du diuron de l'eau par Maria José Farré et *al.* (2006, 2007, 2007, 2008) [54–57].

La dégradation chimique a été utilisée comme une étape de prétraitement pour la conversion des herbicides toxiques et non biodégradables en produits intermédiaires biodégradables qui ont ensuite été éliminés au moyen d'un réacteur biologique séquentiel discontinu (SBR). Des effets néfastes dus à l'excès de réactifs ont été observés.

La demande chimique en oxygène (DCO), l'état d'oxydation moyen (AOS), le COT et la concentration de peroxyde d'hydrogène sont les paramètres utilisés pour tracer les expériences. En outre, des essais de toxicité (CE50 15) et de biodégradabilité (la DBO5 / DCO) ont été réalisés à la fin de chaque oxydation chimique.

Les propriétés optimales des systèmes couplés chimiques et biologiques pour l'élimination du diuron et du linuron de l'eau ont été déterminées en solution aqueuse et sans interférences dans une étude rapportée en 2006 [54]. La 3,4-dichloroaniline et le 3,4-dichlorophényl isocyanate ont été identifiés comme les principaux sous-produits du processus de dégradation. La minéralisation complète, mesurée par TOC, a été obtenue après un traitement biologique dans un SBR en utilisant un temps de rétention hydraulique (HRT) de 2 jours.

Dans la seconde étude de José Farré et *al.* (2007), la dégradation du linuron et du diuron a été étudiée en présence des acides humiques (HA) [55]. La biosorption des HA sur la biomasse aérobie a été caractérisée.

Réalisée toujours par la même équipe de chercheurs, le mécanisme de dégradation des deux herbicides (linuron et diuron) par couplage photo-Fenton/ traitement biologique a été rapporté et les principales voies de dégradations ont été proposées (Fig. I.10) [56].

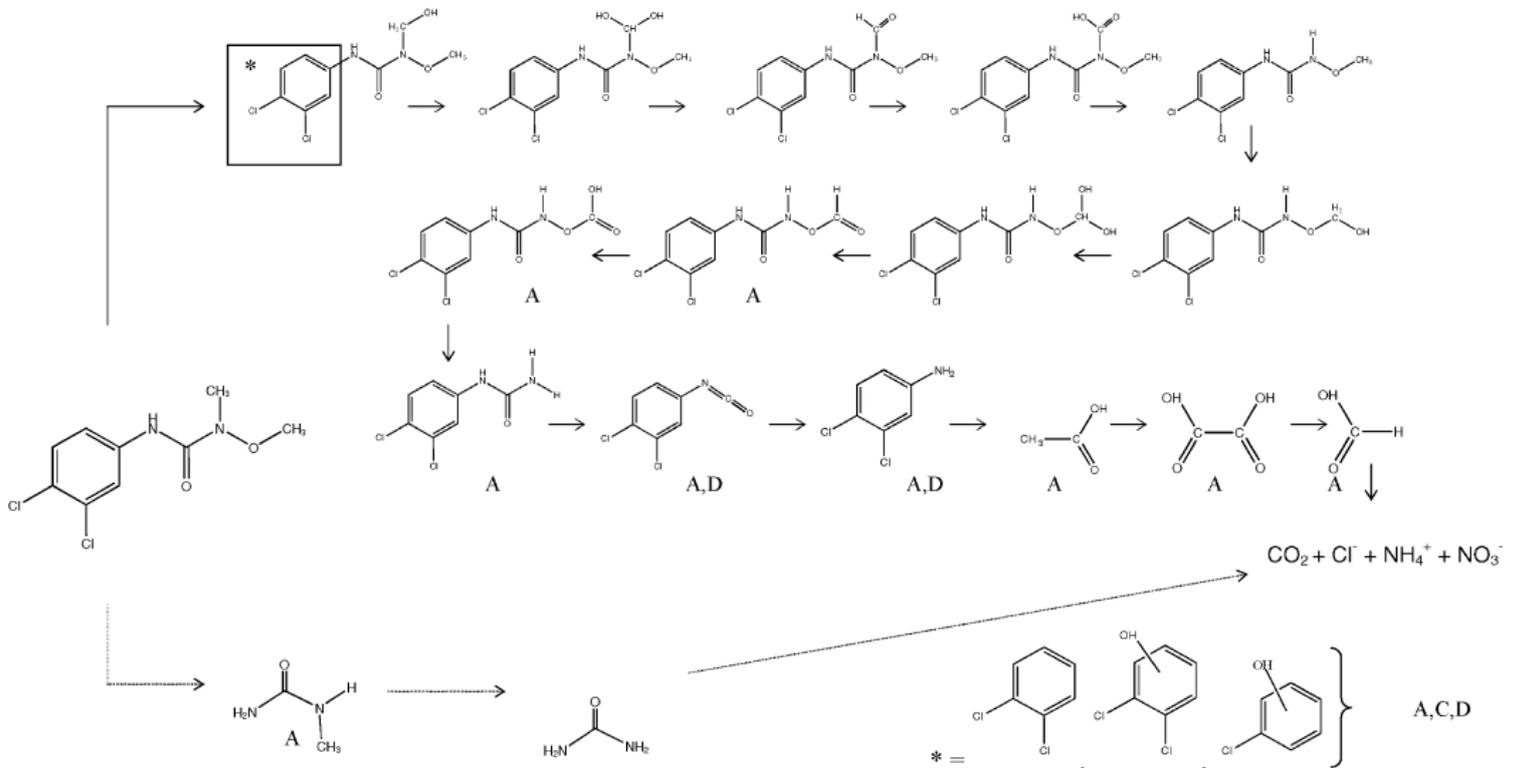


Fig. I. 10 : Voies de dégradation du linuron par $^{\bullet}\text{OH}$. (A) sous-produits identifiés par Farré et al.[56], (C) sous-produits identifiés par Tahmasseb et al. [34] et (D), les sous-produits identifiés par Katsumata et al.[40]. * Radical attaché au noyau benzénique.

En 2008, José Farré et *al.* ont rapporté une étude portant sur l'application des procédés couplés (photo-Fenton/traitement biologique) pour la dégradation du linuron en utilisant un pilote solaire (Pilot Plant Scale de Almeria) [57]. Le but de ce travail a été de démontrer que le procédé théorique peut être réalisé à l'échelle de l'usine en utilisant le rayonnement solaire comme une étape préalable à une véritable application à grande échelle.

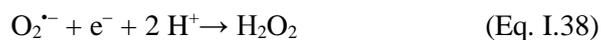
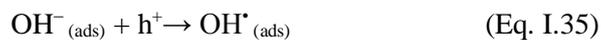
Le linuron fait toujours l'objet de recherches utilisant des traitements biologiques pour la dépollution des sols et des effluents liquides contaminés [20], [58], [59].

2. La photocatalyse hétérogène

2.1. Principes et mécanismes de la photocatalyse hétérogène

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semiconducteur (SC) par un rayonnement lumineux, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (Schéma I.1), conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. 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 $\cdot\text{OH}$ [60].

En présence d'un polluant en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou h^+ et s'oxyder sous la forme primaire d'un radical cation. L'oxydation de cette dernière espèce se poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce notamment aux espèces actives de l'oxygène ($\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2) générées selon les réactions (Eqs. I.33- I.39)



Le processus de la photocatalyse hétérogène se décompose en 5 étapes indépendantes [61] :

- 1 - Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption (des produits intermédiaires et/ou finals)
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

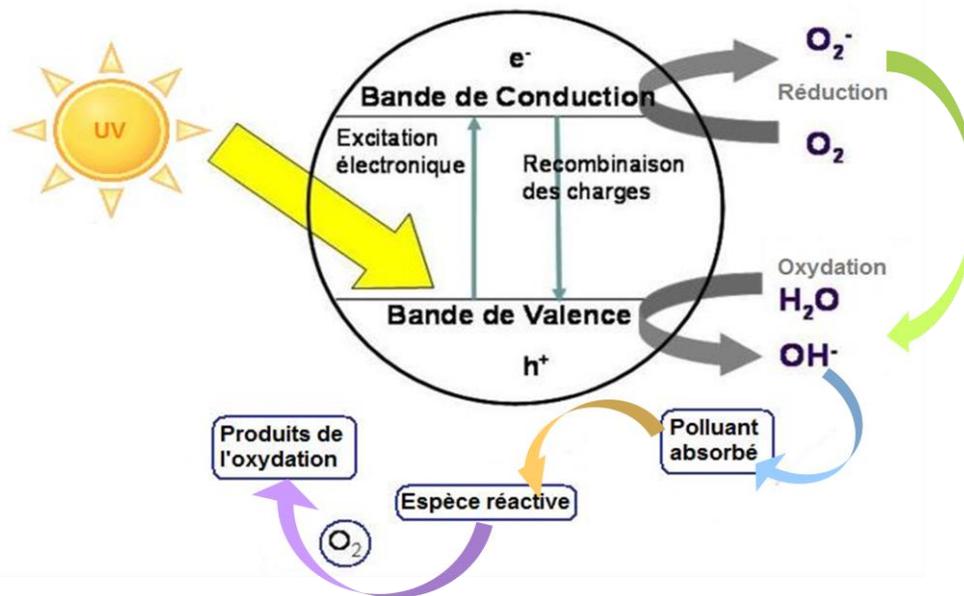


Schéma I.1 : Schéma illustrant les processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu \geq E_{gap}$.

2.2. Adsorption à la surface d'un matériau

L'étape d'adsorption du micropolluant sur le semiconducteur est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. La conception et l'étude des processus d'adsorption nécessitent d'avoir des données sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétique et de transfert de masse de l'herbicide sur le semiconducteur. L'adsorption est dans la grande majorité des cas, la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène.

2.2.1. Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est une interaction entre une molécule (adsorbat) et la surface d'un solide (adsorbant). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de

l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface.

Il existe deux modes d'adsorption, la physisorption et la chimisorption. La physisorption résulte d'une interaction physique électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les liaisons molécule-surface sont de type Van der Waals de faible énergie, en général inférieure à 40 kJ/mol. La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol. Il y a formation de liaison de type covalente via les sites spécifiques de la surface

2.2.2. Isothermes d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Une isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Les données expérimentales (Q_e , C_e) peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classés suivant leur allure par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 [62]. La Figure I.11 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

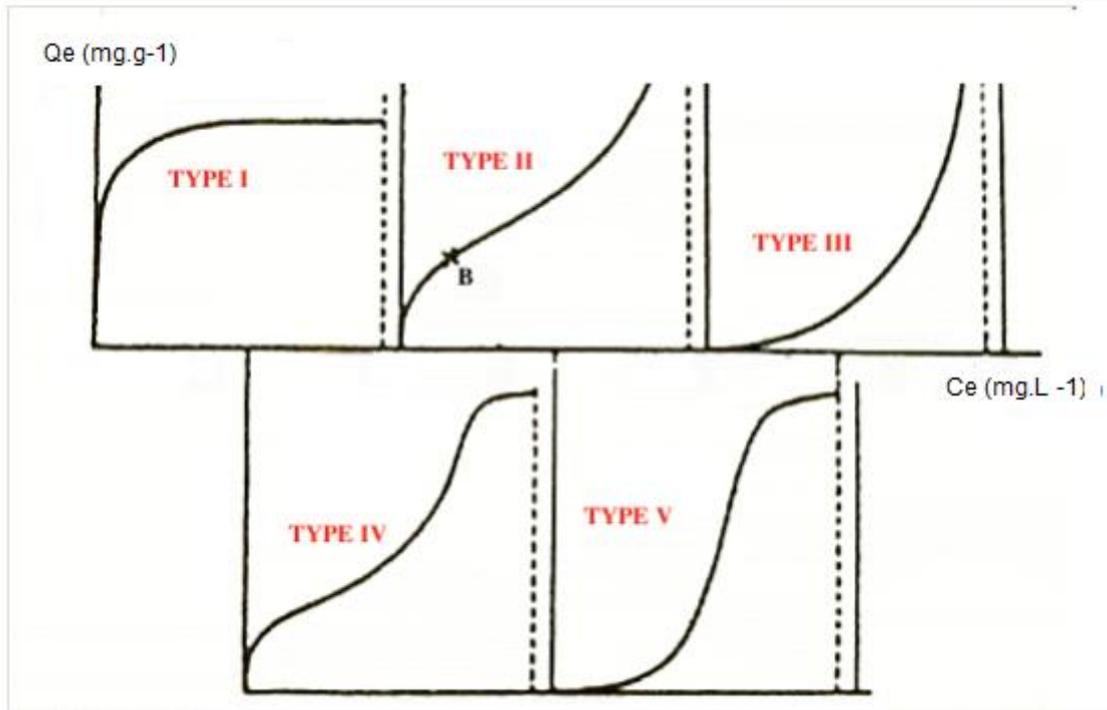


Fig. I.11 : Principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption [63].

TYPE I : Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbé en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

TYPE II : Adsorption multicouche, représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbé augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.

TYPE III : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

TYPE IV et V : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de

condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

Parmi un grand nombre de modèles, les isothermes de Langmuir et de Freundlich (1906) sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité maximum d'adsorption des matériaux et la constante d'adsorption K_{ads} qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbé. Par ailleurs, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposés à la phase liquide. Ce sont les équations de Temkin (1941), Fowler-Guggenheim (1965), Hill (1947) et Elovich (1962).

2.3. Modèle cinétique « Langmuir-Hinshelwood »

La vitesse de la réaction de photocatalyse dépend des réactions hétérogènes à la surface du solide. Comme le radical hydroxyle réagit très rapidement et peu sélectivement et que le système est parfaitement agité, on peut faire l'hypothèse que le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photocatalyse.

En catalyse hétérogène, un modèle simplifié est utilisé, Ce modèle dit de « Langmuir-Hinshelwood » couple entre la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [64]. Son expression est de la forme suivante :

$$v_0 = \frac{-dC}{dt} = k\theta = k \left\{ \frac{K C_e}{1 + K C_e} \right\} \quad (I.40)$$

Ou

v_0 : vitesse initiale apparente (mesurée) de disparition du linuron ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

θ : Taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat (provenant de l'isotherme de Langmuir) ; $\theta = \frac{N_{ads}}{N_{max}} = \frac{K C_e}{1+K C_e}$

K : Constante d'adsorption de Langmuir sous irradiation UV ($L.mol^{-1}$).

k : constante de vitesse de réaction ($mol.L^{-1}.min^{-1}$).

C_e : concentration du polluant à l'équilibre.

Pour des faibles concentrations en polluants, $K C_e$ devient négligeable devant 1 ($K C_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant. La réaction est alors du premier ordre, elle s'écrit selon l'équation :

$$v_0 = k K C_e \quad (I.41)$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K C_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k, elle est maximale et d'ordre zéro [61], [65].

2.4. Les matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs sont considérés comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de la résistivité électrique à température ambiante est située entre celle des bons conducteurs ($10^{-6} \Omega.cm$) et des isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega.cm$), elle est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega.cm$. Les propriétés électriques du semiconducteur le situent à la limite entre isolant et conducteur.

La conductivité électrique σ des semiconducteurs varie exponentiellement avec la température T selon l'équation I.42 [66].

$$\sigma = \sigma_0 . e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)} \quad (I.42)$$

Avec σ_0 : facteur pré exponentiel ($S.m^{-1}$)

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite, certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi

formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou. C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux le semiconducteur pourra absorber.

De nombreux semiconducteurs, tel que le TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP et CdS , ont été testés comme photocatalyseurs [67]–[70]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber une fraction plus importante du spectre solaire par rapport au TiO_2 , mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique, contrairement à l'hématite (α - Fe_2O_3) qui est considérée comme un photocatalyseur potentiel en raison de sa largeur de bande étroite de 2,2 eV, la stabilité chimique et la non-toxicité [8]. Elle peut être activée par la lumière visible jusqu'à 600 nm.

2.4.1. Les oxydes de fer

2.4.1.1. Généralité

De numéro atomique $Z = 26$, le fer fait partie des éléments de transition. Sa structure électronique est $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, il possède deux degrés d'oxydation stables, + II et + III. En raison de sa configuration électronique, le fer (III) ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$) est plus stable que le fer (II) ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$). Associé à l'oxygène, le fer forme un composé chimique appelé « l'oxyde de fer ». Ces composés sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières. Ils résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens.

En fonction de leur degré d'oxydation, on peut distinguer trois catégories d'oxydes de fer : l'oxyde ferreux, l'oxyde magnétique et l'oxyde ferrique. Les oxydes de fer naturels comprennent une combinaison d'un ou plusieurs oxydes ferreux ou ferriques et des impuretés, telles que du manganèse, de l'argile, ou des matières organiques.

2.4.1.2. Classification des oxydes de fer

Constitués d'atomes de fer et d'oxygène, ils se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique.

A ce jour, on connaît 17 sortes d'oxydes et hydroxydes de fer [71]. Parmi ces oxydes, on peut citer: l'hématite (α - Fe_2O_3), la maghémite (γ - Fe_2O_3), la goethite (α - FeOOH), et la

lépidocrocite (γ -FeOOH). L'hématite est le plus stable des oxydes de fer d'un point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et de pression.

Les relations d'équilibre entre les différents oxydes de fer peuvent être décrites par les diagrammes d'équilibre E-pH calculés à partir des enthalpies libres de formation des différentes espèces chimiques mises en jeu (Fig. I.12) [72]. Les différents types d'oxydes de fer peuvent se transformer de l'un à l'autre par hydratation/ déshydratation et/ou par oxydation/ réduction partielle par voie thermique ou sous pression.

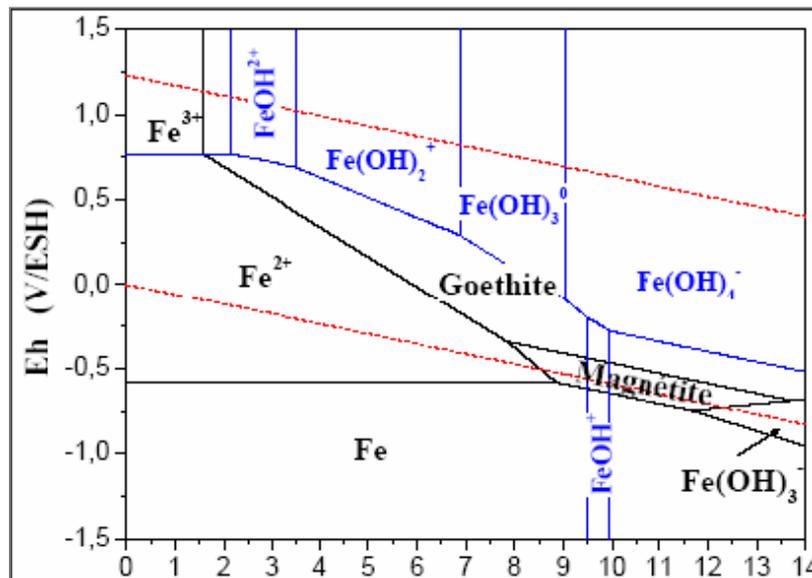


Fig. I.12 : Diagrammes Potentiel - pH pour les systèmes Fe-H₂O-O₂ avec Fe=10⁻⁵ mol.L⁻¹. [72]

Pointillés rouges : domaine de stabilité thermodynamique de l'eau

Tracés noirs : domaine de stabilité des composés solides

Tracés bleus : domaine de prédominance des espèces dissoutes

2.4.1.3. L'oxyde de fer (III) en phase α (α -Fe₂O₃)

a. Structure cristalline

La structure de l'hématite ou α -Fe₂O₃ déterminée par Pauling et Hendricks en 1925 possède la même structure que le corindon α -Al₂O₃ (Fig. I.13). Le groupe spatial est R3c (en symétrie rhomboédrique) et les paramètres de réseau indiqués dans la cellule hexagonale sont les suivants: a = b = 5,0346 Å et c = 13,752 Å.

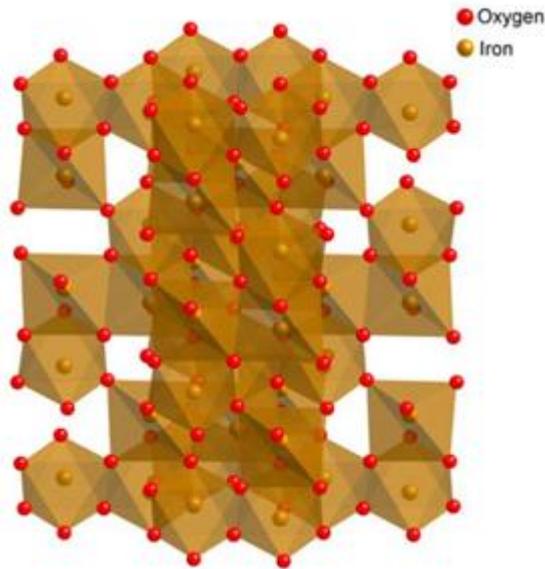


Fig. I.13 : structure cristalline de l'hématite. Les atomes de fer sont dans des sites octaédriques ou dans des sites tétraédriques d'oxygène [73].

L'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron intense sur une surface hydratée de l'hématite par rapport à une surface hydratée corindon révèle que la surface de l'hématite contient deux domaines, l'un est dominé par des oxygènes mono-coordonnés par les atomes Fe³⁺ très réactif, tandis que l'autre domaine est dominé par des oxygènes doublement coordonnés par Fe³⁺ qui est relativement non réactif. La structure de surface de l'hématite est présentée sur la figure I.14.

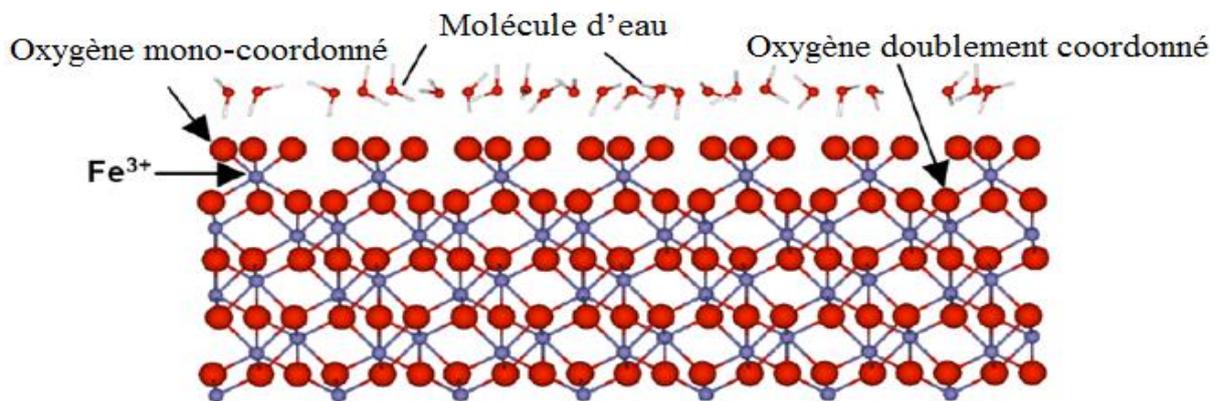


Fig. I.14 : Structure de la surface de l'hématite [74].

b. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible

Le transfert de charge est associé au déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction sous l'effet d'une excitation de nature électromagnétique. Suivant la largeur de la bande gap, les énergies nécessaires à la transition électronique peuvent être dans l'UV (matériaux blancs), le visible (matériaux colorés) ou l'infrarouge (matériaux noirs).

Dans les semi-conducteurs de type oxyde, la bande de valence est principalement constituée des orbitales p de l'oxygène et la bande de conduction est principalement constituée des orbitales s, p ou d des cations. Par ailleurs, pour un élément de transition isolé, comme le cation Fe^{3+} composant de l'hématite ($[\text{Ar}] 3d^5$), les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$) sont dégénérés. Ces orbitales se trouvent au même niveau d'énergie.

Dans le cas de l'hématite, les six ligands entourant l'atome d'oxygène O^{2-} , créent un champ électrostatique entraînant une levée de dégénérescence des orbitales 3d (Fig. I.15 (a)). Les orbitales $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ sont dégénérées en un triplet de basse énergie t_{2g} et les orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ sont dégénérées en un doublet de haute énergie e_g . Les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g sont eux-mêmes séparés en sous-niveaux α et β .

Les orbitales 2p de l'oxygène, de structure O^{2-} : $[\text{He}] 2s^2 2p^6$, sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs de ceux des orbitales 3d de Fe^{3+} (Fig. I.15 (b)).

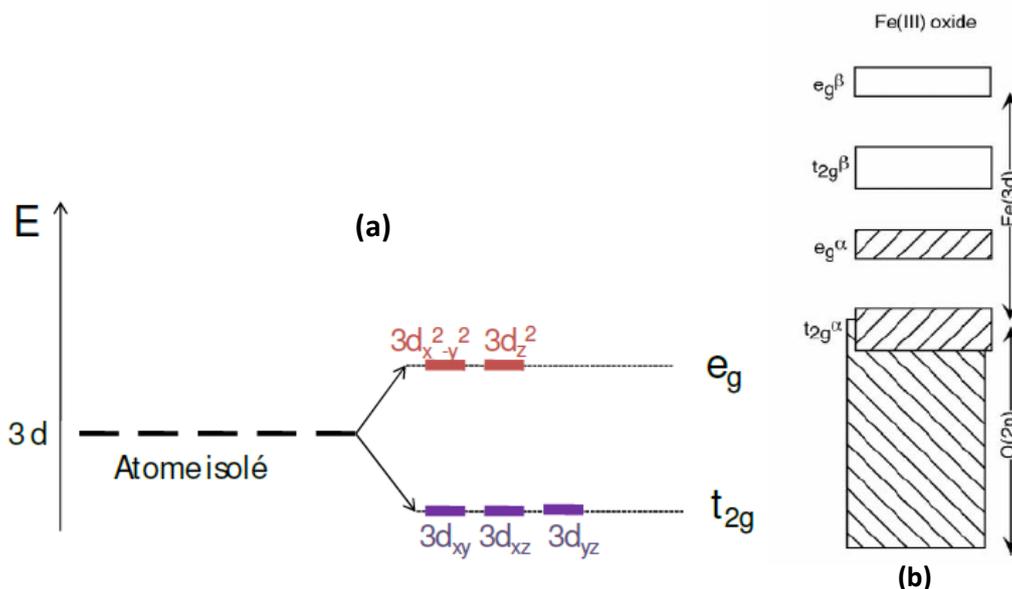


Fig. I.15: (a) Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (b) structure de bande de l'hématite [75].

Ainsi, La bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides (t_{2g}^β et e_g^β) du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies du fer ($(t_{2g}^\alpha)^3$ et $(e_g^\alpha)^2$) et

des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur [75]. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction serait de 2,2 eV (564 nm), ce qui correspondrait aux valeurs de bande interdite mesurées expérimentalement par photocourant [76].

Le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible [77]. Une étude des propriétés d'absorption de couches minces d'hématite, orientées selon la direction (110), a montré la présence de bandes d'absorption situées à 223, 257, 315 et 375 nm dans l'ultraviolet [78]. Par ailleurs, des bandes situées à 420, 490, 535 et 600 nm ont été observées dans le visible. D'après Marusak *et al.* (1980), les bandes situées à 223 et 257 nm seraient dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau e_g^β du fer [78]. Les bandes situées à 315 et 375 nm seraient quant à elles dues à un transfert de charge entre les orbitales non liantes 2p de l'oxygène et celles du niveau t_{2g}^β du fer.

Dans l'UV, les transitions électroniques observées sont donc dues à des transferts de charge entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales 3d du fer. Dans le visible, les bandes situées à 420 et 490 nm seraient dues respectivement à des transitions localisées au sein des niveaux énergétiques e_g et t_{2g} .

Il est à noter que les propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible sont fortement dépendantes de la forme et de la taille des particules [77] [79].

2.4.1.4. Réactivité photochimique des oxydes de fer

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, le fer est le métal de transition le plus abondant. Il est aussi l'un des éléments les plus abondants dans son ensemble. Cependant, la quasi-totalité du fer dans la croûte terrestre se trouve sous la forme d'oxydes, soit hydratés ou déshydratés. Les oxydes et oxyhydroxydes de Fe (III) peuvent également subir des réactions photochimiques. En effet, ces composés absorbent la lumière jusqu'à 600 nm. La plupart d'entre eux ont des propriétés de semi-conducteur et peuvent ensuite se comporter comme des photocatalyseurs avec recombinaison très efficaces de trous positifs – électrons.

La formation de radicaux hydroxyle lors de l'irradiation de la goethite (α -FeOOH) en suspension a été observée par Cunningham *et al.* (1988) [80]. L'activité photochimique des oxydes de Fe (III) a également été rapportée par Goldberg *et al.* (1993), et par Pehkonen *et al.* (1995) [81], [82].

Faust et Hoffmann (1986) ont expliqué le mécanisme de l'activité photochimique des oxydes par le mécanisme de LCMT entre le polluant, qui est adsorbé sur la surface de l'hématite (Fe_2O_3), et l'atome de Fe (III) de ce même oxyde [83].

La dégradation du diméthylphénol en présence de goethite lors d'une irradiation à 365 nm a été observée par Mazellier et Bolte (2000). Étonnamment, pas de fer dissous dans la solution. Le processus de dégradation est censé avoir lieu à la surface de la goethite par l'adsorption de diméthylphénol [84].

Kormann et *al.* (1989) ont comparé l'activité photocatalytique de solutions colloïdales d'hématite (320 nm) à celle de solutions colloïdales et suspensions de TiO_2 et ZnO [85]. Dans ce cadre, les auteurs ont suivi les réactions de dégradation d'hydrocarbure chloré et de formation de peroxyde d'hydrogène. Les résultats ont montré que l'activité photocatalytique de l'hématite est négligeable devant celles des oxydes de titane et de zinc. L'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est pourtant du même ordre (2,2 à 3eV) [86].

Il est intéressant de noter que la nature de la molécule organique à dégrader joue un rôle important sur le mécanisme mis en jeu :

- Si la molécule est peu ou pas du tout complexante du fer, c'est-à-dire qu'elle ne s'adsorbera pas à la surface de l'oxyde, un effet photocatalytique est envisagé.
- Si la molécule est complexante du Fe (III), une dissolution de l'oxyde de fer, thermique ou photochimique, peut alors avoir lieu.

Pelizzetti et *al.* (1993) ont observé la transformation de l'atrazine photoinduite par l'hématite en milieu acide mais aucun mécanisme pour cette réaction n'a été donné, aucune adsorption spécifique n'a été décelée et aucune formation de complexe de surface n'est détectée [87]. En effet, très peu de travaux sur la dégradation des herbicides sur les oxydes de fer sont rapportés, ceci est dû au fait que les recherches dans le domaine de la photocatalyse se sont orientées vers la nanoscience et la nanotechnologie en raison de la taille et des propriétés de forme unique. On retrouve dans la littérature différentes morphologies de particules d'oxyde de fer obtenues par synthèse, on peut citer: nanosphères, nanorods, nanofils, nanotubes, nanonecklaces, nanorices, avions, tétrapodes, arachides, nanoflower et nanospindles... [88]–[91].

2.4.2. Les nanomatériaux

2.4.2.1. Généralités

La nanotechnologie s'intéresse à la fabrication ou à la manipulation de particules et de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique (de moins de 100 nm), que ces matériaux soient produits à partir de l'organisation structurée de groupes d'atomes et de molécules ou par la réduction à l'échelle nanométrique de matériaux macroscopiques [92].

Dans les années 1950, Richard Feynman, a établi qu'il est théoriquement possible de construire atome par atome, des structures avec des propriétés spécifiques. Avec la découverte par Richard Smalley du fullerène, une nanosphère de carbone (C_{60}), ainsi que la possibilité technique de les caractériser et de les fabriquer, les nanomatériaux étaient devenus une réalité qui avait le potentiel de révolutionner toutes les sphères de la science [93].

De nombreux matériaux font l'objet de recherches visant à les produire sous forme de nanoparticules (métaux, céramiques, matériaux diélectriques, oxyde magnétiques, polymère divers, carbones, etc.), seuls ou en forme de structures composites.

2.4.2.2. Effet de la taille nanométrique sur les propriétés des matériaux

Les propriétés des NPs dépendent de leurs tailles en raison de la proportion importante des atomes existant sur leurs surfaces par rapport à leurs volumes, ce qui leur confère une importante surface spécifique (figure I.16). Les propriétés électroniques, optiques et magnétiques des matériaux peuvent subir des changements en diminuant la taille des particules vers la nano-échelle. Par conséquent, le contrôle de la taille des NPs est d'un intérêt particulier.

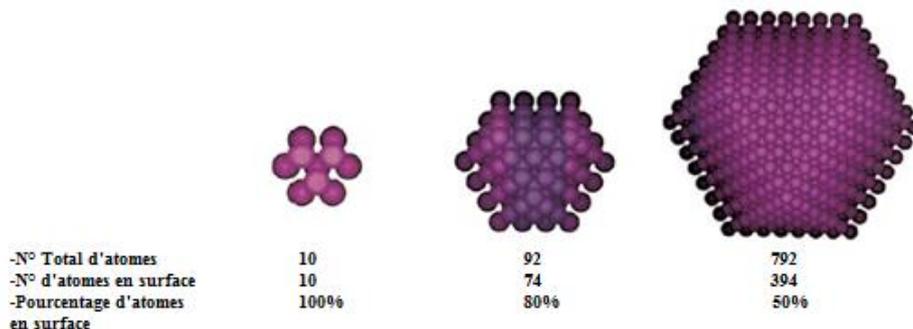


Fig. I.16: Relation entre la taille de la particule et le nombre d'atomes en surface [94].

Les propriétés optiques des NPs peuvent varier considérablement en fonction de leurs tailles. La figure I.17 montre un exemple des différentes couleurs que peuvent présenter les nanoparticules d'or en fonction de l'augmentation de leurs diamètres ainsi que leurs spectres d'absorption UV-visible.

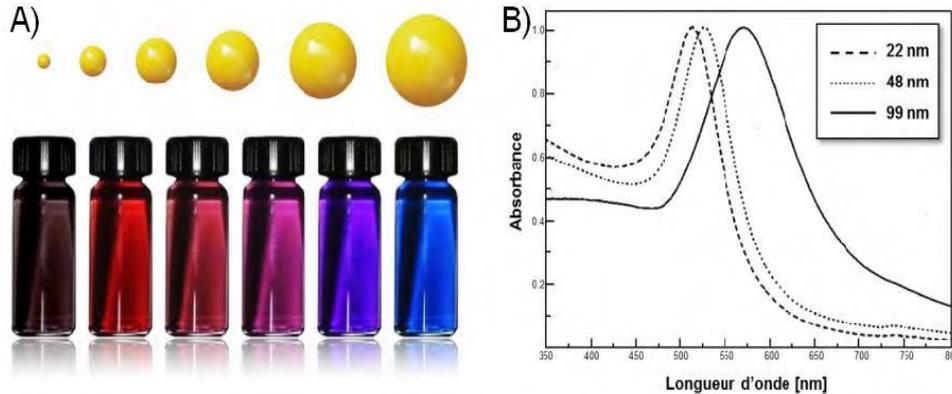


Fig. I.17 : Couleurs des différentes solutions de nanoparticules d'or en fonction du diamètre des particules (A), spectres d'absorption de nanoparticules d'or de différents diamètres (B)[96].

Par ailleurs, la diminution de la taille des particules jusqu'à l'échelle du nanomètre provoquera des modifications de propriétés mécaniques : des métaux traditionnellement mous et ductiles peuvent devenir durs et solides et des céramiques qui sont fragiles peuvent se déformer plastiquement à basse température.

2.4.2.3. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation (figure I.18):

Matériaux de dimension 0 (0D) : se sont les matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

Matériaux de dimension 1 (1D) : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

Matériaux de dimension 2 (2D): matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

Matériaux de dimension 3 (3D): matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés [99].

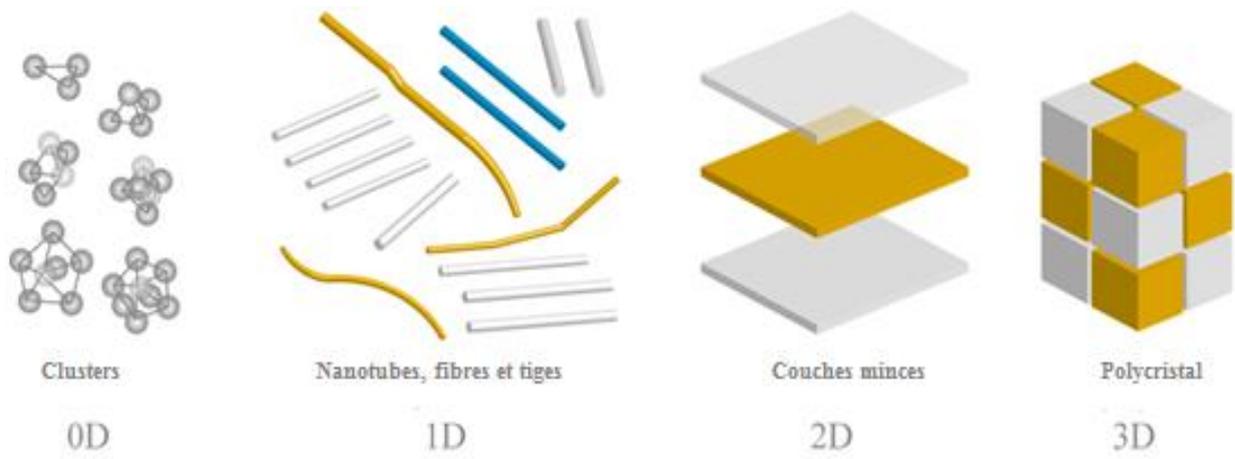


Fig. I.18 : Les différentes catégories de nanomatériaux [99].

Références bibliographique- Chapitre I

- [1] M.J. Cerejeira, P. Viana, S. Batista, T. Pereira, E. Silva, M.J. Vallerio, A. Silva, M. Ferreira, and A.M. Silva-Fernandes, "Pesticides in Portuguese surface and ground waters," *Water Res.* 37, vol. 37, pp. 1055–1063, 2003.
- [2] A. Meyer, J. Chrisman, J. C. Moreira, and S. Koifman, "Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil," *Environ. Res.*, vol. 93, no. 3, pp. 264–271, Nov. 2003.
- [3] J. F. Viel, B. Challier, A. Pitard, and D. Pobel, "Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis," *Arch. Environ. Health*, vol. 53, no. 1, pp. 65–70, Feb. 1998.
- [4] G. Matolcsy, M. Nádasy, V. Andriská, and S. Terényi, *Pesticide chemistry*. Amsterdam; New York; New York, N.Y., USA: Elsevier ; Elsevier Science Pub. Co. [distributor], 1988.
- [5] Bohmont B., "The standard pesticide user's guide. USA : Prentice Hall,," 1990.
- [6] Y. El-Nahhal, T. Undabeytia, T. Polubesova, Y. G. Mishael, S. Nir, and B. Rubin, "Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, no. 5–6, pp. 309–326, May 2001.
- [7] U. Herwig, E. Klumpp, H.-D. Narres, and M. J. Schwuger, "Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals," *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, no. 5–6, pp. 211–222, May 2001.
- [8] G. Rytwo, D. Tropp, and C. Serban, "Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations," *Appl. Clay Sci.*, vol. 20, no. 6, pp. 273–282, Feb. 2002.
- [9] G. Rytwo, M. Tavasi, S. Afuta, and S. Nir, "Adsorption of difenzoquat on montmorillonite: model calculations and increase in hydrophobicity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 24, no. 3–4, pp. 149–157, Feb. 2004.
- [10] G. Rytwo, Y. Gonen, S. Afuta, and S. Dultz, "Interactions of pendimethalin with organo-montmorillonite complexes," *Appl. Clay Sci.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 67–77, Jan. 2005.
- [11] "Cluzeau S. Index phytosanitaire. 33 ed. Paris: ACTA, 1997. (602 pp.)."
- [12] "USEPA, Reregistration Eligibility Decision (RED), Linuron, (EPA/NCEPI), 1995."
- [13] "U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) (1984) Chemical Information Fact Sheet Number 28: Linuron, pp.9–13. Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC."
- [14] M. J. Sanchez-Martin, M. S. Rodriguez-Cruz, M. S. Andrades, and M. Sanchez-Camazano, "Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 31, no. 3–4, pp. 216–228, Mar. 2006.

- [15] “S. Orme and S. Kegley, PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America (San Francisco, CA. 2006), <http://www.pesticideinfo.org>,” .
- [16] B. S. McIntyre, N. J. Barlow, and P. M. D. Foster, “Male rats exposed to linuron in utero exhibit permanent changes in anogenital distance, nipple retention, and epididymal malformations that result in subsequent testicular atrophy,” *Toxicol. Sci. Off. J. Soc. Toxicol.*, vol. 65, no. 1, pp. 62–70, Jan. 2002.
- [17] L. Cox and A. Walker, “Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils,” *Chemosphere*, vol. 38, no. 12, pp. 2707–2718, 1999.
- [18] D. Chaara, F. Bruna, K. Draoui, M. A. Ulibarri, C. Barriga, and I. Pavlovic, “Study of key parameters affecting adsorption of the herbicide Linuron on organohydrotalcites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 58, pp. 34–38, Apr. 2012.
- [19] I. Pavlovic, M. A. González, F. Rodríguez-Rivas, M. A. Ulibarri, and C. Barriga, “Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2,4-DB and metamitron pesticides from aqueous solution,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 80–81, pp. 76–84, Aug. 2013.
- [20] P. Breugelmans, B. Horemans, J. Hofkens, and D. Springael, “Response to mixed substrate feeds of the structure and activity of a linuron-degrading triple-species biofilm,” *Res. Microbiol.*, vol. 161, no. 8, pp. 660–666, Oct. 2010.
- [21] V. Faure and P. Boule, “Phototransformation of linuron and chlorbromuron in aqueous solution,” *Pestic. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 413–418, Dec. 1997.
- [22] E. Koubek, “Photochemically Induced Oxidation of Refractory Organics with Hydrogen Peroxide,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 14, no. 3, pp. 348–350, Jul. 1975.
- [23] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, and M. G. Verduna, “Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts,” *Catal. Today*, vol. 55, no. 1–2, pp. 61–69, Jan. 2000.
- [24] N. Daneshvar, M. A. Behnajady, and Y. Zorriyeh Asghar, “Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, no. 2, pp. 275–279, Jan. 2007.
- [25] Kenfack, Siméon, “Helio-photocatalytic enhancement of the biodegradation of biorecalcitrant pollutants in water: physicochemical and technical aspects,” 2006.
- [26] V. Flotron, “La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles (2004).,” Paris Grignon, Institut national agronomique, 2004.
- [27] F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero, and C. Garcia, “Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, no. 2, pp. 278–287, Nov. 2006.
- [28] VAN CRAEYNEST K., H. VAN LANGENHOVE, and R.M. STUETZ, “AOPs for VOCs and odour treatment. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre.”

- in *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.*, PARSONS S., Londres, Angleterre: IWA Publishing, Alliance House, 2004, p. 356.
- [29] H. Paillard, R. Brunet, and M. Dore, “Conditions optimales d’application du système oxydant ozone-peroxyde d’hydrogene,” *Water Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 91–103, Jan. 1988.
- [30] Meijers RT, Van Der Veer AJ, and Kruithof JC, “Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation,” *Water Supply*, vol. 11, pp. 309–320, 1993.
- [31] R. T. Meijers, E. Oderwald-Muller, P. A. N. M. Nuhn, and J. C. Kruithof, “Degradation of Pesticides by Ozonation and Advanced Oxidation,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 17, no. 6, pp. 673–686, Dec. 1995.
- [32] Brambilla A, Bolzacchini E, Orlandi M, Polesello S, and Rindone B, “Reactivity of organic micropollutants with ozone: a kinetic study,” *Life Chem. Rep.*, vol. 13, pp. 79–84, 1995.
- [33] J. De Laat, P. Maouala-Makata, and M. Dore, “Constantes Cinétiques de Réaction de L’Ozone Moléculaire et des Radicaux Hydroxyles Sur Quelques Phenyl-Ureés et Acétamides Rate Constants for Reactions of Ozone and Hydroxyl Radicals with Several Phenyl-Ureas and Acetamides,” *Environ. Technol.*, vol. 17, no. 7, pp. 707–716, Jul. 1996.
- [34] L. Amir Tahmasseb, S. Nélieu, L. Kerhoas, and J. Einhorn, “Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways,” *Sci. Total Environ.*, vol. 291, no. 1–3, pp. 33–44, May 2002.
- [35] Y. F. Rao and W. Chu, “A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes,” *Chemosphere*, vol. 74, no. 11, pp. 1444–1449, Mar. 2009.
- [36] Y. F. Rao and W. Chu, “Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes—Effect of anions and reaction mechanism,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 514–523, Aug. 2010.
- [37] H. J. H. Fenton, “Oxidation of tartaric acid in presence of iron,” *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 65, p. 899, 1894.
- [38] F. Haber and J. Weiss, “The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts,” *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 147, no. 861, pp. 332–351, Nov. 1934.
- [39] Y. Sun and J. J. Pignatello, “Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 304–310, Feb. 1993.
- [40] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, and Y. Yobiko, “Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction,” *Chem. Eng. J.*, vol. 108, no. 3, pp. 269–276, 2005.

- [41] L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, and J. Dussaud, "Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 61, no. 3–4, pp. 227–235, Nov. 2005.
- [42] M. Canle López, M. I. Fernández, S. Rodríguez, J. A. Santaballa, S. Steenken, and E. Vulliet, "Mechanisms of Direct and TiO₂-Photocatalysed UV Degradation of Phenylurea Herbicides," *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 10, pp. 2064–2074, Oct. 2005.
- [43] R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, and S. Guittonneau, "Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation," *Rev. Sci. EauJournal Water Sci.*, vol. 20, no. 2, pp. 163–172, 2007.
- [44] N. Chekir, H. Boukendakdji, S. Igoud, and W. Taane, "Solar Energy for the Benefit of Water Treatment: Solar Photoreactor," *Procedia Eng.*, vol. 33, pp. 174–180, 2012.
- [45] J. Fenoll, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, and S. Navarro, "Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy," *Chemosphere*, vol. 91, no. 5, pp. 571–578, Apr. 2013.
- [46] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, and S. Navarro, "Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways," *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 370–379, Jan. 2013.
- [47] A. Henglein, "Sonochemistry: Historical developments and modern aspects," *Ultrasonics*, vol. 25, no. 1, pp. 6–16, Jan. 1987.
- [48] H. Katsumata, T. Kobayashi, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta, "Degradation of linuron by ultrasound combined with photo-Fenton treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 2, pp. 468–473, Jan. 2011.
- [49] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 553–597, Mar. 2004.
- [50] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, and S.R. Cater, "The use of iron in advanced oxidation processes," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 1, pp. 18–26, 1996.
- [51] R.J. Scudato and J.R. Chiarenzelli, "Electrochemical Preoxidation of PCBs and VOCs in Suspended Site Water and Sediments," presented at the The Pacific Basin Conference in Hazardous Waste, Kuala Lumpur, 1996.
- [52] M. A. Oturan, N. Oturan, M. C. Edelaoui, F. I. Podvorica, and K. E. Kacemi, "Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 1, pp. 127–135, Jun. 2011.
- [53] N. Abu Ghalwa, M. Hamada, H. M. Abu Shawish, and O. Shubair, "Electrochemical degradation of linuron in aqueous solution using Pb/PbO₂ and C/PbO₂ electrodes," *Arab. J. Chem.*, Aug. 2011.

- [54] M. J. Farré, X. Doménech, and J. Peral, "Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water," *Water Res.*, vol. 40, no. 13, pp. 2533–2540, 2006.
- [55] M. J. Farré, X. Doménech, and J. Peral, "Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 167–174, Aug. 2007.
- [56] M. J. Farré, S. Brosillon, X. Doménech, and J. Peral, "Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 189, no. 2, pp. 364–373, 2007.
- [57] M. J. Farré, M. I. Maldonado, W. Gernjak, I. Oller, S. Malato, X. Doménech, and J. Peral, "Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale," *Chemosphere*, vol. 72, no. 4, pp. 622–629, Jun. 2008.
- [58] P. Breugelmans, B. Leroy, K. Bers, W. Dejonghe, R. Wattiez, R. De Mot, and D. Springael, "Proteomic study of linuron and 3,4-dichloroaniline degradation by *Variovorax* sp. WDL1: evidence for the involvement of an aniline dioxygenase-related multicomponent protein," *Res. Microbiol.*, vol. 161, no. 3, pp. 208–218, Apr. 2010.
- [59] J. M. Marín-Benito, E. Herrero-Hernández, M. S. Andrades, M. J. Sánchez-Martín, and M. S. Rodríguez-Cruz, "Effect of different organic amendments on the dissipation of linuron, diazinon and myclobutanil in an agricultural soil incubated for different time periods," *Sci. Total Environ.*, vol. 476–477, pp. 611–621, Apr. 2014.
- [60] Chakrabarti. S and Dutta. Binay K, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst," *J. Hazard. Mater. B*, vol. 112, pp. 269–278, 2004.
- [61] J.M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, pp. 115– 129, 1999.
- [62] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [63] P. Le Cloirec, *Les composés organiques volatils dans l'environnement*, Lavoisier, Tec et Doc. Paris, 1998.
- [64] POSNER A. and BOWDEN J., "Adsorption isotherms: should they be split .," *J. Soil Sci.*, vol. 31, no. 1–10, 1980.
- [65] I. Arslan, I.A. Balcioglu, and D.W. Bahnemann, "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 26, pp. 193–206, 2000.
- [66] J.M. Herrmann, "Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis," in *Catalyst characterisation: Physical Techniques for Solid Materials*, Plenum Press., New York: B. Imelik and J.C. Vedrine editors, 1994, p. p 561 in Chapter 20 (559–584).

- [67] S. Chatterjee, S. Sarkar, and S.N. Bhattacharyya, "Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 81, pp. 199–203, 1994.
- [68] S. Feng, J. Zhao, and Z. Zhu, "Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 150, pp. 116–120, 2008.
- [69] M. Qamar, M.A. Gondal, and Z.H. Yamani, "Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water," *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 1980–1984, 2009.
- [70] Suja P. Devipriya and Suguna Yesodharan, "Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO," vol. 31, pp. 247–249, 2010.
- [71] J. Li, G. Mailhot, F. Wu, and N. Deng, "Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 212, no. 1, pp. 1–7, Apr. 2010.
- [72] "M. Descoste, 2001 d'après les données de J. Chivot (Chivot, 1998 ; 1999)." .
- [73] S. Li, "Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide : nanoparticles with visible light photoactivity," Electronic Thesis or Dissertation, Text, 2009.
- [74] T. P. Trainor, A. M. Chaka, P. J. Eng, M. Newville, G. A. Waychunas, J. G. Catalano, and G. E. Brown Jr., "Structure and reactivity of the hydrated hematite (0 0 0 1) surface," *Surf. Sci.*, vol. 573, no. 2, pp. 204–224, Dec. 2004.
- [75] J. F. de Lima, R. F. Martins, C. R. Neri, and O. A. Serra, "ZnO:CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 22, pp. 9006–9009, Aug. 2009.
- [76] J. Wang, W. B. White, and J. H. Adair, "Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Hematite Particulate Pigments," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 12, pp. 3449–3454, 2005.
- [77] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, and W. Zheng, "Hematite (α -Fe₂O₃) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties," *ACS Nano*, vol. 3, no. 11, pp. 3749–3761, 2009.
- [78] L. Marusak, "Optical absorption spectrum of hematite, α Fe₂O₃ near IR to UV," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 41, pp. 981–984, 1980.
- [79] S. Zeng, K. Tang, and T. Li, "Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 312, no. 2, pp. 513–521, Aug. 2007.
- [80] K. M. Cunningham, M. C. Goldberg, and E. R. Weiner, "Mechanisms for aqueous photolysis of adsorbed benzoate, oxalate, and succinate on iron oxyhydroxide (goethite) surfaces," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 9, pp. 1090–1097, Sep. 1988.

- [81] S. Goldberg, H. S. Forster, and E. L. Heick, "Boron Adsorption Mechanisms on Oxides, Clay Minerals, and Soils Inferred from Ionic Strength Effects," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 57, no. 3, p. 704, 1993.
- [82] S. O. Pehkonen, R. L. Siefert, and M. R. Hoffmann, "Photoreduction of Iron Oxyhydroxides and the Photooxidation of Halogenated Acetic Acids," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 5, pp. 1215–1222, May 1995.
- [83] B. C. Faust and M. R. Hoffmann, "Photoinduced reductive dissolution of .alpha.-iron oxide (.alpha.-Fe₂O₃) by bisulfite," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 9, pp. 943–948, Sep. 1986.
- [84] P. Mazellier and M. Bolte, "Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 132, no. 1–2, pp. 129–135, Mar. 2000.
- [85] C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann, "Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 161–169, Jul. 1989.
- [86] J. K. Leland and A. J. Bard, "Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 19, pp. 5076–5083, Sep. 1987.
- [87] Pelizzetti E., Minero C., and Carlin V., "PHOTOINDUCED DEGRADATION OF ATRAZINE OVER DIFFERENT METAL-OXIDES," *New J. Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 315 – 319, 1993.
- [88] G. K. Pradhan and K. M. Parida, "Fabrication, Growth Mechanism, and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanorods," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 317–323, Feb. 2011.
- [89] S. H. Lee and C. M. Liddell, "Anisotropic Magnetic Colloids: A Strategy to Form Complex Structures Using Nonspherical Building Blocks," *Small*, vol. 5, no. 17, pp. 1957–1962, Sep. 2009.
- [90] A. A. Ayachi, H. Mechakra, M. M. Silvan, S. Boudjaadar, and S. Achour, "monodisperse α -Fe₂O₃ nanoplatelets: Synthesis and characterization," *Ceram. Int.*, Oct. 2014.
- [91] X. Li, X. Yu, J. He, and Z. Xu, "Controllable Fabrication, Growth Mechanisms, and Photocatalytic Properties of Hematite Hollow Spindles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 7, pp. 2837–2845, Feb. 2009.
- [92] R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom [data storage]," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 1, no. 1, pp. 60–66, Mar. 1992.
- [93] E. S. Papazoglou and A. Parthasarathy, "BioNanotechnology," *Synth. Lect. Biomed. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–139, Jan. 2007.
- [94] A. I. Frenkel, C. W. Hills, and R. G. Nuzzo, "A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 51, pp. 12689–12703, 2001.

- [95] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Au nanoparticles target cancer," *Nano Today*, vol. 2, no. 1, pp. 18–29, Feb. 2007.
- [96] S. Link and M. A. El-Sayed, "Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 21, pp. 4212–4217, 1999.
- [97] E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, and M. Broyer, "Optical Properties of Noble Metal Clusters as a Function of the Size: Comparison between Experiments and a Semi-Quantal Theory," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 116, no. 4–5, pp. 514–523, Feb. 2006.
- [98] V. Vijayaraghavan, A. Garg, C. H. Wong, and K. Tai, "Estimation of mechanical properties of nanomaterials using artificial intelligence methods," *Appl. Phys. A*, vol. 116, no. 3, pp. 1099–1107, Dec. 2013.
- [99] B. S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B. B. Rath, and J. Murday, "The Big World of Nanomaterials," in *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 1–28.

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

1. PRODUITS CHIMIQUES

1.1. Réactifs et solvants

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont de grade analytique. Ils ont été utilisés tels quels sans purification préalable.

- Linuron, 3-[3,4-(dichlorophenyl)-1-methoxy-1-méthylurée], >99.5%; Sigma Aldrich.
- Acétonitrile 99% grade HPLC; VWR Prolabo.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 98%; Carlo Erba Reagenti.
- Acide perchlorique (HClO₄) 98% ; VWR Prolabo.
- Acétate d'ammonium (CH₃COONH₄) 98%; Panreac.
- Acétate de sodium (C₂H₃NaO₂) 99% ; Panreac.
- Acide sulfurique (H₂SO₄) 98% ; Panreac.
- Sulfate d'argent (AgSO₄) 99%; Fluka.
- 1, 10 O-phenanthroline >99% ; Fluka.
- Sulfate de mercure (HgSO₄) 98%; VWR Prolabo.
- Dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) 99% ; VWR Prolabo.
- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) 30% ; VWR Prolabo.
- Isopropanol 99,8% ; Scharlau.
- Ether diéthylique 98,8 % ; Carlo Erba Reagenti.
- Sel de Mohr ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂, 6H₂O) 99%; Labosi.
- Acide oxalique (C₂H₂O₄) 99% ; VWR Prolabo.
- Acide citrique (C₆H₈O₇) 98%; Biochem.
- Acide malique (C₄H₆O₅) 99 % ; Biochem (Chemopharma).
- Acide malonique (C₃H₄O₄) 99% ; VWR Prolabo.
- Acide succinique (C₄H₆O₄); 99% Prolabo.
- Chlorure de sodium (NaCl) 99,5 % ; Labosi.
- Sulfate de sodium (Na₂SO₄) 99 % ; Sigma Aldrich.
- Carbonate de sodium (Na₂CO₃) 99% ; Labosi.
- Dihydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄) 99% ; Merk.
- Chlorure de titane (TiCl₄) 98 %; Fluka Analytical.
- Nitrate de fer Fe(NO₃)₃-9H₂O 99%; Merk.

1.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure fournie par un appareil Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) de résistivité ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Etant donné les faibles concentrations en herbicide dans ce travail, les solutions aqueuses de LN ont été préparées par dilution à partir d'une solution mère plus concentrée ($[\text{LN}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$). Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par HPLC. Les solutions et la phase mobile ont été filtrées avant l'analyse HPLC à l'aide d'un filtre millipore ($0,45 \mu\text{m}$).

▪ **Solutions de dosage du Fe(II)**

- **1,10-phénanthroline (1 g.L^{-1})**

Une quantité de 0,1 g de 1,10-Phénanthroline a été dissoute dans 1000 ml d'eau. Une protection contre la lumière a été utilisée. La solution a été agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux.

- **Tampon acétate (pH = 4,5)**

La solution tampon a été préparée dans une fiole de 1000 ml par mélange de 600 ml d'une solution 1 N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

▪ **Solution acide de chlorure de titane pour le dosage du peroxyde d'hydrogène**

La solution acide a été préparée en diluant 10 ml de TiCl_4 dans 1 litre d'une solution d'acide sulfurique (2N).

Notation : Le TiCl_4 présente un risque de sa capacité à réagir de façon explosive avec l'eau. Au contact de l'air humide, il forme des nuages opaques de dioxyde de titane et de chlorure d'hydrogène. Il est donc impératif de travailler avec précaution.

▪ **Solution acide pour la mesure de la DCO**

Pour la préparation de la solution acide, 0,66 g de sulfate d'argent cristallisé ont été dissouts dans 100 ml d'acide sulfurique concentré.

2. MATERIAUX

2.1. Oxyde de fer naturel (OFN)

2.1.1. Source

L'oxyde de fer naturel utilisé dans cette étude a été obtenu du gîte de fer de Chaabet- El- Ballout qui se situ au Nord-Est Algérien dans le chef-lieu de la wilaya de Souk Ahras et plus

précisément à 5 Km de la commune de Ain Zana vers l'Ouest. L'OFN recueillie se présente sous forme d'une poudre de couleur rouge. La poudre a été broyée, lavée et séchée à l'étuve pendant 24h à 45°C.

L'étude a révélé que la composition du gisement de Chaabet – El – Ballout est principalement composée d'hématite avec une très faible présence de goethite, de limonite et rarement de sidérite. Les sulfures y sont représentés essentiellement par le cuivre gris, ils se trouvent en placage sur le minerai.

2.1.2. Caractérisation

La poudre d'OFN a été morphologiquement caractérisée par microscope électronique à balayage (MEB) (Philips XL 30), équipé d'un spectromètre à énergie dispersive (EDS) pour les analyses chimiques. L'analyse Raman a été effectuée afin d'identifier la phase cristalline de l'oxyde de fer. Un spectromètre Bruker SENTERRA a été utilisé avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm et une énergie de 1 mW. L'absorbance a été mesurée dans un domaine de longueur d'onde de 200 - 800 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV-visible JASCO ILN-725-V-670 équipé d'un spectromètre à réflexion diffuse.

2.2. Nanoparticules α Fe₂O₃

2.2.1. Caractérisation

La poudre synthétisée par la méthode sol-gel a été caractérisée morphologiquement par émission de champ SEM (JEOL 7800F). La structure a été caractérisée par diffraction des rayons X en utilisant un PANalytical diffractomètre à rayons X équipé d'un rayonnement Cu Ka.

Le spectre Raman a été enregistré en utilisant un spectromètre Bruker SENTERRA avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et une puissance de 0,2 mW. Le spectre UV-vis de réflectance diffuse a été enregistré sur un JASCO V-670 spectrophotomètre UV-vis.

La surface spécifique de la poudre calcinée a été mesurée par adsorption d'azote sur la base de l'équation de Brunauer-Emmett-Teller en utilisant un appareil Micromeritics Tristar II 3020.

3. PHOTOREACTEURS ET SOURCES D'IRRADIATION

3.1. Irradiation polychromatique (300 nm $<\lambda<$ 450 nm)

La photodégradation a été réalisée dans un réacteur en pyrex (diamètre de 2 cm et une capacité de 50 ml), avec une chemise d'eau de refroidissement, placé dans une chambre elliptique. Le mélange réactionnel a été agité en continu avec un barreau magnétique (fig.II.1 (a)). Les essais ont été effectués dans un système réactionnel isotherme (20 ± 1 °C) maintenue avec un bain d'eau. La solution d'échantillon a été irradiée par une lampe fluorescente (Philips 15W TL-D) qui émet un rayonnement dominant à 365 nm avec une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (fig.II.1 (b)). La distance entre la lampe et la paroi du réacteur est de 10 cm.

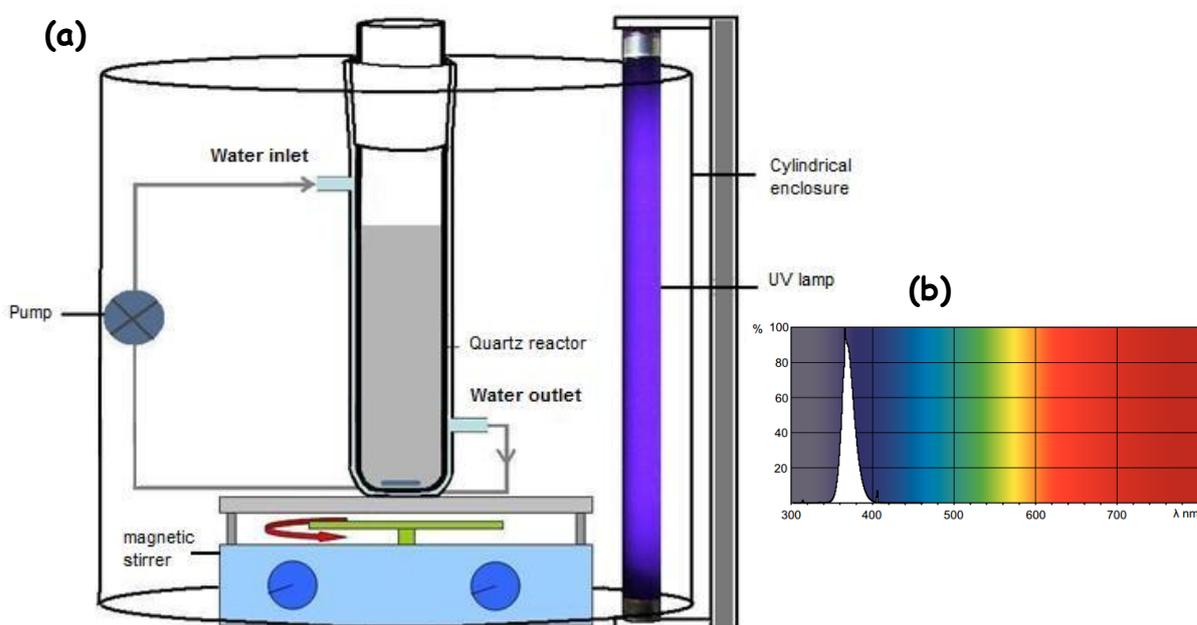


Fig. II.1 : Schéma du photoréacteur utilisé(a). Spectre d'émission de la lampe polychromatique (Philips TL-D) (b)

3.2. Irradiation monochromatique à 254 nm

Le dispositif d'irradiation à 254 nm (figure II.2) est constitué d'un cylindre en acier dans lequel est placé un réacteur en quartz (diamètre de 2 cm, volume de 50 ml). Le mélange réactionnel est irradiée par une lampe germicide 15 W. L'enceinte est équipée d'un ventilateur pour assurer le refroidissement.

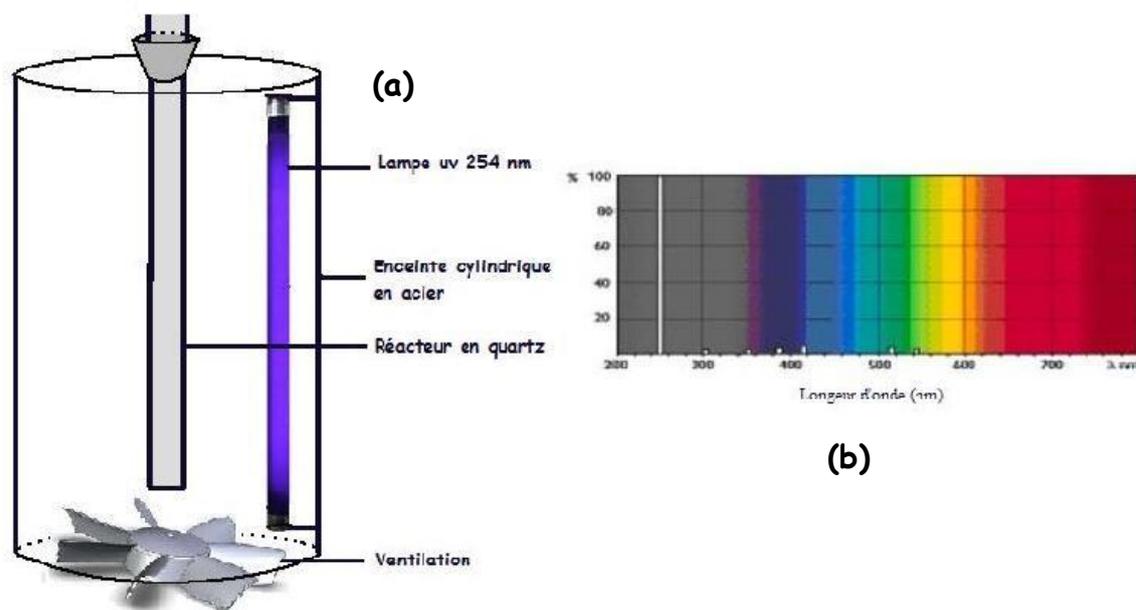


Fig. II.2 : Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 254nm (a). Spectre d'émission d'une lampe germicide 254 nm (b).

3.3. Irradiations en lumière solaire naturelle

Les tests sous rayonnement solaire naturel ont été effectués pendant des journées ensoleillées à Constantine (Algérie), latitude $36^{\circ} 20' N$, longitude $6^{\circ} 37' E$. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur cylindrique en pyrex placé verticalement. Le mélange réactionnel a été agité en continu avec un barreau magnétique.

3.4. Radiomètre

Pour les tests sous lumière artificielle, l'intensité lumineuse a été mesurée en utilisant un radiomètre de type VLX 3W (Vilber Lourmat, Marne la Vallée, France) équipé de deux sondes pour les mesures de l'intensité à 254 et 365 nm. Les intensités lumineuses sont évaluées à $I_{254nm} = 0,04 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $I_{365nm} = 0,45 \text{ mW.cm}^{-2}$.

L'intensité lumineuse sous lumière solaire naturelle a été mesurée avec un radiomètre SOLAR LIGHT radiometer PMA2100, positionné au même niveau que la solution de l'échantillon. L'intensité moyenne mesurée est de $0,98 \text{ W.cm}^{-2}$.

4. TECHNIQUES ANALYTIQUES

4.1. Analyse par spectroscopie UV/visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type « Thermo scientific spectrophotometer » contrôlé par le logiciel

« 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.



Fig. II.3 : Spectrophotomètre Uv-visible «Thermo scientific».

4.2. Analyse chromatographique de l'herbicide

Les concentrations de linuron ont été analysées par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) Shimadzu LC-20C system, équipé d'une colonne Supelco HC-C18 (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm) et d'un détecteur à barrette d'iode. La phase mobile est un mélange d'acetonitrile et d'eau ultra-pure avec un ratio de 60/40. Le débit utilisé au cours de l'analyse est de 1.0 ml min⁻¹. La longueur d'onde de détection a été fixée à 249 nm. Le système est contrôlé par le logiciel « Lab creation » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes.



Fig. II.4 : Chromatographie HPLC Shimadzu LC20 du laboratoire LSTE.

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de la courbe d'étalonnage (externe) construite à partir du standard (figure II.5).

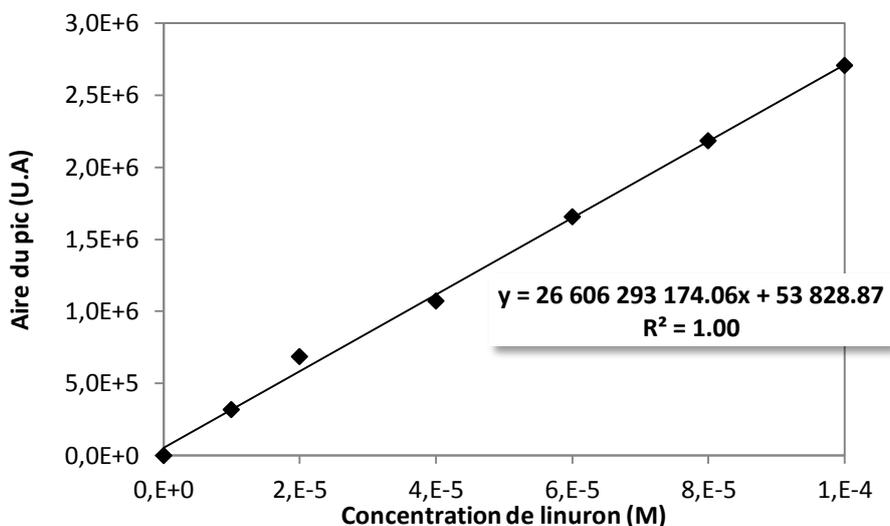


Fig. II.5 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage du linuron par HPLC.

4.3. Spectrométrie de masse UHPLC/MS

La chromatographie couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier clairement un composé grâce à son rapport masse molaire/charge (m/z).

Une chromatographie liquide ultra-haute performance (UHPLC, Dionex 3000, Thermo Scientific, USA) équipé d'une colonne Waters Acquity HSS T3 ($1.8\mu\text{m}$, $100 \text{ \AA} \times 2,1 \text{ mm}$) a été utilisée pour l'identification des produits de séparation.

La phase mobile était un mélange de (A) de l'acide formique à 0,1% dans l'eau et (B) de l'acide formique à 0,1% dans de l'acétonitrile (Optima[®] LC/MS, Fisher Scientific, USA). Un gradient de 22 min a été appliqué; la concentration de l'éluant B a été initialement maintenue à 1% pendant 2 minutes, puis portée à 100% en 11 min, maintenu à 100% pendant 2 min, puis diminué à 1% en 0,1 min, et maintenu à 1% pour 6,9 min. Le débit était de $0,3 \text{ ml min}^{-1}$.

La chromatographie UHPLC a été couplée à un spectromètre de masse High résolution Q-Exactive Hybride Quadrupole-Orbitrap (Thermo Scientific, USA) équipé d'une source d'ionisation électrospray chauffée (HESI-HRMS). Le Q-Exactive Hybride quadripôle Orbitrap-MS fonctionne dans le mode d'ionisation négative à une tension de pulvérisation de $-3,0 \text{ kV}$ et dans le mode d'ionisation positif avec une tension de pulvérisation de $+3,7 \text{ kV}$. Toutes les acquisitions ont été réalisées en mode MS complet avec un balayage allant de m/z 50 à m/z 750 et une résolution réglée à 140 000.

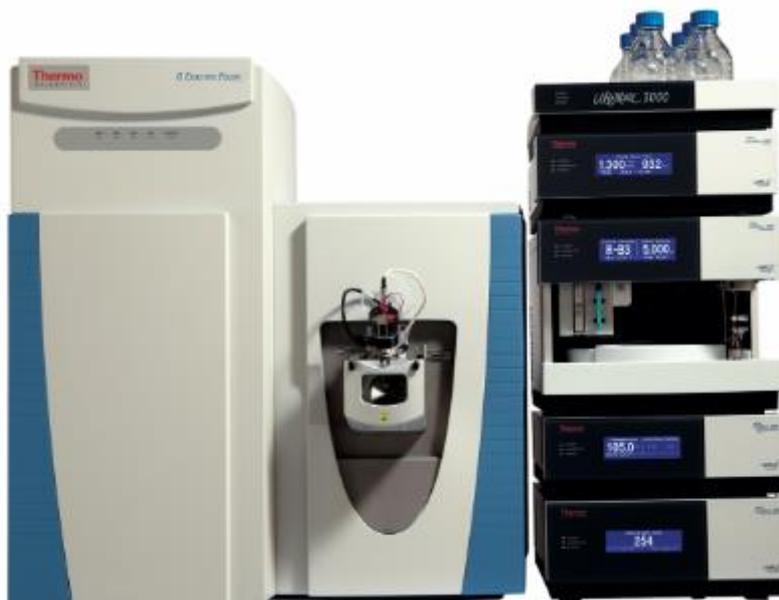


Fig. II.6 : UHPLC/ HESI-HRMS de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)

Extraction Liquide-liquide à l'éther

Après l'irradiation de 500 ml d'une solution de LN. Les produits intermédiaires au cours de la photodégradation ont été extraits à l'éther diéthylique. Le principe repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles.

La solution a été concentrée sous un courant d'azote jusqu'à évaporation complète de l'éther. Le résidu est repris avec le solvant adéquat pour l'analyse UHPLC/MS.

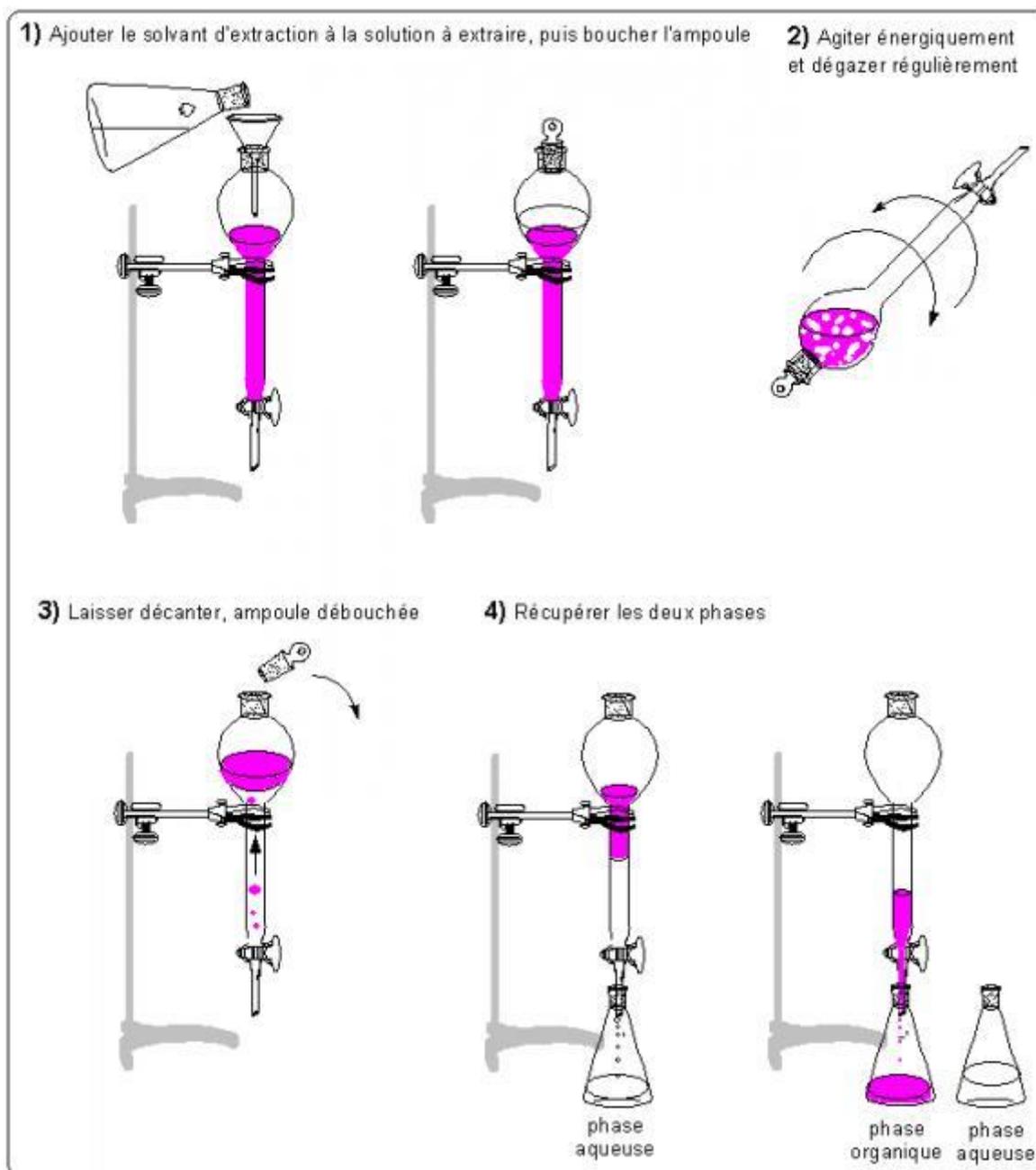


Fig. II.7 : Protocole d'extraction liquide-liquide.

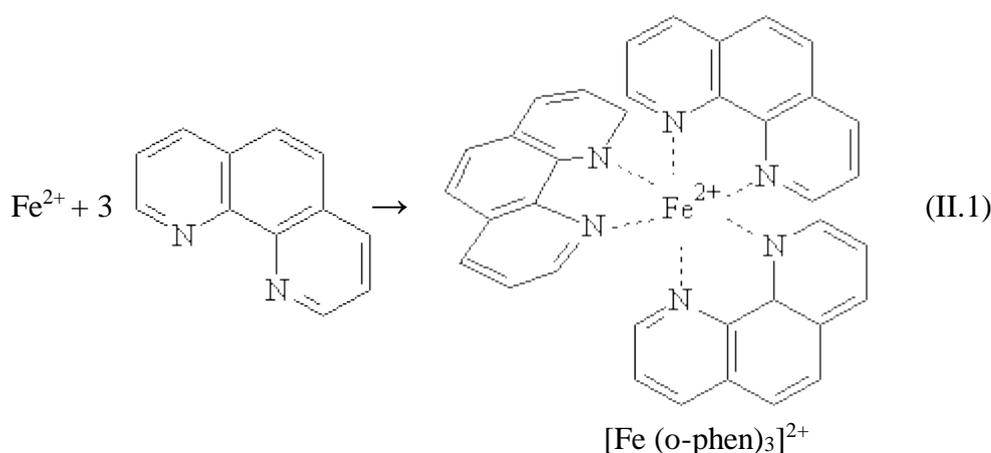
4.4. Mesures du pH

Les mesures de pH sont effectuées avec une électrode de verre combinée, reliée à un pH-mètre «HANNA instruments» 8521 pH-mètre. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH 4, 7 et 10 de VWR Prolabo). Du HClO₄ et / ou du NaOH ont été utilisés pour l'ajustement du pH des solutions.

4.5. Méthodes de dosage chimiques

4.5.1 Dosage du fer (II)

Dans le but de doser les ions Fe^{2+} lors de l'irradiation, une méthode de dosage colorimétrique a été utilisée. En présence d'ortho-phénanthroline, les ions Fe^{2+} réagissent avec apparition d'un complexe stable de coloration rouge-orangé (Eq. II.1). La concentration en ions Fe^{2+} d'une solution peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance après réalisation d'une courbe d'étalonnage (figure II.8). Le coefficient d'extinction molaire ϵ à 510 nm est de $11430 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.



Les solutions à doser ont été préparées dans des fioles de 10 ml. Des volumes de 2 ml de tampon acétate (pH= 4,5), 1 ml de 1,10-phénanthroline (1g/l) et 2 ml de l'échantillon ont été introduits. La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

Après agitation, le mélange est conservé à l'obscurité pendant 1h. L'absorbance est ensuite mesurée à 510 nm. La concentration en Fe^{2+} de la solution à doser est calculée selon l'eq II.2

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(A_{\text{mesurée}} - A_{\text{blanc}}) \times 10}{2 l \epsilon_{510}} \quad (\text{II.2})$$

A : Absorbance

l : Trajet optique ($l=1\text{cm}$)

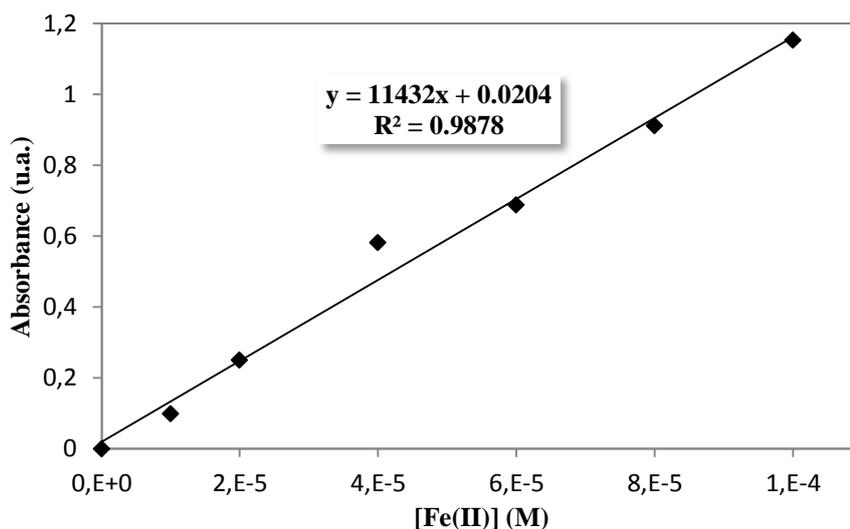


Fig. II.8 : Courbe d'étalonnage [Fer (II)] = f(A).

4.5.2 La demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande chimique en oxygène (DCO) est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

Dans ce travail, la DCO a été mesurée selon la méthode décrite par Thomas et Mazas [1], en utilisant le dichromate de potassium comme oxydant. Le principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques présentes dans l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalents résiduel.

Mode opératoire :

Introduire dans des tubes à essai :

- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent dissout dans 100 ml d'acide sulfurique 96%).
- 0,1 g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon ou d'eau distillée pour le blanc.
- 1 ml de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3} \text{M}$ pour les valeurs de DCO comprises entre 5-150 mg. L⁻¹ ou $2,5 \times 10^{-2} \text{M}$ pour la gamme 2-30 mg. L⁻¹).

Après fermeture hermétique et homogénéisation, les tubes sont placés dans un thermoréacteur WTW CR 3200 pendant 2 h à 150°C.

Laisser refroidir pendant environ 1 heure.

L'absorbance est mesurée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 440 nm (longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium).

La valeur de la DCO correspondante est exprimée par la relation :

$$DCO(\%) = \left[\frac{DCO_{\text{blanc}} - DCO_t}{DCO_{\text{blanc}}} \times 100 \right] \quad (\text{II.3})$$

$DCO_{\text{(blanc)}}$: DCO du blanc (mg.L^{-1}).

$DCO_{(t)}$: DCO de l'échantillon au temps t (mg.L^{-1}).

4.5.3 Dosage du peroxyde d'hydrogène

Le principe de la méthode colorimétrique au TiCl_4 repose sur la formation immédiate d'un complexe jaune très stable à température ambiante suite à la réaction des ions Ti^{4+} avec le peroxyde en milieu acide pour produire l'acide pertitanique (H_2TiO_4), selon la réaction :



Mode opératoire :

Dans une fiole jaugée de 10 ml, les volumes suivants ont été introduits :

- 0,8 ml d'une solution acide de chlorure de titane (10 ml de TiCl_4 dans 1 litre d'une solution d'acide sulfurique (2N)).
- 0,8 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N).
- 2,5 ml de l'échantillon à analyser.
- Un volume d'eau ultra pure pour compléter la solution jusqu'au trait de jauge.

L'absorbance de la solution obtenue est mesurée une dizaine de minutes après la réaction à 410 nm (longueur d'onde maximale d'absorption du complexe H_2TiO_4), dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique.

La figure II.9 représente la droite d'étalonnage réalisée à partir d'une série d'échantillons de différentes concentrations en H_2O_2 , donnant la valeur du coefficient d'extinction molaire du complexe péroxotitanium. La valeur de ϵ correspondant à la pente de la droite est de $731,2 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

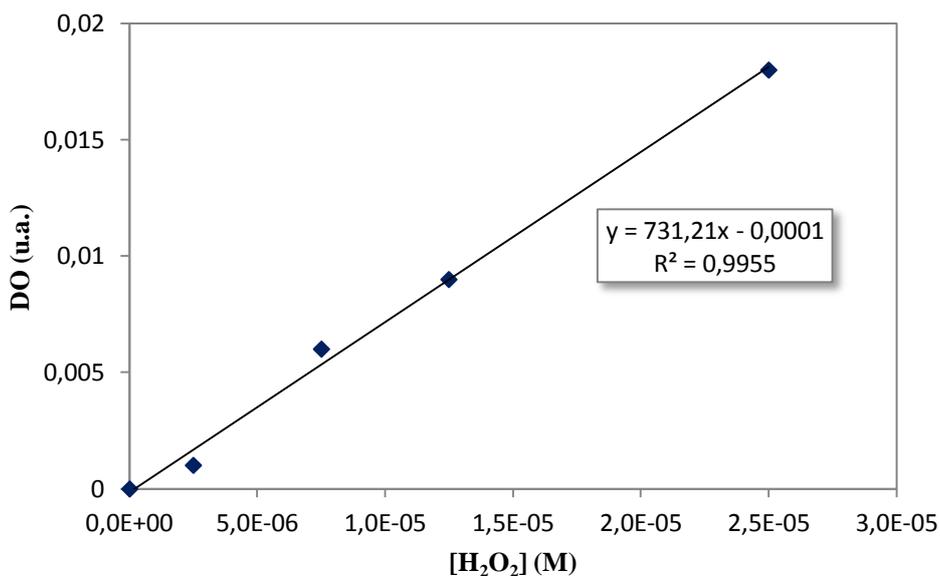


Fig. II.9 : Courbe d'étalonnage : $[H_2O_2] = f(DO_{410})$.

Les concentrations en H₂O₂ sont calculées à partir de la loi de Beer-Lambert (eq. II. 5)

$$[H_2O_2] = \frac{A_{410}}{l \varepsilon_{410}} \quad (II.5)$$

l : longueur du trajet optique (1 cm)

A_{410} : Absorbance de l'échantillon.

ε : Coefficient d'extinction molaire déterminé par étalonnage (731 l.mol⁻¹.cm⁻¹).

5. DEMARCHE EXPERIMENTALE

5.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées expérimentalement en mettant en contact 50 mL de la solution de linuron en faisant varier la concentration initiale en pesticide, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e , Q_e).

La quantité de pesticide adsorbée à l'équilibre sur l'OFN (mg/g) a été calculée en utilisant l'équation II.6.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (II.6)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'instant t (mg / g)

C_0 : concentration initiale du substrat (mg / L),

C_t : concentration du substrat (mg / L) à l'instant t du processus d'adsorption

V : volume de la solution (L)

m : masse de l'adsorbant (g).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux deux modèles les plus utilisés qui sont les modèles de Langmuir et de Freundlich (1906). Ces modèles sont utilisés pour la détermination de la capacité maximum d'adsorption des matériaux et la constante d'adsorption K_{ads} qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbat [2]–[4].

5.2. Dégradation photocatalytique

La photodégradation a été conduite dans des photoréacteurs (figure II.2/ II.3). Le mélange réactionnel à l'intérieur de la cellule, constitué de 50 ml de solution de linuron et les quantités précises de réactifs (OFN, H_2O_2 , Acide oxalique...), a été continuellement agité à l'aide d'un agitateur magnétique.

En milieu hétérogène, les solutions sont agitées à l'obscurité pendant 30 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption/ désorption à la surface du catalyseur. Un prélèvement est alors effectué, correspondant à $t=0$ minute. L'agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. La lampe est chauffée pendant 5 minutes avant l'irradiation de l'échantillon pour atteindre une puissance de sortie constante.

Les prélèvements sont filtrés à travers des filtres Millipore (porosité $0,45\mu m$) puis analysés par HPLC. Le flux est mesuré régulièrement afin de s'assurer de la stabilité de la lampe.

5.3. Cinétique de dégradation photocatalytique

En milieu dilué $KC \ll 1$, on peut considérer que la cinétique apparente est une réaction d'ordre 1. Les équations différentielles (II.8) et (II.9) montrent la relation entre la concentration du pesticide restante et le temps d'irradiation.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{obs}C \quad (II.8)$$

Soit en forme intégrée :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k \cdot K \cdot t = k_{app}t \quad (II.9)$$

Où C_0 est la concentration initiale en pesticide ($mg \cdot L^{-1}$), C_t est la concentration instantanée de l'échantillon à l'instant t ($mg \cdot L^{-1}$), k_{app} est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}), et t est le temps de réaction (min).

Le tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps donnera une pente de k_{app} .

Il a été rapporté que, les processus de photocatalyse pour la dégradation des pesticides peuvent être soumises à une cinétique de pseudo-premier ordre [5]–[7].

Références bibliographiques - Chapitre II

- [1] O. Thomas and N. Mazas, “La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués.,” *Analisis*, vol. 14, no. 6, pp. 300–302., 1986.
- [2] Guetai N. and Ait Amar H., “Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. : Parametric study.,” *Desalination*, vol. 185, pp. 427–437, 2005.
- [3] Safa Özcan, Bilge Erdem, and Adnan Özcan, “Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, pp. 44–54, 2004.
- [4] Kavitha D. and Namasivayam.C., “Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon.,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 14–21, 2007.
- [5] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, and G. Navarro, “Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 1, pp. 42–49, Feb. 2011.
- [6] J. Fenoll, P. Flores, P. Hellín, C. M. Martínez, and S. Navarro, “Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale,” *Chem. Eng. J.*, vol. 204–206, pp. 54–64, Sep. 2012.
- [7] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, and S. Navarro, “Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 370–379, Jan. 2013.

**CHAPITRE III : Etude de la
transformation photochimique du
linuron en milieu homogène**

INTRODUCTION

La dégradation des herbicides est possible par différents processus photochimiques qui exigent une source lumineuse artificielle [1–3] . La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et réalisent rarement la dégradation complète des polluants.

La réaction la plus commune observée lorsque le linuron est irradié avec des irradiations UV est la déchloration, substitution des atomes de chlore par des radicaux d'hydroxyle et la formation de nombreuses espèces radicalaires. L'efficacité de dégradation des procédés d'oxydation avancée photochimiques peut être considérablement augmentée en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la dégradation du linuron (LN) en milieu homogène par des procédés photochimiques utilisant les systèmes : UV direct, UV/H₂O₂, et la photocatalyse homogène (procédé photo-Fenton) dans le but:

- D'étudier l'efficacité de ces systèmes sur la dégradation du LN dans nos conditions de travail.
- Evaluer les cinétiques de dégradation et de minéralisation et déterminer les constantes de vitesse,
- De montrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation en particulier pour le procédé photo-Fenton.

1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU LINURON

1.1. Solubilité

Le linuron de masse molaire $249,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pur est un solide cristallin incolore avec une solubilité dans l'eau de $75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ à 25°C .

1.2. Propriétés spectrales

1.2.1. Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de linuron ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) montre l'existence d'une bande localisée à 249 nm avec un coefficient d'absorption molaire ϵ égal à $14675 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'absorption est très faible au-delà de 300 nm .

Les spectres UV-Visible de la solution ont été enregistrés à pH libre = 5,7, à pH acide = 3 et à pH alcalin = 11. Aucun changement n'a été observé avec la variation du pH, tant sur la couleur que sur les positions des bandes. Il n'y a donc pas de changement des coefficients d'absorption.

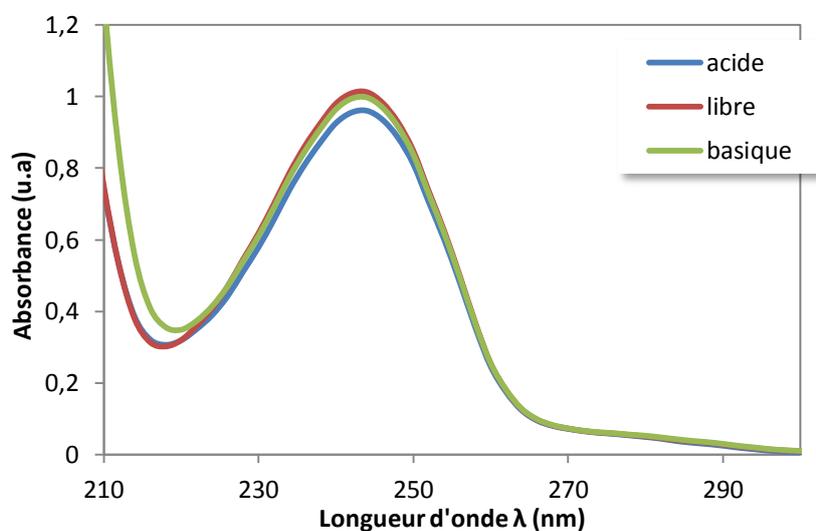


Fig. III.1. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de LN ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) à différents pH.

1.2.2. Chromatogramme HPLC

En chromatographie HPLC, le linuron se caractérise par un pic à $t_r=8,2 \text{ min}$ (éluant : Acétonitrile/ H_2O : 60/40) avec un débit de $1 \text{ mL}/\text{min}$

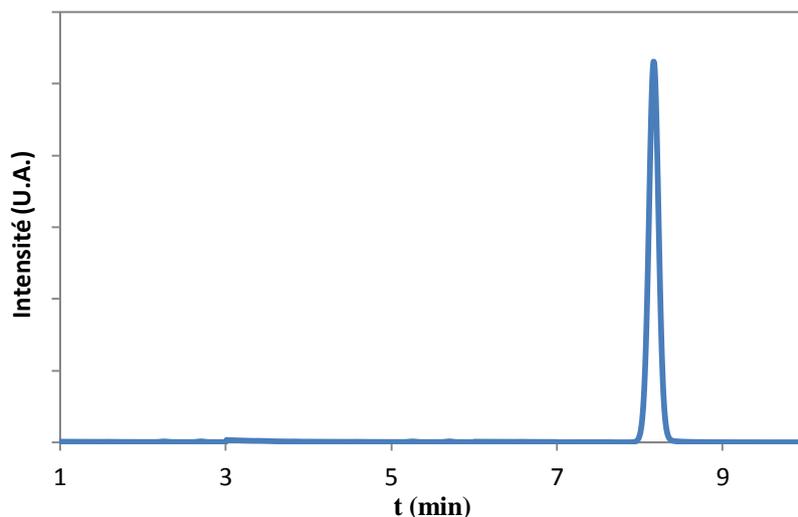


Fig. III.2 : Chromatogramme d'une solution de linuron.

Eluant : Acétonitrile/ H₂O : 60/40, d= 1 mL/min

1.2.3. Spectre de masse

En raison de la distribution isotopique caractéristique de l'atome de chlore (Cl_{35} et Cl_{37}), le spectre de masse du linuron présente cinq pics principaux 249, 250, 251, 252 et 253 attribués à $[M]^+$, $[M]^+ + 1$, $[M]^+ + 2$, $[M]^+ + 3$ et $[M]^+ + 4$.

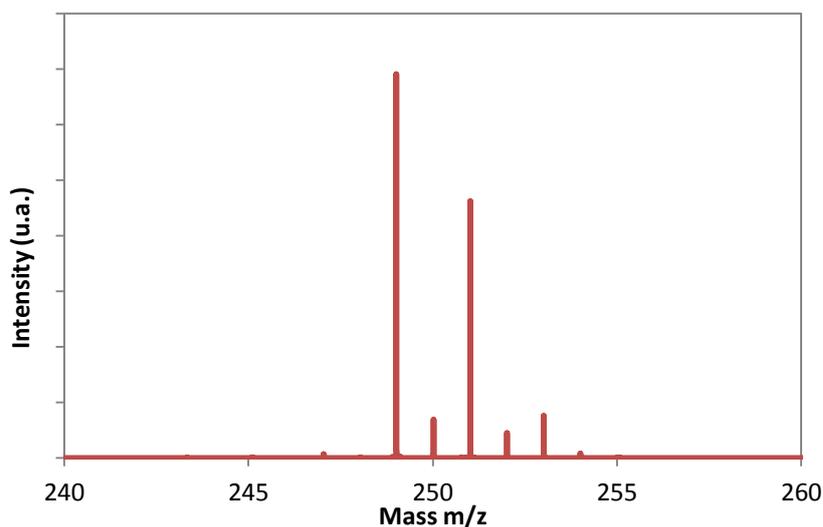


Fig. III.3 : Spectre de masse d'une solution de linuron.

2. ETUDE DE LA CINETIQUE, DU MECANISME DE DEGRADATION ET DE LA MINERALISATION DU LINURON EN MILIEUX AQUEUX

2.1. Effet thermique

Le spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de LN seule à une concentration de 10^{-4} M, placée à l'obscurité pendant 30 jours, aucune dégradation n'a été observée. La concentration de la solution reste relativement constante donc les solutions de LN sont stables thermiquement : il n'y a pas de dégradation en absence de lumière et à température ambiante.

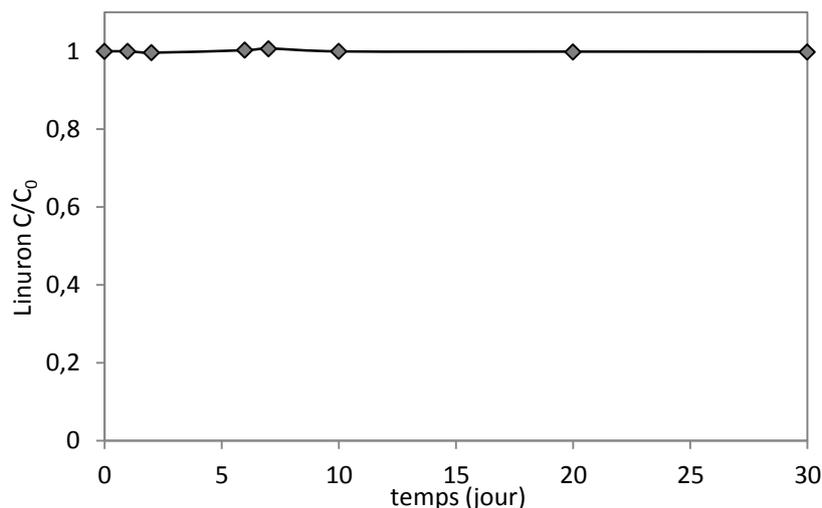


Fig. III.4 : Suivi d'une solution de LN (10^{-4} M) à l'obscurité pendant 30 jours.

2.2. Dégradation photochimique du linuron à $\lambda=254$ nm

L'étude de la photodégradation du LN en solution aqueuse a été réalisée par (i) Méthode spectroscopique ; le suivi du spectre d'absorption de la solution permet d'obtenir des renseignements globaux sur l'évolution de la solution pendant l'irradiation. (ii) Méthode chromatographique ; le suivi du chromatogramme de la solution permet de connaître les cinétiques de disparition du LN ainsi que celles des apparitions des photoproduits.

2.2.1. Etude spectroscopique

L'irradiation à 254 nm d'une solution de linuron (4×10^{-5} M) a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. L'évolution du spectre UV d'une solution de linuron irradiée pendant 3 heures montre une forte diminution de l'absorbance dans le domaine 220-270 nm se traduisant par une diminution de la concentration du linuron. L'évolution des spectres montre également une augmentation de l'absorbance entre 260 et 300 nm due à la formation de photoproduits.

Un point isobestique est observé lors du déplacement du maximum d'absorption qui se produit essentiellement pendant 5 minutes d'irradiation, se traduisant par la formation de sous-produits de dégradation.

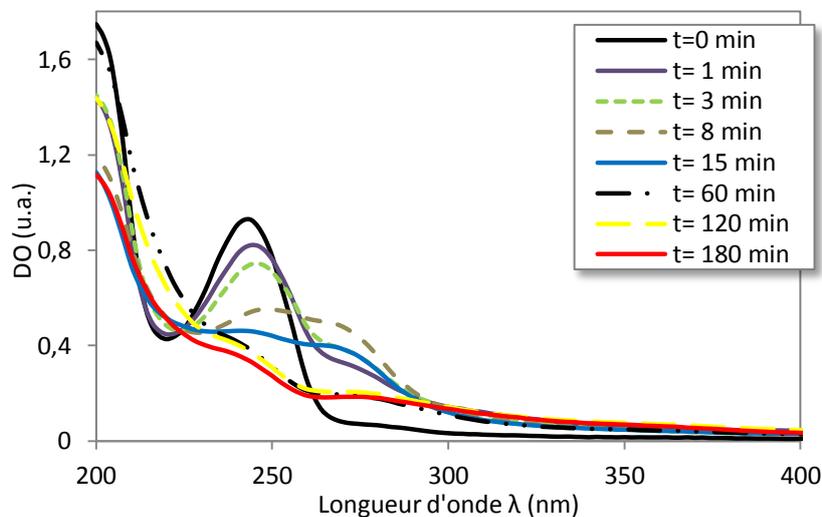


Fig. III.5 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution aqueuse de linuron ($4 \times 10^{-5} M$) irradiée à 254 nm pendant 3 heures.

2.2.2. Etude cinétique

Sur la figure III.6, l'évolution de la concentration de LN ($4 \times 10^{-5} M$) en fonction du temps d'irradiation est présentée. Une dégradation totale du substrat est observée au bout de 60 minutes d'irradiation. La variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, où C_0 et C représentent les concentrations de LN à $t=0$ et à l'instant t respectivement, est bien linéaire avec un coefficient de corrélation égale à 0,99. La cinétique de dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de réaction apparente k de 10^{-1} min^{-1} . Le temps de demi-vie est de l'ordre de 6,7 minutes.

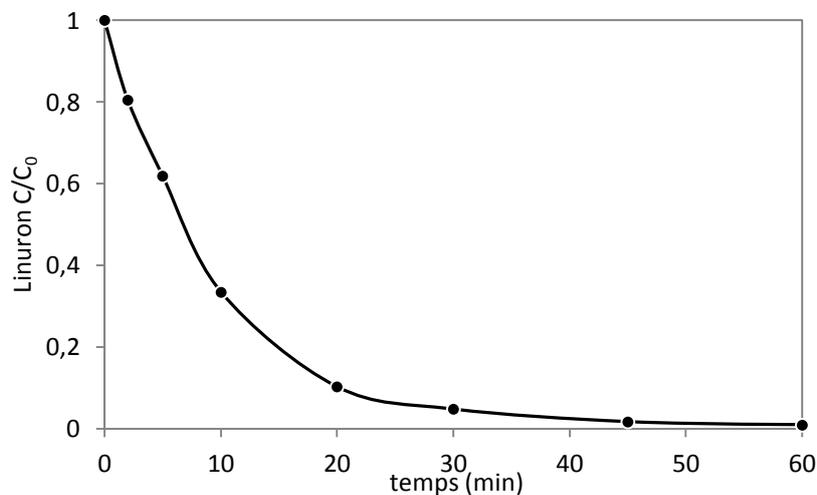


Fig.III.6 : Cinétique de dégradation du LN ($4 \times 10^{-5} M$) à $\lambda = 254 \text{ nm}$.

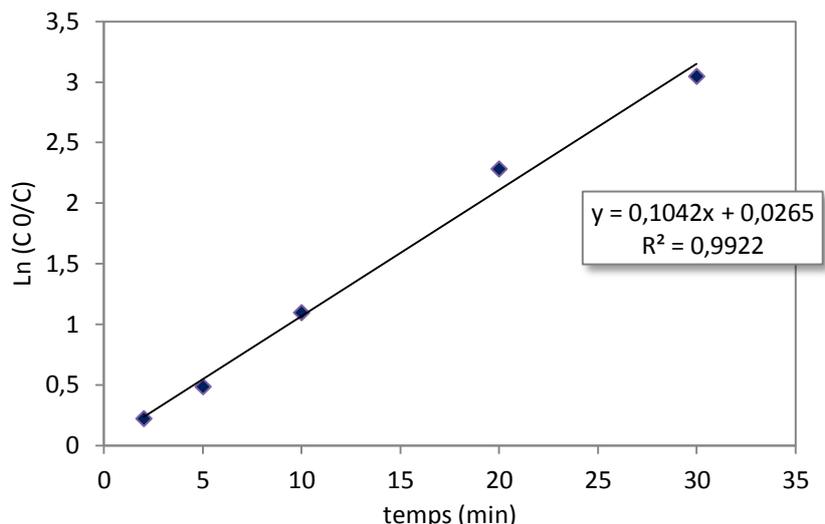


Fig.III.7 : Variations de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation.

Comparaison de l'analyse par HPLC et UV-visible

La vitesse initiale de disparition du LN analysée par HPLC ($V_0 = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est plus importante comparée à celle analysée par spectrophotométrie UV-visible ($V_0 = 1,09 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Cette différence est due à la contribution des produits intermédiaires dans la mesure de l'absorbance (figure III.5). On peut donc conclure que l'HPLC est le moyen le plus adéquat pour le suivi cinétique de l'herbicide.

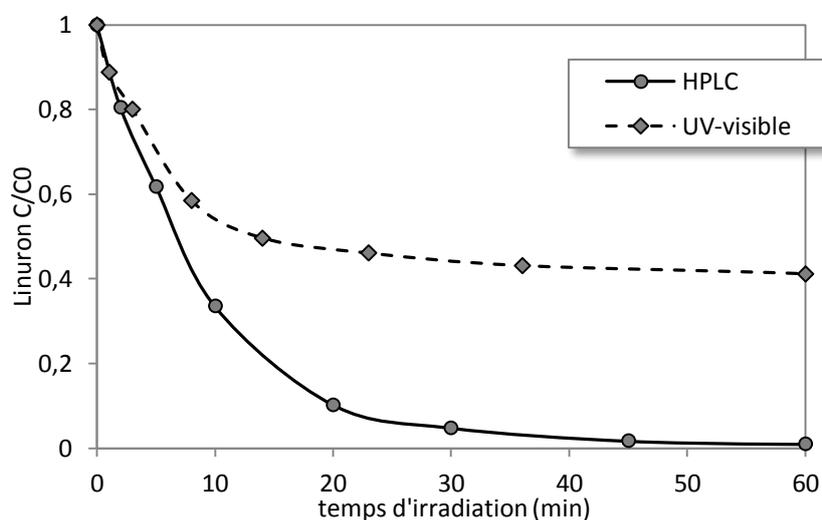


Fig.III.8 : Comparaison des cinétiques de dégradation du LN ($4 \times 10^{-5} M$) à $\lambda = 254 \text{ nm}$, suivie par HPLC et spectroscopie UV-visible.

2.2.3. Etude analytique

L'irradiation d'une solution de LN conduit à un mélange complexe de photoproduits. Des séries de chromatogrammes obtenus au cours du traitement de l'herbicide sont présentées sur la figure III.9. Ces chromatogrammes mettent en évidence la disparition progressive de la

molécule mère, accompagnée de la formation de photoproduits. Les concentrations de ces derniers augmentent jusqu'à atteindre un état stationnaire avant de subir une dégradation à leur tour. Les photoproduits ont été identifiés à partir des spectres UV-visible et par comparaison aux résultats obtenus par V. Faure et P. Boule, 1997 [4]. Il s'agit de photoproduits issus de la photohydrolyse, c'est à dire l'hydroxylation avec libération d'ions halogénure, et de l'élimination d'un groupement méthoxy. Pour des courtes longueurs d'onde (254 nm) la déméthoxylation est favorisée, il y'a donc photohydrolyse en position méta.

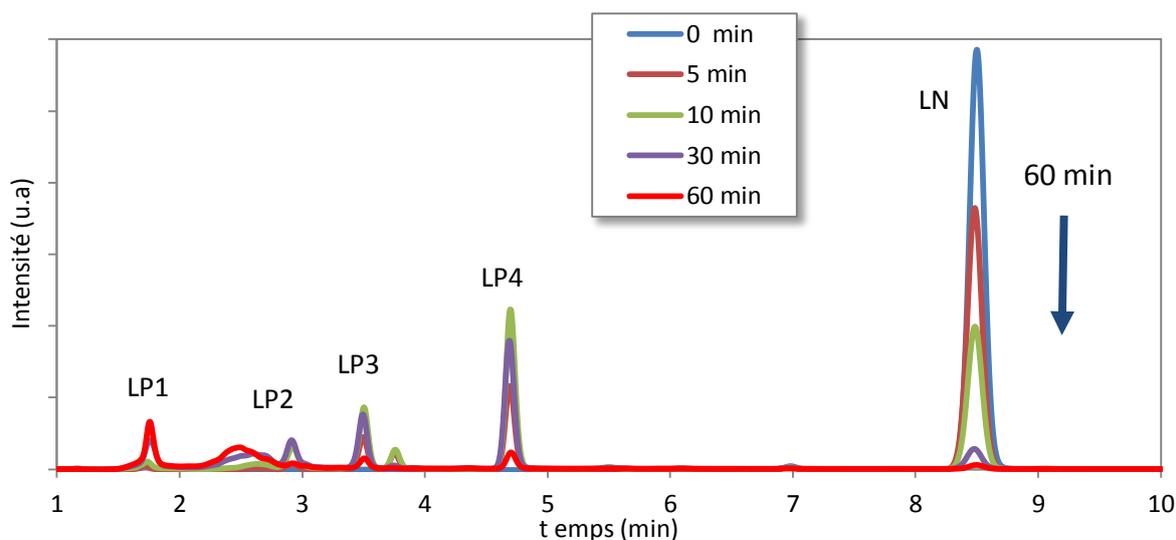


Fig.III.9 : Chromatogrammes HPLC d'une solution de linuron irradiée pendant 1h à 254nm.

Les quatre principaux photoproduits LP1-LP4 (Fig. III.10) ont été rapportés dans la littérature comme issus de la photolyse du linuron en solution aqueuse [4].

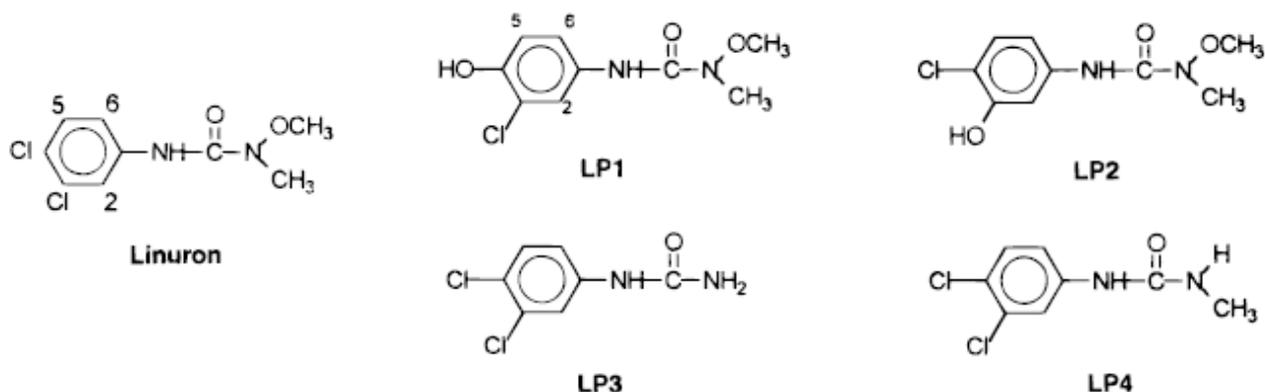


Fig.III.10 : Structures des photoproduits issus de la photolyse directe du LN à 254 nm.

2.3. Photolyse assistée (H₂O₂/UV) à λ=254 nm

2.3.1. Oxydation du linuron par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Avant de commencer l'étude de la dégradation du LN par le procédé H₂O₂/UV, il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le pesticide en absence d'irradiation. L'évolution thermique du mélange (H₂O₂+LN) a été suivie pendant 3h sous agitation à l'obscurité.

Les résultats sur la figure III.11 montrent que le taux d'oxydation est quasi nul. L'herbicide est stable en présence de peroxyde d'hydrogène.

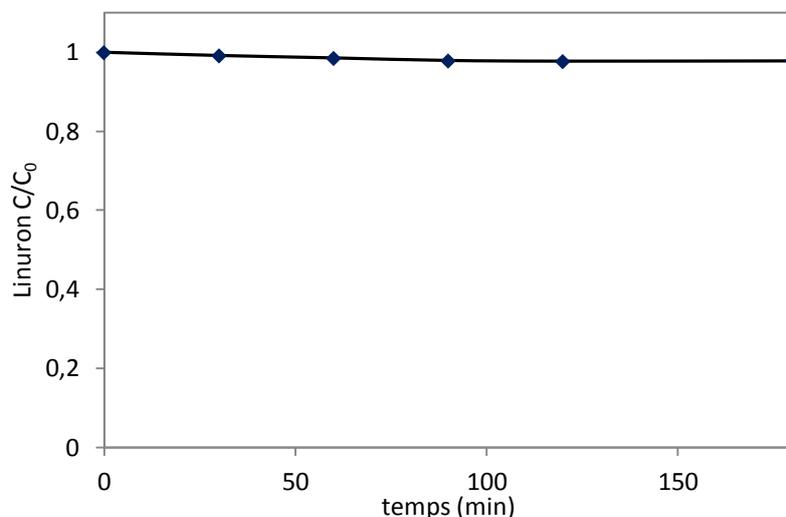
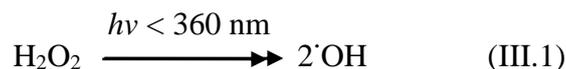


Fig. III.11 : Suivi thermique du mélange LN (10⁻⁴ M) + H₂O₂ (10⁻³M) à l'obscurité.

2.3.2. Cinétique d'oxydation du linuron et détermination de la constante de vitesse k

L'irradiation a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale de 4×10⁻⁵M à pH libre (pH=5,6) sous rayonnements UV₂₅₄ en combinaison avec du peroxyde d'hydrogène dans de l'eau ultra-pure. Comme attendu, on observe clairement l'effet positif du système UV/H₂O₂ combiné par rapport à la photodégradation par irradiation UV seule. En effet, la photolyse de H₂O₂ produit des radicaux •OH (eq. III.1), ces derniers améliorent de manière considérable le processus de dégradation du pesticide.



Il apparaît sur la figure III.12 que le taux d'abattement du LN est de 98 % au bout de 10 minutes d'irradiation. La décroissance de la concentration présente une allure exponentielle avec des variations linéaires de ln C₀/C en fonction du temps, ce qui indique que la phototransformation suit une cinétique d'ordre 1 apparent. La constante de vitesse apparente

k , qui correspond à la pente de la droite représentant les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, est égale à $0,59 \text{ min}^{-1}$.

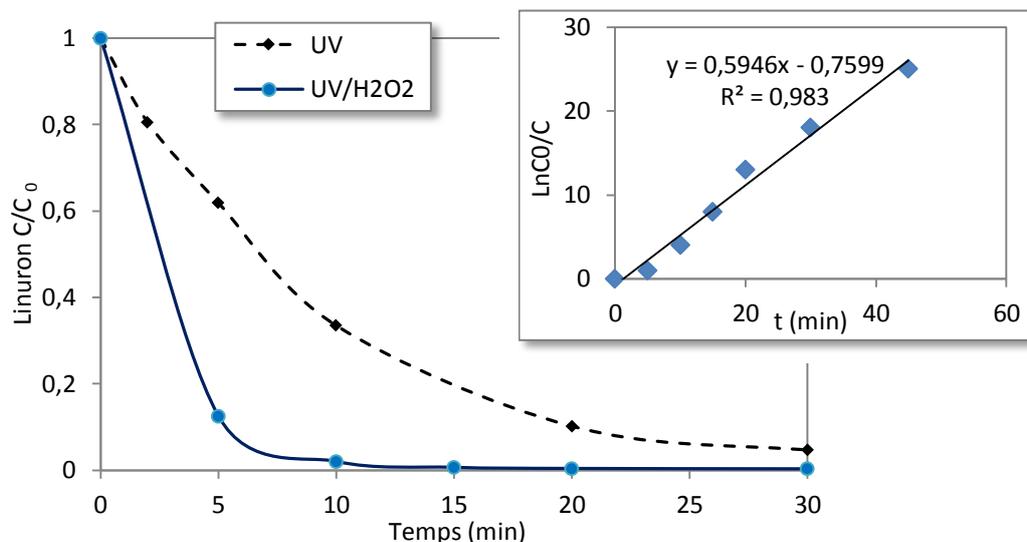


Fig. III.12 : Cinétique de dégradation du LN par photolyse directe UV et H₂O₂/UV

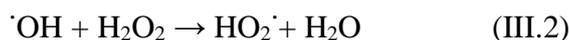
$[LN]=4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=10^{-3} \text{ M}$, $pH=5,6$.

2.3.3. Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène

La dégradation du LN ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $pH 5,6$) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène dans l'intervalle $[H_2O_2]_0 = 0 - 10 \text{ mM}$. Les résultats sont présentés sur la figure III.13.

Les résultats montrent que le taux de disparition du LN par le processus combiné UV / H₂O₂ est d'autant plus efficace que la concentration initiale en H₂O₂ est élevée. La constante de vitesse pour une concentration optimale de 10^{-3} M est de $0,59 \text{ min}^{-1}$. Cependant, la vitesse n'est plus améliorée au-delà de cette concentration.

A forte concentration, le peroxyde d'hydrogène agit comme un piège à radicaux hydroxyle, l'excès de H₂O₂ crée un effet d'auto-inhibition selon la réaction (Eq.III.2). L'effet auto-inhibiteur du H₂O₂ en excès dans la dégradation des polluants organiques a déjà été rapporté [5].



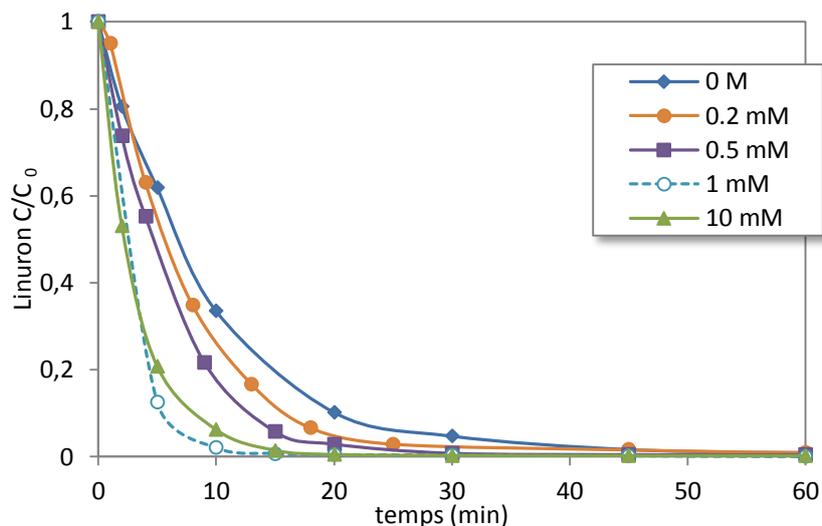


Fig. III.13 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du LN par le procédé combiné UV/ H_2O_2 .

2.4. Photolyse du linuron à $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$

2.4.1. Cinétique

Sur la figure III.14 est représentée l'évolution de la concentration de LN ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) en fonction du temps d'irradiation. On observe très peu de dégradation après plusieurs heures d'irradiation. Ceci est dû à l'absorbance quasi-nulle de la molécule au-delà de 300 nm. En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre d'absorption et du rendement quantique du processus.

Dans notre cas, les résultats obtenus montrent que pour une concentration initiale de $4 \times 10^{-5} \text{ M}$, l'abattement observé est inférieur à 11 % après 180 minutes d'irradiation donc la contribution de la photolyse directe est négligeable à $\lambda > 290 \text{ nm}$ et qu'il est possible d'étudier à ces longueurs d'onde la transformation photocatalytique de l'herbicide.

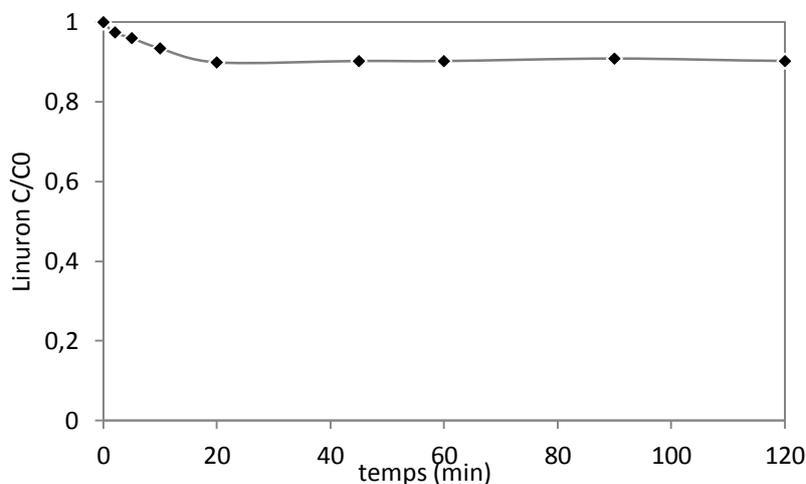


Fig. III.14 : Photolyse du LN ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) par UV à 365 nm.

Au niveau des chromatogrammes de la solution de LN irradiée à 365 nm, on n'observe pas d'évolution considérable. Des photoproduits à l'état de trace ont été détectés par HPLC (Fig. III.15).

Selon Faure et al. 1997, le rapport des produits dépend de la longueur d'onde d'irradiation. Les longues longueurs d'onde favorisent la para-hydroxylation, comme cela a été rapporté pour le diuron [7]. Cette constatation est principalement importante à la limite de la bande d'absorption, c'est à-dire à $\lambda > 300$ nm. Dans le cas du LN, la photohydrolyse en position para est la réaction principale observée avec de la lumière noire, à savoir les longueurs d'onde supérieures à 330 nm [4].

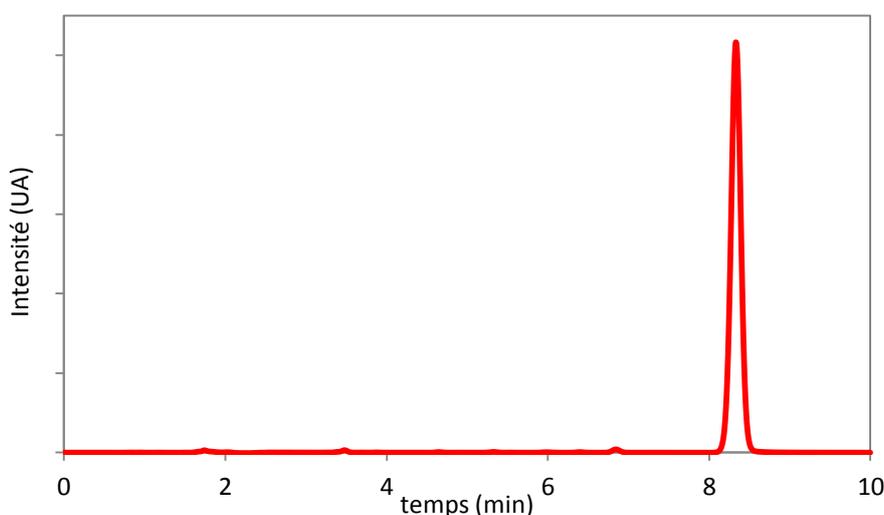


Fig. III.15 : Chromatogramme d'une solution de linuron irradiée pendant 3 heures à 365 nm.
($\lambda_{\text{detec}} = 249$ nm, éluant: Acétonitrile/Eau: 60/40).

2.4.2. Influence du peroxyde d'hydrogène à $\lambda_{\text{irradiation}} = 365$ nm

Comme expérience préliminaire, nous avons testé la contribution de la présence de peroxyde d'hydrogène dans photolyse UV₃₆₅. Pour cela, une solution de LN à 4×10^{-5} M (pH libre=5.3) a été suivie en présence de H₂O₂ à 10^{-3} M en fonction du temps d'irradiation.

Les résultats montrent un taux de dégradation de 13% au bout de 180 minutes d'irradiation. Le peroxyde d'hydrogène n'a pas d'influence considérable sur la photolyse à 365 nm. Le procédé H₂O₂/UV nécessite une longue période, en raison de la faible absorption du pesticide et du peroxyde d'hydrogène dans la zone d'émission de la lampe (365 nm).

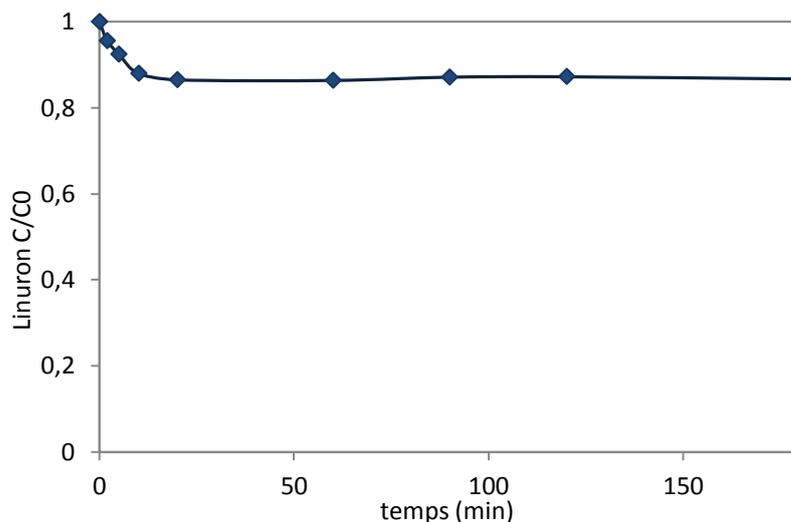


Fig. III.16 : Photolyse du linuron par le système H_2O_2/UV_{365} .
 $[H_2O_2]= 10^{-3}M$, $[Linuron]= 4 \times 10^{-5}M$, $pH= 5,3$.

2.5. Photolyse du linuron sous irradiation solaire naturelle

Sur la courbe sont représentées les variations de la concentration de LN ($4 \times 10^{-5}M$) en fonction du temps sous irradiation solaire naturelle (Fig. III.17). Le taux de diminution de la concentration de l'herbicide observé après plusieurs heures d'irradiation est très faible. Dans ce cas, la quantité de pesticide retiré est de 10% pour un flux photonique incident de $100 W m^{-2}$. Le très faible coefficient d'absorption molaire pour la molécule dans le domaine du spectre solaire (à $\lambda > 300 nm$) associé à son faible rendement quantique, conduit à une bonne photostabilité du pesticide, ce qui implique que ce composé serait retiré très lentement par photolyse directe dans les conditions environnementales.

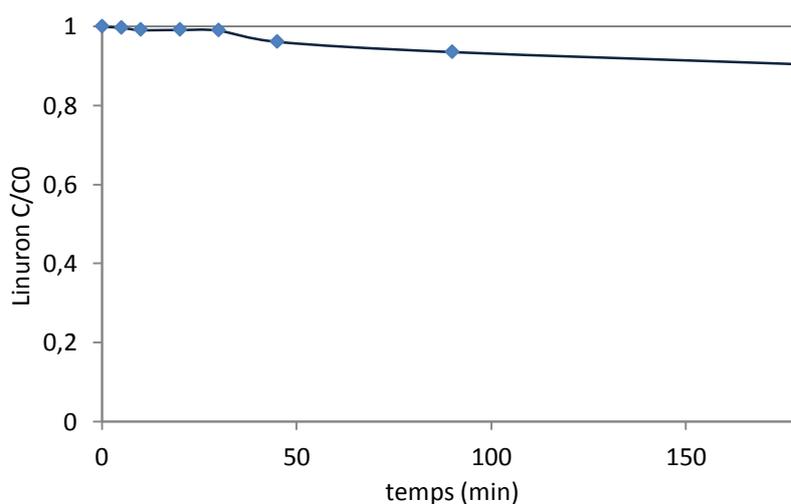


Fig. III.17 : Cinétique de dégradation du linuron sous lumière solaire naturelle.
 $[Linuron]= 4 \times 10^{-5}M$, pH naturel, $T_{moy}^{\circ}= 25^{\circ}C$.

2.6. Photolyse du linuron par le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

La réaction de Fenton constitue un procédé d'oxydation avancée applicable au traitement des eaux contaminées par des polluants organiques. Elle a toutefois été étudiée dans le cadre du traitement des chlorophénylurées [3], [8–10].

Différents paramètres interviennent sur la réaction de Fenton, notamment le pH de la solution aqueuse, la concentration en réactifs et la température. Dans cette étude la température a été maintenue constante.

Le suivi de la dégradation du LN par la réaction de Fenton et photo-Fenton a été mené dans un intervalle de 0 à 60 minutes. Les conditions expérimentales étaient les suivantes: $[\text{Fe}(\text{II})]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-3}\text{ M}$, un pH de 3,0 à une longueur d'onde $\lambda=365\text{ nm}$ (les autres conditions ont été décrites dans le chapitre II).

La figure III.18 montre une comparaison de la dégradation du LN par les procédés $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Le système de $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ à l'obscurité (processus de Fenton) montre un abattement de 80% de l'herbicide au bout de 20 min d'irradiation à pH 3,0. Cependant, la dégradation complète n'est pas atteinte après 60 min d'irradiation (93% à 60 minutes). La disparition de la bande d'absorption à 249 nm a été observée avec l'augmentation du temps de réaction. Par conséquent, il a été confirmé que le réactif de Fenton est un photocatalyseur efficace pour la décomposition du linuron sous rayonnement UV.

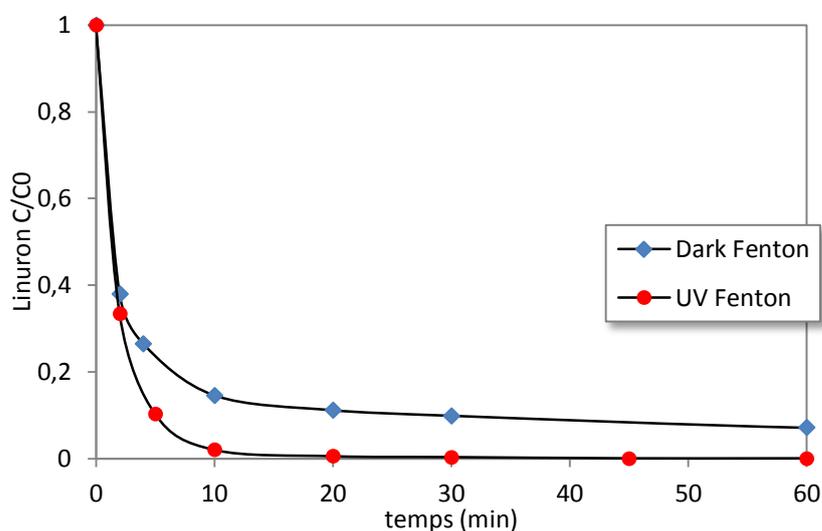


Fig. III.18 : Cinétiques de dégradation du LN par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{365}$.

En parallèle, la concentration de $\text{Fe}(\text{II})$ consommée au cours du processus a été mesurée en utilisant la méthode de dosage à l'o-phénanthroline (Fig. III.19).

La concentration de $\text{Fe}(\text{II})$ a diminué jusqu'à une concentration de l'ordre de $6,6 \times 10^{-6}\text{ mol. L}^{-1}$, un plateau est atteint au bout de 20 minutes d'irradiation alors que la dégradation du

linuron et de ses photoproduits continue à se produire. Ce plateau peut être expliqué par un équilibre photostationnaire entre Fe (II) et Fe (III) qui régénère les espèces absorbantes. [11], [12]. Par conséquent, la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ peut continuer à permettre la minéralisation complète du LN.

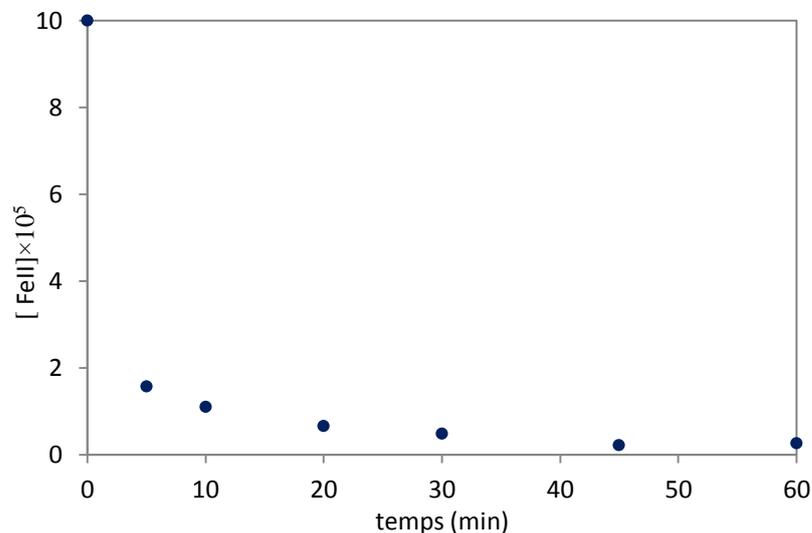


Fig.III.19 : Évolution de la concentration de Fe (II) en fonction du temps au cours du procédé photo-Fenton ($[\text{Fe (II)}]_0 = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-4} \text{ M}$; pH 4,0).

2.6.1. Influence du pH

L'effet du pH sur la dégradation du LN par le procédé photo-Fenton a été étudié sur une gamme de pH= 2,0 - 5,0, car une forte précipitation de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est observée au cours du processus à un pH supérieur à 5,0. Les résultats sont présentés sur la Fig.III.20.

Le pourcentage de dégradation du linuron augmente considérablement avec l'augmentation de la valeur du pH à 4,0, ensuite il décroît à des pH supérieur à 4,0. Par conséquent, la réaction de photo-Fenton est fortement affectée par le pH de la solution.

En général, le pH optimal de la réaction de photo-Fenton est aux environs de 3 [13], car la principale espèce présente à un pH de 2 à 3 est le $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$, c'est une espèce possédant un coefficient d'absorption de la lumière et un rendement quantique pour la production de radicaux $\text{OH}\cdot$ très élevés, dans la gamme de 280 à 370 nm [6].

Cependant, le pH optimal dans ce processus est de 4,0. Un résultat similaire a été obtenu par Katsumata et al. [9], également par Brand et al. dans le cas du bisphénol A [11].

Dans ce processus, le linuron ou les produits intermédiaires réagissent probablement avec des espèces de fer, suivie par la formation de complexes de fer qui pourraient contribuer dans des cycles catalytiques dans le système photo-Fenton. Par conséquent, l'efficacité de la dégradation du linuron est plus élevée à un pH de 4.

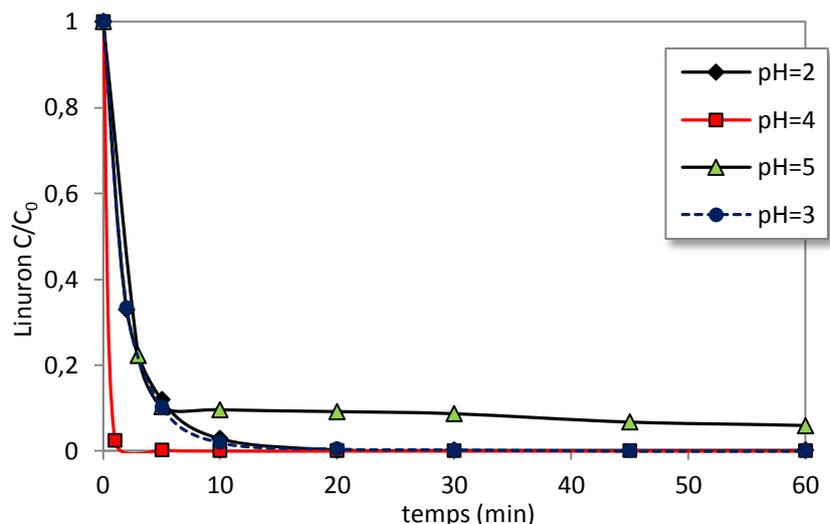


Fig.III.20 : Effet du pH sur la dégradation du LN (4×10^{-5} M) dans le système UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 . $[Fe(II)] = 10^{-4}$ M, $[H_2O_2] = 10^{-3}$ M.

2.6.2. Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène

La figure III.21 montre l'effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur la dégradation du LN par le procédé photo-Fenton. Comme attendu, le taux de dégradation du pesticide augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 ajouté. Ceci peut être expliqué par l'effet des radicaux $\cdot OH$ produits. En outre, lorsque la concentration de H_2O_2 était inférieure à 1 mM, le LN n'a pas atteint la dégradation complète en 30 min.

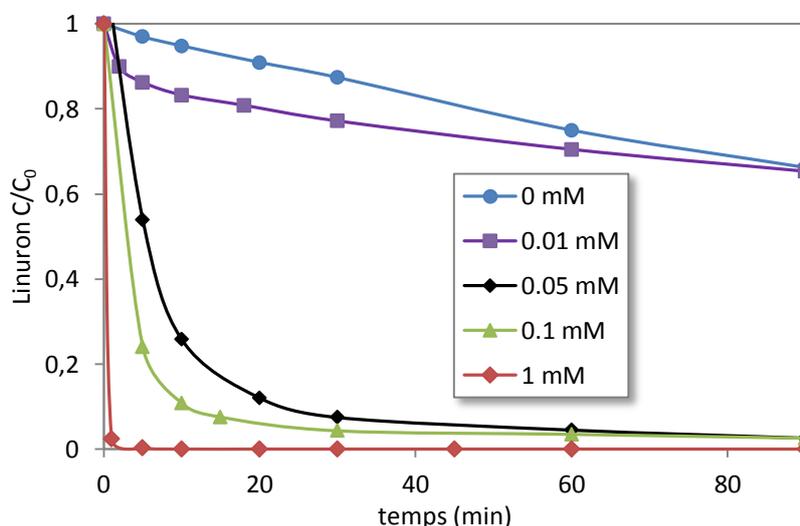


Fig.III.21 : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 dans le procédé UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 .

2.6.3. Influence de la concentration de fer (II)

Pour obtenir la concentration optimale en $Fe(II)$, les essais ont été réalisés dans l'intervalle de 0 à 0,1 mM à pH 4,0 ($[H_2O_2]_0 = 1$ mM).

Les résultats sont présentés sur la figure III.22. Comme on peut le voir, le taux de dégradation de LN augmente avec la concentration initiale en Fe (II). La dégradation complète du linuron dans ces conditions, a été atteinte pour une concentration de Fe (II) égale à 0.1 mM (le linuron a été totalement dégradé après 20 min), tandis que des concentrations plus faibles en Fe (II) ne permettaient pas la dégradation complète.

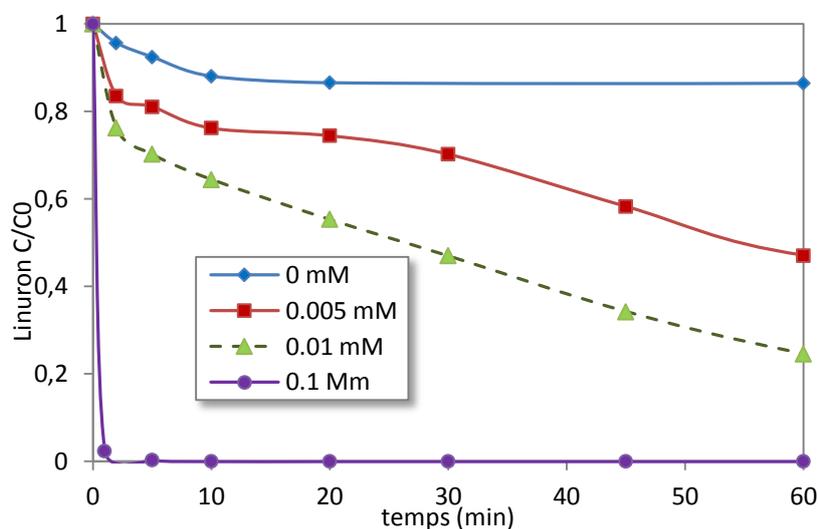


Fig.III.22 : Influence de la concentration initiale de Fe(II) sur la cinétique de dégradation du LN par le procédé $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$.

2.6.4. Minéralisation du linuron (DCO)

L'analyse par HPLC, avec un détecteur spectroscopique UV-visible, ne permet pas d'identifier les composés aliphatiques formés suite à la rupture du cycle aromatique. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer la mesure de la DCO (demande chimique en oxygène) au cours du traitement photochimique, pour pouvoir conclure si la minéralisation de la molécule de départ a eu lieu. Lorsque la minéralisation totale du LN se produit stœchiométriquement en utilisant de l'oxygène comme agent oxydant, la réaction de minéralisation peut être estimée comme suit :



La figure III.23 montre que la minéralisation complète du LN n'est pas atteinte après 20 minutes d'irradiation, bien que le linuron n'était pas présent dans la solution à ce moment. Ces résultats indiquent la présence de produits intermédiaires au cours du processus.

Les photoproduits générés sont attaqués à leur tour par des radicaux hydroxyles qui sont formés de manière continue par le procédé homogène photocatalytique comportant Fe (III/II) [12].

La DCO diminue rapidement avec l'avancement de la réaction jusqu'à 4 h, puis elle devient plus lente. La DCO est resté à environ $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ soit 86 % de la minéralisation après 8 h

d'irradiation. Ces résultats indiquent la présence de composés intermédiaires persistants, difficiles à dégrader par ce système photocatalytique.

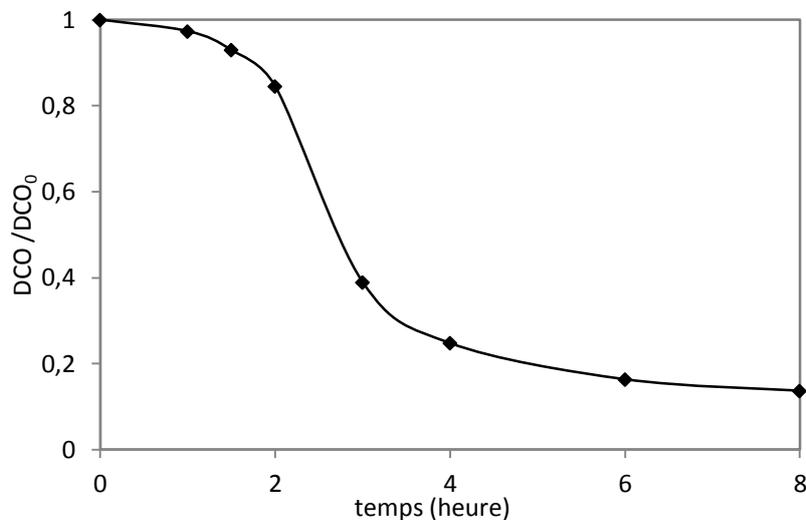


Fig.III.23 : Diminution de la DCO en fonction du temps par le procédé photo-Fenton.

3. COMPARAISON DES PERFORMANCES DES PROCÉDES ETUDIÉS

La comparaison de la performance des différents procédés étudiés pour la dégradation du LN en milieu homogène a été réalisée en fixant le taux de dégradation à 30 minutes. Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.24.

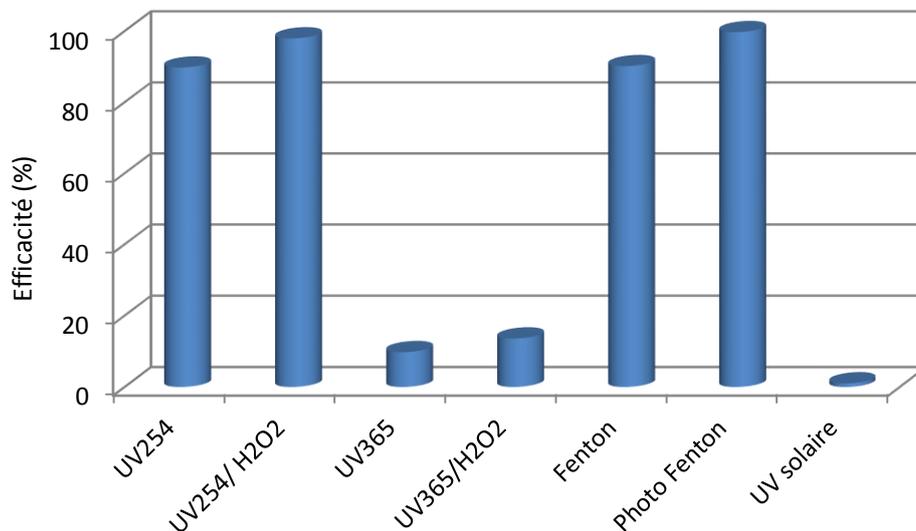


Fig. III.24 : Comparaison des performances des différents procédés en milieu homogène.

Il ressort de cet histogramme que le taux de dégradation du LN est très élevé par photolyse directe à 254 nm, les procédés H₂O₂/UV₂₅₄, H₂O₂/Fe²⁺ et H₂O₂/ Fe²⁺/UV₂₅₄. Dans les

conditions de nos expériences, la comparaison de performances des différents procédés semble favoriser le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}_{365}$ ainsi que le procédé $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$. Un taux de dégradation de 99% est atteint au bout de 30 minutes de réaction.

CONCLUSION

Les cinétiques de réaction de photolyse du Linuron sous irradiation à 254 nm, 365 nm et solaire ont été étudiées. Le processus de dégradation est relativement rapide à 254 nm et négligeable à 365 nm et en rayonnement solaire. Au cours des études de photolyse du LN, l'analyse par HPLC nous a permis de détecter 4 photoproduits à 254 nm caractérisés par leurs temps de rétention, par contre aucun sous-produit n'a été détecté à 365 nm.

Le linuron peut être photolysé à 254 nm mais l'irradiation à cette longueur d'onde ne peut pas être utilisée pour l'étude photochimique des réactions dans le cas des conditions environnementales.

Le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est plus efficace que la photolyse directe pour la dégradation du LN. La vitesse de dégradation du LN augmente avec la concentration de H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante de radicaux oxydants.

La photodégradation du LN par le réactif de Fenton a également été étudiée. Le taux de dégradation est fortement influencé par le pH initial, la concentration en H_2O_2 et la concentration de Fe(II). Une concentration initiale de $4 \times 10^{-5}\text{M}$ de LN a été complètement dégradé au bout de 10 min d'irradiation à 365 nm sous les conditions de traitement optimales.

Références bibliographiques- Chapitre III

- [1] E. E. Mitsika, C. Christophoridis, and K. Fytianos, "Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology," *Chemosphere*, vol. 93, no. 9, pp. 1818–1825, Nov. 2013.
- [2] A. Boulkamh, T. Sehili, and P. Boule, "Main pathways in the photochemical transformation of 3-(4-bromophenyl)-1-methoxy-1-methylurea (metobromuron) in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 143, no. 2–3, pp. 191–199, Oct. 2001.
- [3] K. E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, and T. Sehili, "Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes," *J. Environ. Manage.*, vol. 88, no. 4, pp. 1505–1512, Sep. 2008.
- [4] V. Faure and P. Boule, "Phototransformation of linuron and chlorbromuron in aqueous solution," *Pestic. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 413–418, Dec. 1997.
- [5] A. Aleboyeh, Y. Moussa, and H. Aleboyeh, "Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 43, no. 2, pp. 143–148, May 2005.
- [6] H.-J. Benkelberg and P. Warneck, "Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO₄- Quantum Yields," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 14, pp. 5214–5221, Apr. 1995.
- [7] J. Jirkovský, V. Faure, and P. Boule, "Photolysis of Diuron," *Pestic. Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 42–52, May 1997.
- [8] M. A. Oturan, N. Oturan, M. C. Edelaoui, F. I. Podvorica, and K. E. Kacemi, "Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 1, pp. 127–135, Jun. 2011.
- [9] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, and Y. Yobiko, "Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction," *Chem. Eng. J.*, vol. 108, no. 3, pp. 269–276, 2005.
- [10] F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero, C. Garcia, and E. M. Llanos, "Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 1, pp. 65–73, 2007.
- [11] "N. Brand, G. Mailhot, M. Bolte, Degradation photoinduced by Fe(III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2715–2720."

- [12] G. Mailhot, M. Astruc, and M. Bolte, "Degradation of tributyltin chloride in water photoinduced by iron(III)," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 53–61, Jan. 1999.
- [13] J. J. Pignatello, D. Liu, and P. Huston, "Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 11, pp. 1832–1839, Jun. 1999.

CHAPITRE IV :
Photodégradation du linuron en
présence de l'oxyde de fer
naturel

INTRODUCTION

Les oxydes de fer peuvent être utilisés comme source de fer dans les procédés d'oxydation avancée. Leur efficacité dans la dégradation des composés organiques a été rapportée dans la littérature [1–3]. L'utilisation des oxydes de fer solides a pris beaucoup d'importance due à leurs avantages liés à leur stabilité, la possibilité de récupération et de réutilisation, leur coût faible et leur non toxicité.

Les objectifs de ce chapitre ont été focalisés sur la compréhension du mécanisme de dégradation photocatalytique du linuron (LN) en présence d'un oxyde de fer naturel comme photocatalyseur hétérogène. Le phénomène d'adsorption à l'obscurité et les cinétiques de dégradation en lumière UV ou solaire naturelle du LN ont été étudiées.

Nous nous sommes intéressés aux procédés photocatalytiques mettant en jeu les systèmes : OFN/ UV, OFN/H₂O₂/UV et OFN/acide/UV (photo-like-Fenton) afin de voir l'efficacité de ces systèmes sur la dégradation du LN. L'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation tels que le pH initial, la concentration des substrats ou la présence de sels inorganiques dans le milieu a été évaluée. Les produits intermédiaires ont été identifiés par UHPLC-HR/MS afin d'élucider les mécanismes de dégradation.

1. CARACTERISATION DE L'OXYDE DE FER NATUREL (OFN)

1.1. Morphologie des particules MEB/ EDS

La poudre d'OFN a été morphologiquement caractérisée par microscope électronique à balayage (MEB), équipé d'un spectromètre à énergie dispersive (EDS).

La figure IV.1. montre les micrographies obtenues par microscope électronique à balayage de l'OFN à basse (a) et à forte amplification (b), les zones analysées par EDS sont marqués. Les résultats des analyses des zones M13-1, 2, 3, 4 et 5 sont détaillés dans le tableau II.1.

Selon l'analyse MEB, un même échantillon contient des particules de tailles et de formes différentes. La morphologie des particules comprend des particules micrométriques irrégulières en forme de granulats et de petites particules sphériques. L'analyse par EDS de l'échantillon a montré que l'oxygène et le fer sont les éléments dominants dans l'échantillon avec des valeurs variant de 12,05% à 28,33% et de 64,57% à 71,85%, respectivement. De faibles quantités de magnésium, d'aluminium, de silicium, de potassium, de calcium et de manganèse ont été enregistrés dans l'échantillon. Les résultats laissent suggérer que l'échantillon se compose majoritairement d'oxyde de fer Fe_2O_3 .

L'analyse de la zone M13-5, (Fig. II.1b), a montré que le silicium et l'oxygène sont les éléments majeurs. La fraction peut être attribuée à l'oxyde de silicium SiO_2 , des petites quantités d'aluminium et de fer sont également détectées.

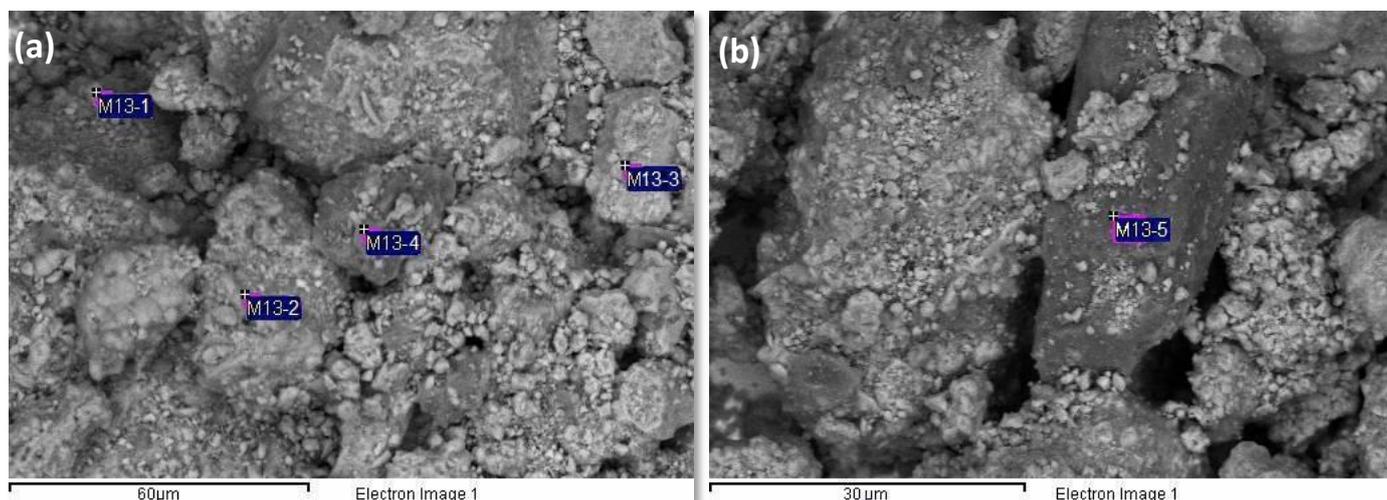


Fig.IV.1. Images MEB de l'OFN à faible grossissement (a) et fort grossissement (b).

Tableau IV.1: Résultats de l'analyse par EDS de la poudre naturelle (OFN).

Element %	M13-1	M13-2	M13-3	M13-4	M13-5
C	9.04	4.97	8.13	13.20	–
O	66.83	61.57	71.85	69.31	72.32

Mg	0.35	0.0	0.20	0.15	–
Al	1.04	0.78	0.55	0.89	0.20
Si	1.82	2.31	1.12	1.25	25.41
K	0.19	0.08	–	0.10	–
Ca	0.50	1.18	0.16	2.44	–
Mn	0.77	0.79	0.45	0.62	–
Fe	19.47	28.33	17.54	12.05	2.07

1.2. Spectroscopie Raman

Sur la figure II.2 est représenté le spectre obtenu par analyse Raman. Les pics à 225, 246, 292, 410, 498, 610 et 656 cm^{-1} peuvent être attribués aux modes Raman $2A_{1g}$ (225 et 492 cm^{-1}), $5E_g$ (246, 286, 292, 410 et 610 cm^{-1}) et à la vibration optique longitudinale interdite E_u (655 cm^{-1}) IR mode actif d'hématite pur [4]. Les résultats indiquent que la composante majeure dans la poudre naturelle est l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, aucun signal provenant d'autres phases d'oxyde de fer n'a été observée.

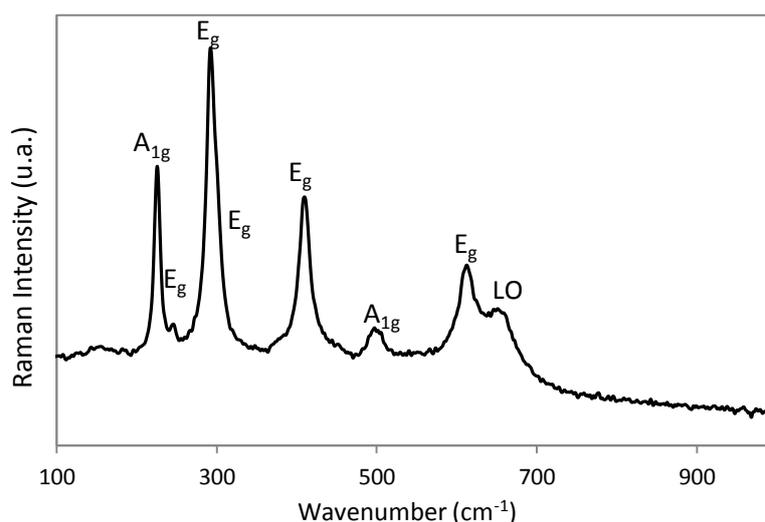


Fig. IV.2 : Spectre Raman de la poudre naturelle (OFN)

1.3. Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques de la poudre ont été examinées par spectroscopie d'absorption UV-vis (figure II.3). Une forte absorbance dans la région 400-800 nm est observée, principalement associée à des atomes de fer et à la présence d'oxyde de fer (exemple de Sherman et Waite, 1985) [5]. On peut observer que le spectre d'absorption présente une bande large intense avec un maximum d'absorption à 324 nm. Une diminution de la bande est observée aux environs des 600 nm.

Il a été rapporté [5], que la forte absorbance dans la gamme 250-400 nm, résulte principalement de la transition $\text{O}^{2-} p \rightarrow \text{Fe}^{3+} 3d$ due au transfert de charge du ligand au métal, et en partie de la

contribution du champ du ligand Fe^{3+} . Il a également été rapporté que l'absorption dans la région visible est due à la transition indirecte correspondant au transfert métal-métal $Fe^{3+} 3d \rightarrow 3d$.

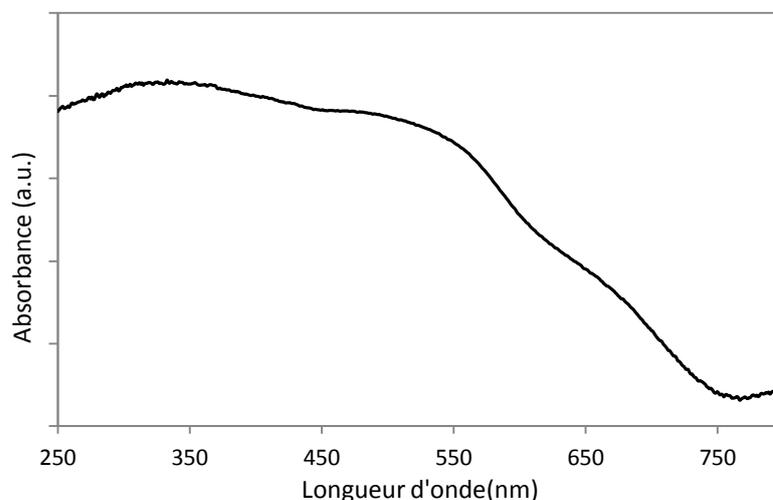


Fig.IV.3: Spectre d'absorption UV-visible de l'OFN.

Les données optiques de l'OFN ont été analysées à la limite d'absorption pour la détermination du gap direct et indirect en utilisant la fonction de Kubelka– Munk [6]. Les variations de $(\alpha h\nu)^n$ ($n=0.5, 2$) en fonction de $h\nu$ sont représentées sur la figure IV.4. Les bandes optiques gap directe et indirecte correspondantes sont estimées à 2.25 eV et 1.98 eV respectivement.

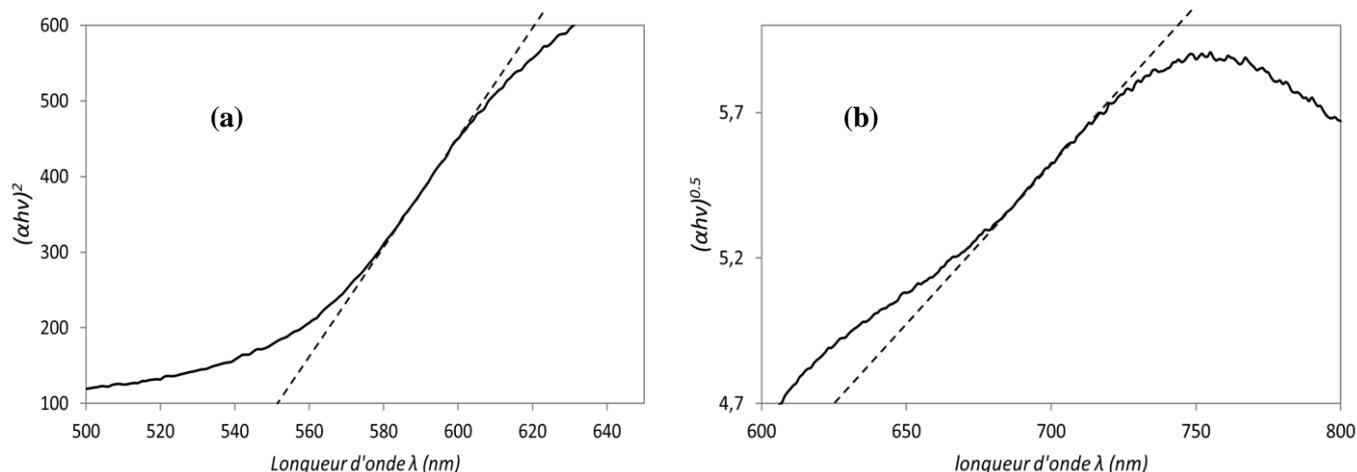


Fig.IV.4: Détermination de la bande gap direct (a) et indirect (b) de l'OFN.

1.4. Analyses DRX et BET

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) de la poudre naturelle est représentée sur la figure IV.5. L'appareil utilisé est équipé d'un diffractomètre de type D8 Advance Bruker NXS opérant à 40 kV et 30 mA et en utilisant une radiation monochromatique $K\alpha$ Cu ($\lambda = 0.15418$ nm). 9 pics caractéristiques de l'hématite sont observés (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (0 1 8), (2 1 4) et (3 0 0) [7]. Ces résultats viennent confirmer l'analyse Raman. Trois pics à $2\theta = 21.2,$

29.5 et 36.67 ont été observés. Ces pics indiquent la présence d'impuretés dans l'échantillon, ce qui a été constaté par l'analyse EDS.

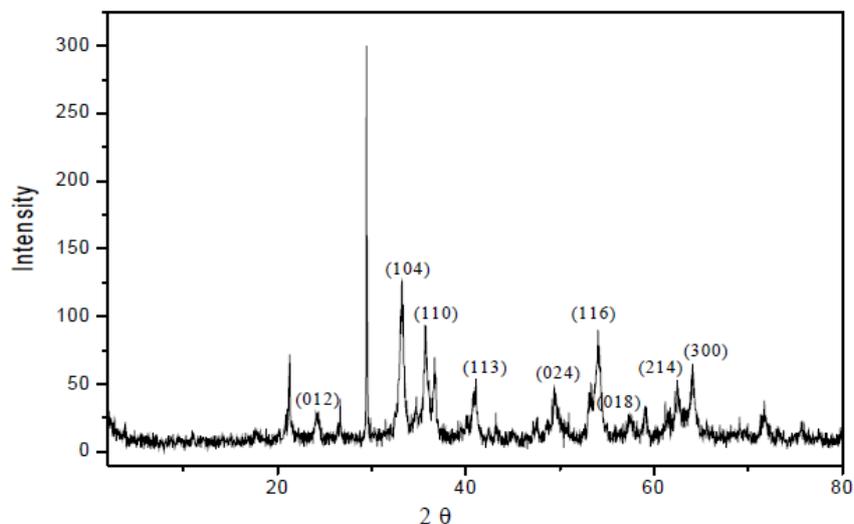


Fig. IV.5 : Diffractogramme Rayons X sur poudre d'OFN.

La surface totale et le volume total des pores de l'échantillon d'OFN ont été mesurés par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) dans laquelle l'adsorption de N_2 à 77 K a été appliquée et un sorptomètre (Quantachrome) a été utilisé. Les résultats obtenus par BET de la surface spécifique et le volume poreux total sont de $79.015 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ et $0.0892 \text{ cm}^3 \times \text{g}^{-1}$ respectivement.

1.5. Détermination du point de charge nulle

Le point de charge nulle PZC est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. La méthode décrite par Ferro-Garcia et al. [8] et Sontheimer et al. [9] a été utilisée pour la détermination du pH_{PZC} de l'oxyde de fer naturel. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M), contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g de l'oxyde de fer naturel. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors noté. Sur la figure IV.6, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition de l'oxyde de fer naturel) en fonction du pH initial ajusté.

Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'oxyde de fer naturel correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Il est de 8,3, ainsi pour des pH inférieurs à 8,3 la surface est chargée positivement. Alors que, pour des pH supérieurs à 8,3 la surface est chargée négativement.

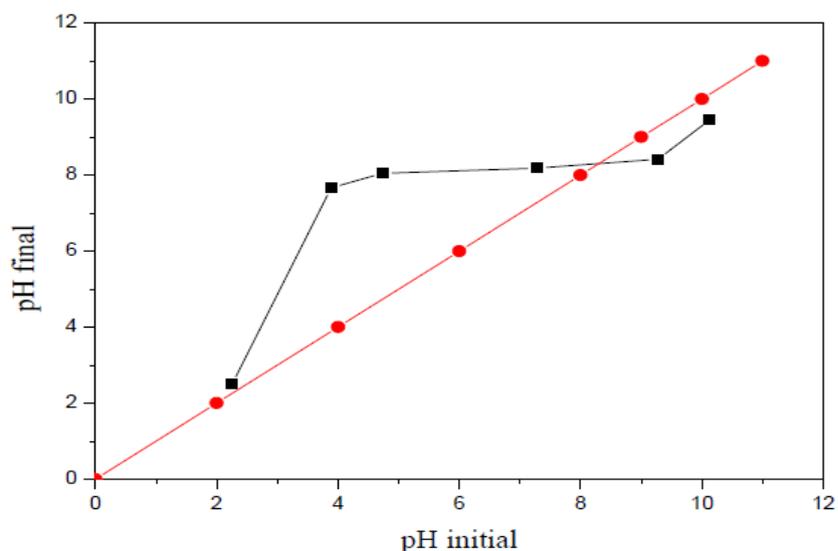


Fig. IV.6 : Détermination du point de charge nulle de l'OFN.

2. COMPORTEMENT DE L'OXYDE DE FER NATUREL EN SOLUTION AQUEUSE

Afin de comprendre le comportement de l'OFN en solution aqueuse, des essais préliminaires ont été entrepris. L'évolution des spectres UV-Vis d'une solution contenant de l'OFN à pH naturel, acide ou basique ont été enregistrés après filtration. Le fer (II) dissout a été mesuré en parallèle. L'effet de la présence de l'acide oxalique dans le milieu ainsi que la photodissolution du minerai sous irradiation en solution aqueuse, seul ou en présence de l'acide oxalique a également été étudié.

2.1. Dissolution de l'oxyde de fer naturel à l'obscurité

Les spectres UV-visible d'une solution contenant 1 g.L^{-1} d'OFN agitée à l'obscurité et à 20°C pendant 5 jours sont représentés sur la figure IV.7. Le pH naturel de la solution est de 9,2. Les solutions sont filtrées à l'aide d'un filtre millipore avant la lecture sur le spectrophotomètre UV-visible. Les résultats montrent que le minerai est stable à pH naturel pendant les trois premiers jours. A partir du 4^{ème} jour, un changement de l'allure du spectre UV-visible est observé, traduit par une dissolution de l'oxyde de fer. En effet, l'oxydes de fer se dissout lentement sur une gamme de pH allant de 4 à 10 [7], la concentration de Fe(II) mesurée au cours de l'expérience est $< 10^{-6} \text{ M}$.

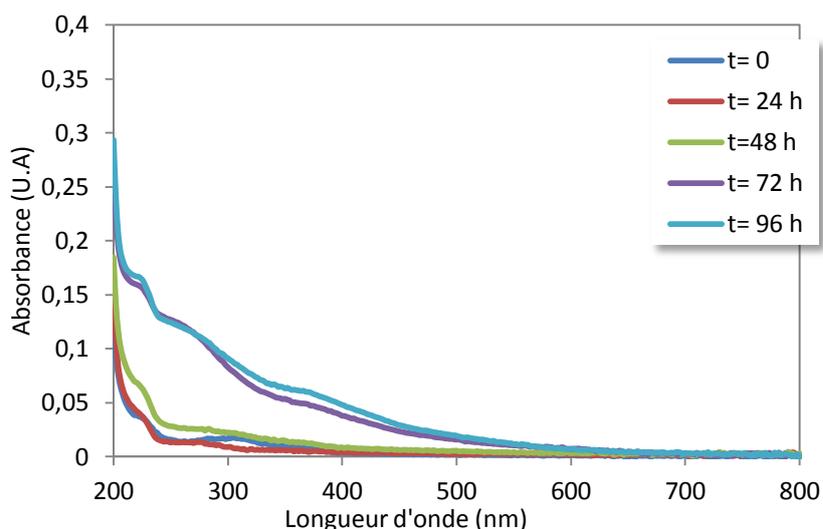


Fig. IV.7 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution contenant 1 g.L⁻¹ d'OFN.
T=20°C, pH=9,2.

2.2. Dissolution de l'oxyde de fer naturel en milieu acide

Pour observer l'effet du pH du milieu sur le minerai, une solution contenant 1 g.L⁻¹ d'OFN a été suivie pendant 5 jours à l'obscurité, sous agitation, à 20 °C et à pH = 2,4.

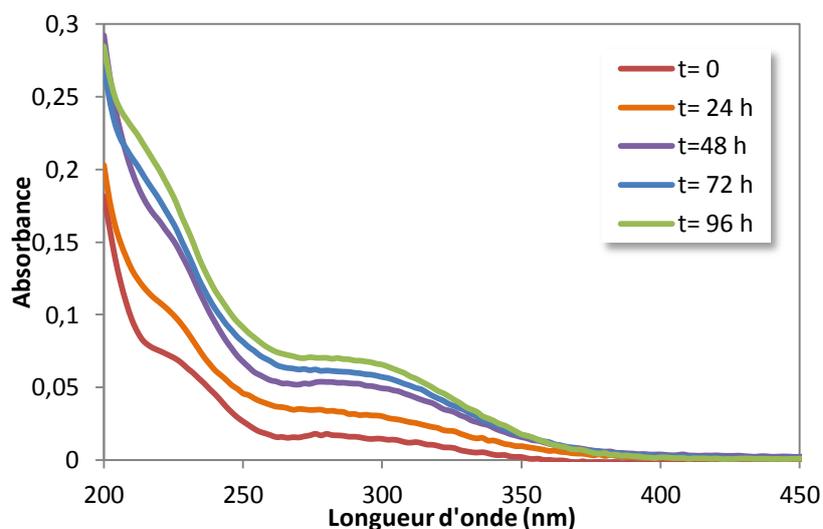
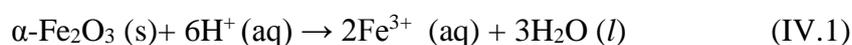


Fig. IV.8 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution contenant 1 g.L⁻¹ d'OFN.
T=20°C, pH=2,4.

La figure IV.8 montre une évolution des spectres UV-visible en fonction du temps d'agitation. Ces résultats pourraient être interprétés par une dissolution plus rapide de l'oxyde de fer comparée aux résultats trouvés à pH libre. La dissolution de l'hématite dans l'acide chlorhydrique et perchlorique a été rapportée par Sidhu et al. (1981) [10], et se produit selon l'équation IV.1 [11].



Le Fe^{2+} dissout au cours de l'expérience a été mesuré. Les résultats montrent la présence d'un faible taux de Fe^{2+} dans le milieu (de l'ordre de $3 \times 10^{-6} M$). La faible présence d'ions ferreux peut être dû au fait que le Fe(II) se réoxyde de manière rapide en Fe (III).

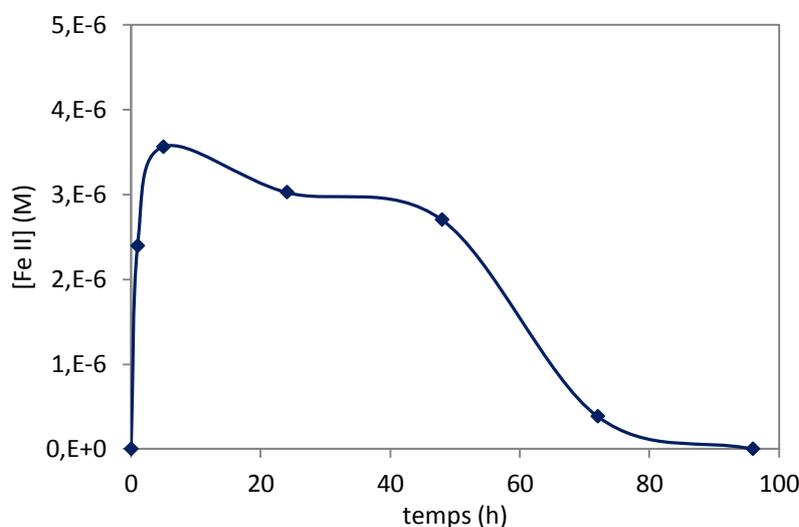


Fig. IV.9 : Dosage du Fe(II) d'une solution contenant $1 g \cdot L^{-1}$ d'OFN à pH=2.

2.3. Dissolution de l'oxyde de fer naturel par l'acide oxalique

La dissolution de l'oxyde de fer naturel dans l'acide oxalique (AOx) a été étudiée dans le noir. Une série d'échantillons contenant $1 g \cdot L^{-1}$ d'OFN à différentes concentrations d'acide oxalique (0,1 mM – 10 mM) ont été maintenus sous agitation pendant 4 heures dans le noir à $20^{\circ}C$ (figure IV.10).

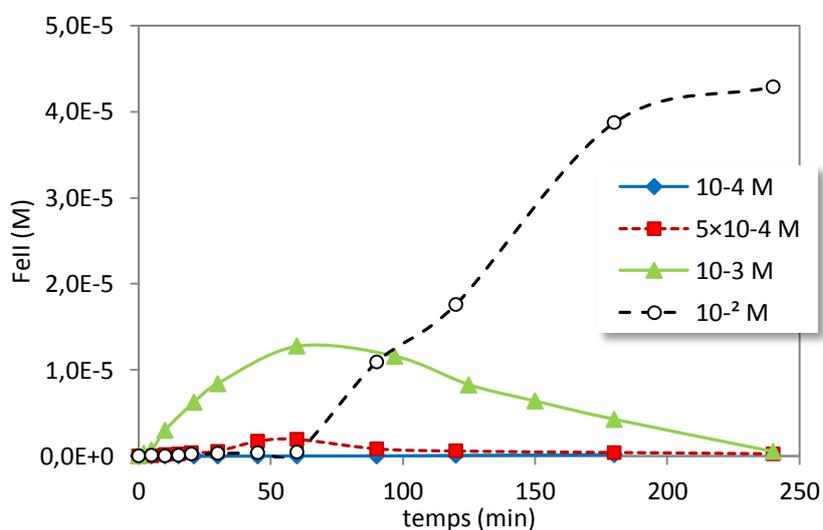
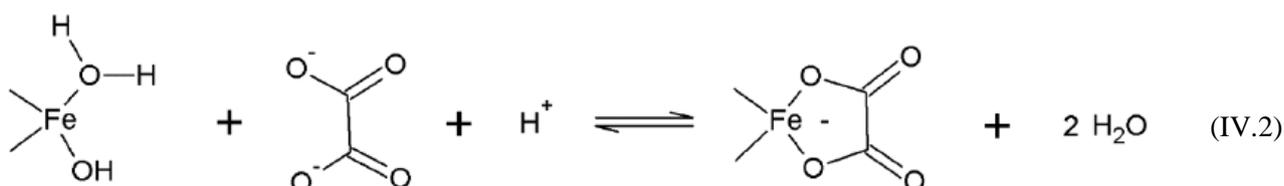


Fig. IV.10 : Formation du Fe(II) lors de la dissolution de l'OFN dans différentes concentrations d'acide oxalique à l'obscurité. $T^{\circ}=20^{\circ}C$.

Les résultats ont montré qu'il existe une forte relation entre le taux d'oxalate et la production d'ions ferreux dans la solution. La présence de Fe (II) dans la solution avec une concentration de

l'ordre de 4×10^{-5} M après 4 heures signifie que l'hématite naturelle se dissout en faible quantité dans la gamme de concentration d'acide oxalique utilisée.

L'acide oxalique, par dissociation, produit un agent complexant fort, l'ion oxalate, qui peut être adsorbé sur la surface de l'oxyde pour former un complexe sur la surface du solide (Eq. IV.2). Après que l'atome de métal se détache de la surface avec le ligand, la surface négative est restaurée par protonation.



La fixation des protons et des espèces d'oxalate d'hydrogène a été décrite par Blesa et al. (1987) [12]. La spéciation de l'acide oxalique est, cependant, très dépendante du pH, ce qui pourrait expliquer l'existence d'un pH optimal pour le taux d'oxalate nécessaire pour la dissolution. La spéciation de l'acide oxalique à différents pH a été décrite par plusieurs auteurs [13–15] (figure IV.11).

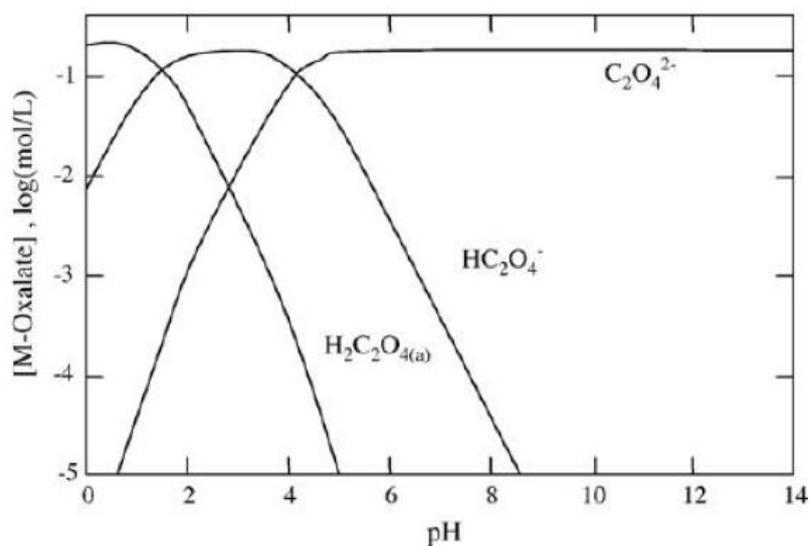


Fig. IV.11: Spéciation des différentes espèces d'oxalate à 0,2 M d'acide oxalique [13].

2.4. Photodissolution de l'oxyde de fer naturel en présence de l'acide oxalique

Une étude sur la dissolution de l'oxyde de fer sous irradiation UV est également nécessaire, afin de mieux comprendre la dégradation du polluant dans le système OFN/AOx. La dissolution photoinduite des oxydes de fer a fait l'objet de nombreuses études [15–17].

Ce processus peut être interprété par une dissolution réductrice impliquant les étapes suivantes: (1) photo-excitation suivie par transfert de charges aboutissant à la réduction de Fe(III) en Fe(II) à la surface de l'oxyde de fer; (2) détachement du Fe (II) de la surface du solide.

Bien que différents mécanismes puissent conduire à la formation de Fe (II) à la surface, quelque soit le mécanisme impliqué, l'étape cinétiquement déterminante de la dissolution des oxydes de fer cristallins est généralement le détachement de Fe (II) à partir de la surface du solide. Cette dissolution a été évaluée en fonction des concentrations de l'acide oxalique pour des suspensions contenant 1g.L^{-1} d'OFN sous irradiation à 365 nm (figure IV.12).

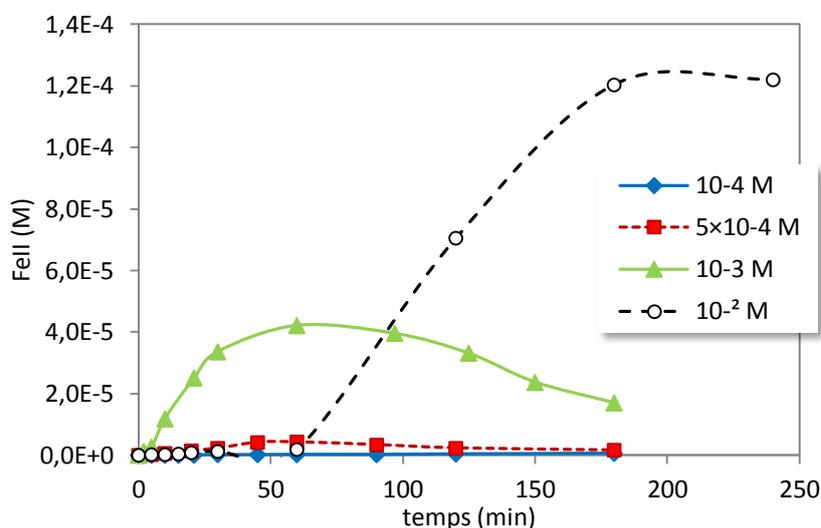


Fig. IV.12 : Concentration de Fe(II) dissout dans différentes concentrations d'acide oxalique sous irradiation à 365 nm.

3. ETUDE DU MELANGE LINURON/ OXYDE DE FER NATUREL (ADSORPTION)

L'étape d'adsorption du polluant sur le matériau est une étape importante dans le processus photocatalytique, c'est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur [18]. Par conséquent, l'estimation des taux d'adsorption du substrat étudié peut être un élément intéressant pour prévoir les cinétiques d'élimination pour une classe donnée de polluant. De plus, l'étude des processus d'adsorption nécessite d'avoir des données sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétiques et de transfert de masse du pesticide sur l'OFN.

3.1. Détermination du temps d'équilibre

Avant d'établir les isothermes d'adsorption, il était indispensable de connaître le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption du pesticide sur l'OFN. Une étude cinétique a donc été menée pour l'ensemble de la gamme de concentration initiale en pesticide visées.

La figure IV.13 montre que l'augmentation de la concentration initiale du LN conduit à une augmentation substantielle de la quantité de LN retenue pour la même quantité d'OFN. La quantité de LN adsorbée devient constante pour un temps d'équilibre de 30 mn.

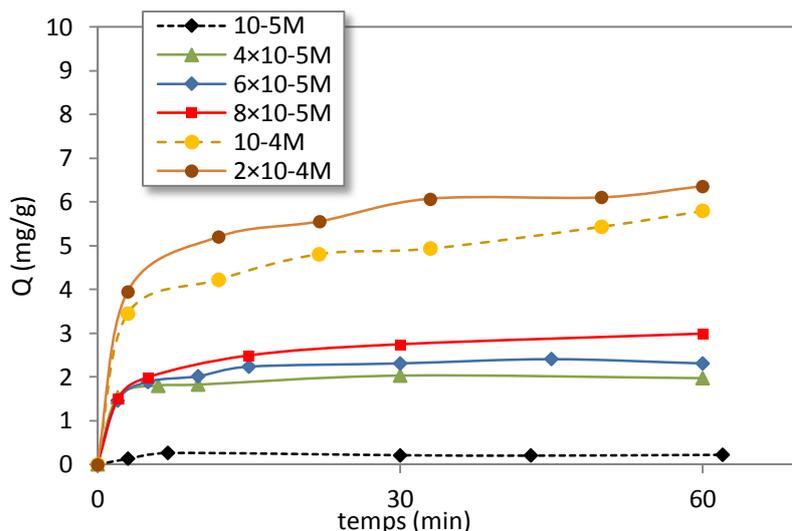


Fig. IV.13 : Effet de la concentration initiale en linuron sur la cinétique d'adsorption sur OFN.

3.2. Isothermes d'adsorption

Comme il a été souligné précédemment, il est d'un grand intérêt d'étudier l'adsorption du LN sur l'OFN afin de s'assurer que l'étape principale du processus est bien régie par ce phénomène. Les résultats de l'isotherme sont présentés sur la figure IV.14. L'allure de l'isotherme $Q_e = f(C_e)$ démontre bien que la croissance de Q_e en fonction de C_e est de type I selon la classification de B-E-T.

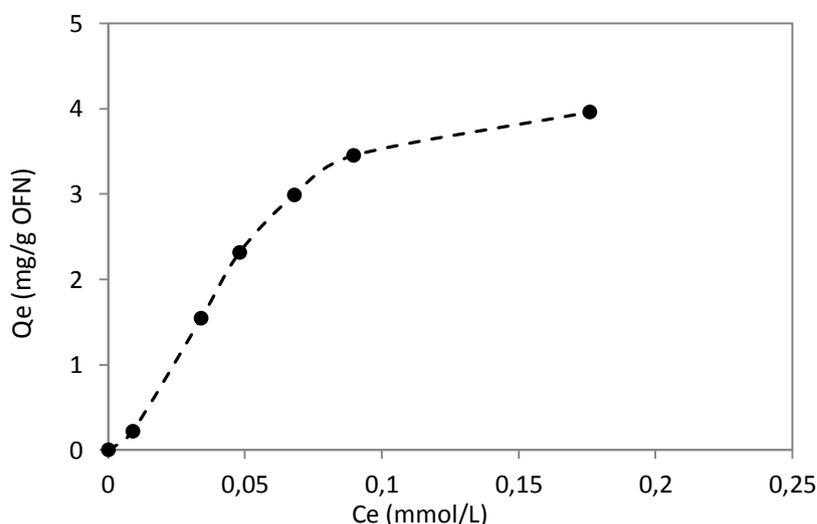


Fig. IV.14 : Isothermes d'adsorption du linuron sur OFN.

$[OFN] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, pH libre .

3.3. Isotherme de Langmuir

Comme la majorité des composés organiques, l'isotherme d'adsorption du LN peut être modélisée en suivant le modèle de Langmuir.

L'isotherme de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle s'exprime par :

$$Q_e = \frac{q_{max} \times K \times C_e}{1 + (K \times C_e)} \quad (IV.3)$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{C_e} \times \frac{1}{K \times q_{max}} \quad (IV.4)$$

Avec,

q_{max} (mg/g): le taux maximum d'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface.

K (L/mg): la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbant et à l'énergie d'adsorption et égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

La figure IV.15 représente la linéarisation du modèle de Langmuir $1/Q_e = f(1/C_e)$.

Le modèle Langmuir conduit à la détermination de deux paramètres importants avec un bon coefficient de corrélation (0,98). Les valeurs des constantes de Langmuir sont de 3,59 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et 6,61 $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ pour q_{max} et K respectivement.

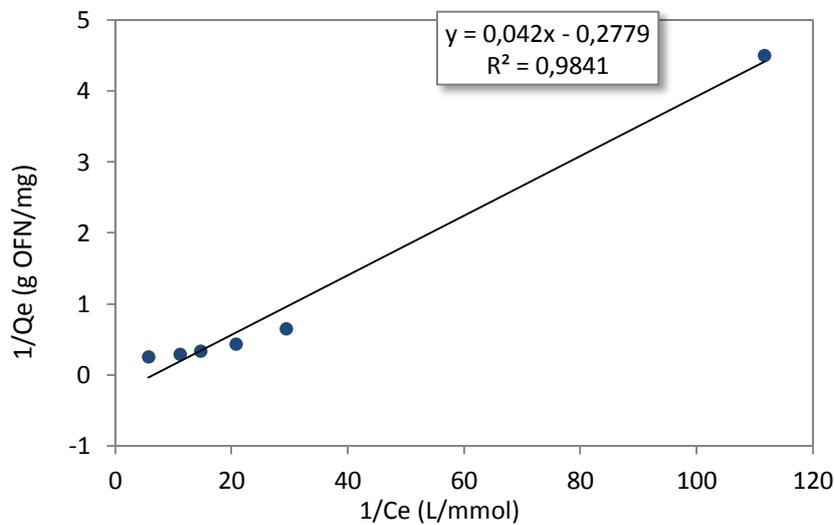


Fig. IV.15 : Equation de Langmuir linéarisée.

3.4. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de la formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

L'isotherme est exprimée par l'équation :

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (IV.5)$$

K_F : constante d'adsorption de Freundlich

n : le coefficient d'affinité du substrat vis-à-vis du support dont la valeur est encadrée selon $0,3 < n < 0,5$ pour une bonne vérification du modèle.

(Si $n < 1$ l'adsorption est modérée, dans le cas contraire ($n > 1$), il y a une forte affinité du substrat envers le support).

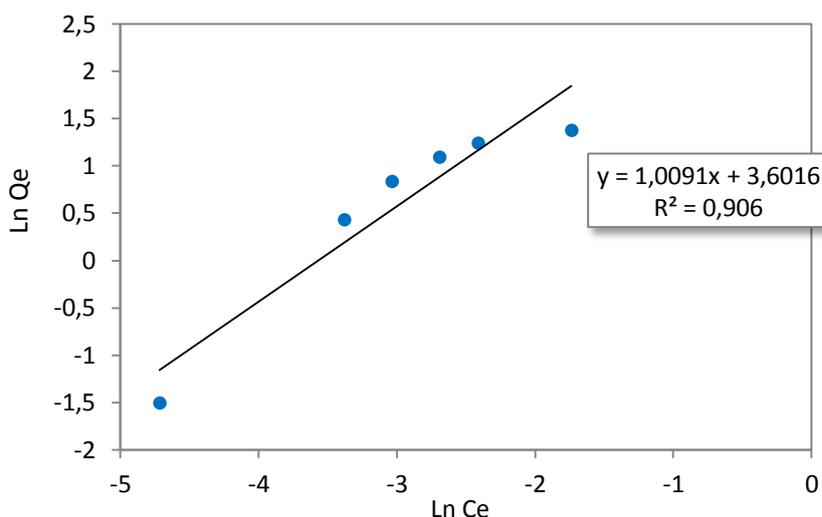


Fig. IV.16 : Equation de Freundlich linéarisée.

Pour le modèle de Freundlich, la forme linéarisée est de type :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.6)$$

R^2 présente une valeur de 0,906. Les valeurs obtenues graphiquement sont de 36,6 mg.g⁻¹ et 0,99 L/mmol pour K_f et n respectivement.

Compte tenu de la valeur obtenue de R par les deux modèles, l'adsorption du linuron se produit en monocouche, et représente tout de même un cas idéal. Cependant, l'hypothèse d'une adsorption exponentielle en fonction de la distribution des sites n'est pas aussi à écarter.

Les principales hypothèses correspondantes sont :

- (a) une monocouche de molécules de LN adsorbées sur OFN,
- (b) une molécule LN par site,
- (c) pas de mobilité et pas d'interaction molécule-molécule à la surface de OFN.

4. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU LINURON – OFN/ UV

4.1. Etude cinétique

La figure IV.17 montre l'évolution de la concentration de LN ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) en fonction du temps d'irradiation en présence de 1 g. L^{-1} d'OFN. Le mélange a été irradié avec une lampe polychromatique avec $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ (dispositif sur le schéma II.4). Cette lampe a été choisie dans le but de minimiser le pourcentage de photolyse directe et de travailler à des longueurs d'onde plus proches de celles du spectre solaire et des conditions environnementales.

Les résultats indiquent que le pourcentage d'abattement du LN à 365 nm par le système UV/OFN est relativement faible, le taux de dégradation est de seulement $13,8 \%$ au bout de 3 heures d'irradiation. La constante de vitesse de réaction de pseudo premier ordre k est de $3 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$ ($R^2 = 0.95$), avec un temps de demi-vie de l'ordre de $35,5$ heures.

La quantité de Fe^{2+} formée lors de la réaction est négligeable (de l'ordre de 10^{-6} M).

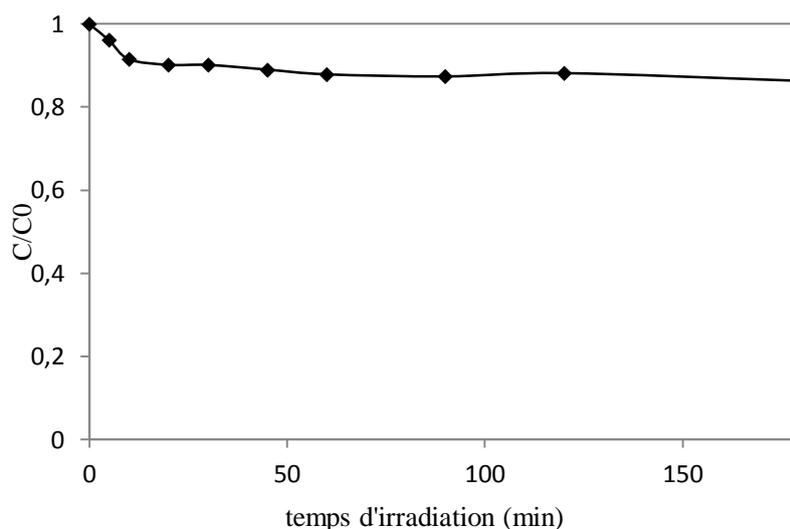


Fig. IV.17 : Cinétique de dégradation du LN ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) en présence d'OFN (1g.L^{-1}) à 365 nm .

4.2. Influence du pH

L'effet du pH du milieu sur la dégradation photocatalytique du linuron en présence de l'OFN a été examiné. Pour cela, nous avons irradié des solutions de LN ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) renfermant 1 g.L^{-1} d'OFN à différents pH. Le pH a été ajusté avec quelques gouttes d'acide perchlorique. La figure IV.18 montre les taux d'élimination à différentes valeurs de pH.

Les résultats montrent qu'une diminution du pH conduit à une amélioration modérée du taux de dégradation du pesticide en présence de l'OFN. Un meilleur rendement est obtenu à $\text{pH}=3$ avec $21,8 \%$ de dégradation au bout de 3 heures d'irradiations.

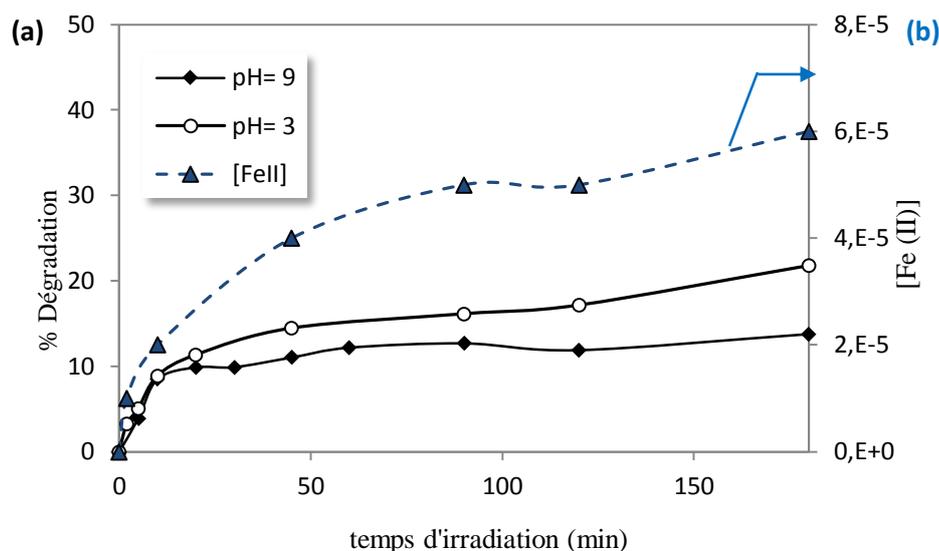


Fig. IV.18 : Effet du pH sur le taux de dégradation du linuron en présence de l'OFN (a) et la concentration de Fe(II) formé à pH acide (b). [LN] = $4 \times 10^{-5} M$, [OFN] = $1 g.L^{-1}$.

Le Fe^{2+} formé dans le mélange réactionnel a été suivi par dosage à l'orthophénanthroline (figure IV.18 (b)). En effet, l'irradiation UV des ions ferriques provenant de la photodissolution de l'hématite en milieu acide à une longueur d'onde supérieure à 300 nm conduit à la formation des ions ferreux et au radical hydroxyle selon l'équation IV.7.



On peut expliquer le faible taux de dégradation à pH naturel ou acide par la répulsion entre le LN et les particules du catalyseur. Le substrat possédant un $pK_a = 12$ se trouve sous sa forme moléculaire pour les valeurs de pH étudiés. L'OFN avec un $pK_a = 8,3$, est chargé positivement à $pH = 3$. A $pH = 9$, les deux formes peuvent coexister dans le milieu.

4.3. Photodégradation du linuron sous irradiation solaire naturelle

L'utilisation de l'irradiation solaire dans les processus de traitement des eaux usées est particulièrement avantageuse car elle permet de réduire les coûts de l'énergie, en particulier dans un pays comme l'Algérie, où une haute incidence solaire est abondante et qui est mal exploitée jusqu'à présent.

Un autre aspect intéressant est l'utilisation de l'oxyde de fer dans le processus de photodégradation des polluants réfractaires. En raison de l'utilisation d'une grande partie du spectre solaire, par rapport au TiO_2 par exemple. Les oxydes de fer présentent une forte absorption jusqu'à 600 nm. Cette caractéristique favorise son application pour le traitement des

eaux usées utilisant l'énergie solaire comme source d'irradiation en diminuant ainsi les coûts, ce qui les rend plus attrayant pour les applications industrielles.

Dans cette perspective, une solution de LN (4×10^{-5} M) en présence d'OFN (1 g.L^{-1}) à pH libre a été exposée à la lumière solaire avec une température moyenne de 25°C .

Les résultats représentés sur la figure IV.19 montrent un faible taux de dégradation dans les conditions de l'expérience. Un taux de dégradation de seulement 21% au bout de 3h a été enregistré pour le système $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{OFN}$.

Malgré la forte absorption de la lumière par l'oxyde de fer dans le domaine du spectre solaire, les répulsions entre le substrat et le catalyseur ainsi que le faible taux d'absorption de lumière par l'herbicide empêchent l'efficacité de ce système.

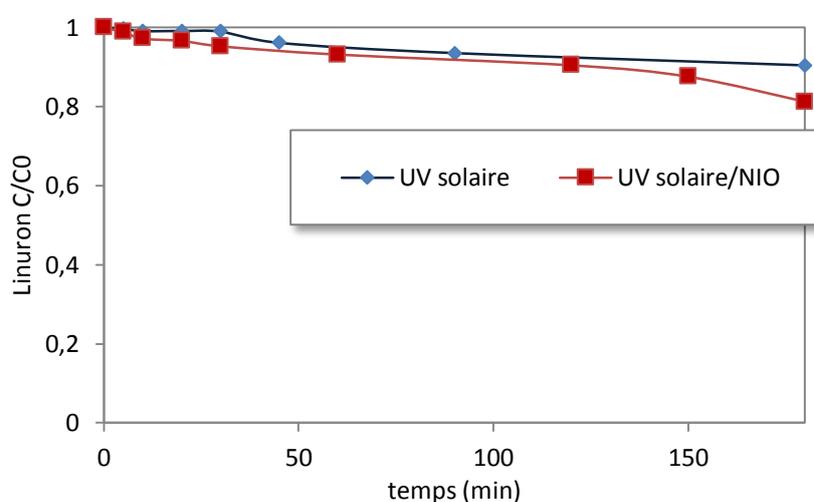


Fig. IV.19 : Cinétique de dégradation du LN (4×10^{-5} M) en absence et en présence d'OFN (1 g.L^{-1}) sous irradiation solaire naturelle.

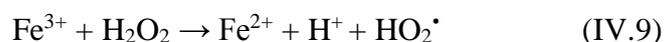
5. DEGRADATION DU LINURON PAR LE PROCEDE LIKE-FENTON HETEROGENE

Dans cette partie, la dégradation du linuron a été étudiée en utilisant l'oxyde de fer naturel dans un processus de like-Fenton hétérogène sous irradiation UV et solaire en solution aqueuse. L'influence du pH, de la quantité de catalyseur et des concentrations initiales de H_2O_2 sur le processus de dégradation ont été évalués. Les progrès de la minéralisation de LN ont été suivis par la demande chimique en oxygène (DCO). La Chromatographie Liquide Ultra-haute Performance couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (HPLC-HRMS) a été utilisée pour identifier les produits intermédiaires et élucider le mécanisme de dégradation du linuron par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OFN}/\text{UV}$.

5.1. Etude cinétique - système OFN/H₂O₂

Les cinétiques de dégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) dans différentes conditions sont représentées sur la figure IV.20. Les processus Fenton-like utilisant de l'OFN et H₂O₂ (avec ou sans UV) présentent des activités plus élevées que la photolyse directe UV et les systèmes H₂O₂/ UV et OFN/ UV. La capacité photocatalytique de l'OFN en présence du peroxyde d'hydrogène conduit à une réduction significative de la concentration de linuron, réalisant une conversion de 97,26% après 150 minutes de réaction. La constante cinétique de pseudo-premier ordre liée a été déterminée à $2,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$). La réduction de la concentration de LN a également été observée à l'obscurité (réaction de Dark-Fenton); au cours de laquelle 90,67% du pesticide a été dégradé avec une valeur de k déterminée à $1,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$).

W. P. Kwan et al. (2002) considèrent que l'oxydation des polluants dans le Dark-Fenton est provoquée par les radicaux hydroxyle produits à la surface des oxydes de fer [19]. D'autres auteurs [20], considèrent que cette oxydation se produit avec les radicaux hydroxyle produits par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le fer dissous présent dans la solution selon les équations.



L'absence de H₂O₂ dans le mélange réactionnel conduit à une conversion de 21,8% au bout de 3 heures, avec une valeur de k déterminée à $8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,96$). L'oxydation réalisée avec l'addition de H₂O₂ seul a conduit à une conversion de 17,35% au bout de 3 h ($k = 3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,99$). Ce procédé a montré peu d'efficacité en raison de la faible absorption du pesticide et du peroxyde d'hydrogène dans la zone d'émission de la lampe (365 nm). Les taux de conversion obtenus avec le peroxyde d'hydrogène seul et l'OFN seuls sont négligeables par rapport à ceux obtenus avec des procédés like-Fenton et nécessitaient une plus longue période de temps. Les résultats des systèmes irradiés en présence de l'OFN peuvent être plus efficaces dans la dégradation des polluants, dû à la production de radicaux hydroxyles et le fonctionnement des réactions homogènes et hétérogènes dans le processus.

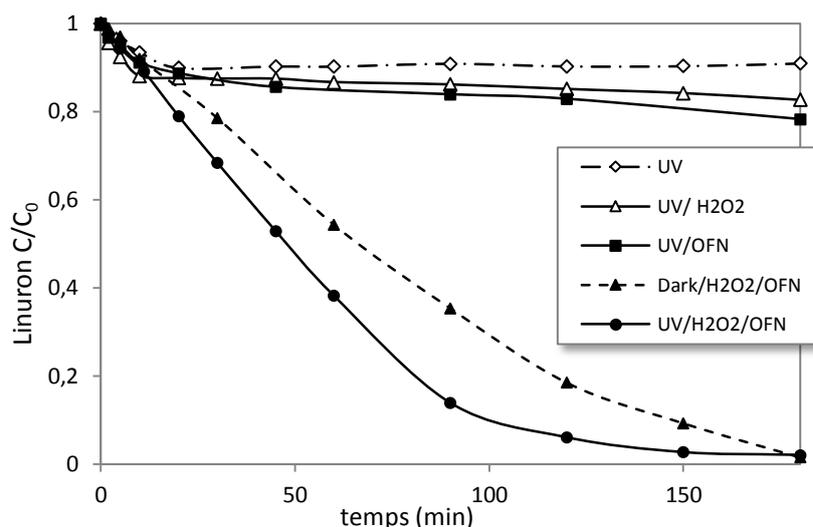


Fig. IV.20 : Dégradation du LN sous différentes conditions. $[LN]_0 = 4 \times 10^{-5} M$; $[OFN] = 1 g L^{-1}$; $[H_2O_2] = 1 mM$; $T = 20 \pm 1^\circ C$; $pH = 3$.

5.2. Effet du pH

Le pH est un paramètre important qui peut affecter la réaction de photo-Fenton, car il est le principal facteur d'influence sur la précipitation des oxydes de fer. En même temps, il influe sur les propriétés de surface du catalyseur et il détermine les ligands des complexes de fer dissous qui affectent les propriétés du fer pour l'absorbance de lumière.

La figure IV.21 montre l'effet du pH sur la dégradation du linuron dans l'eau sur la gamme de pH de 2,0 à 5,0. Pour des valeurs de $pH > 5$ une précipitation des ions ferriques est observée [21]. D'autres chercheurs ont rapporté que la formation de boues d'hydroxyde ferrique se produit à des valeurs de pH supérieures à 4,0 [22].

Les expériences ont été effectuées sous lumière UV avec $1,0 g L^{-1}$ d'OFN et des concentrations initiales de H_2O_2 et linuron de $1 mM$ et $4 \times 10^{-5} M$, respectivement. Les expériences montrent qu'une meilleure efficacité de photo-oxydation est obtenue à des valeurs de pH avoisinant 2-3, avec un optimum de $pH = 3,0$, à ce pH, la constante de vitesse k est de $2,2 \times 10^{-2} min^{-1}$ ($R^2 = 0,99$). L'observation selon laquelle la constante de vitesse est plus élevée à $pH = 3$ est probablement due à la présence d'une plus grande fraction de fer sous forme de Fe^{2+} à ce pH. L'augmentation et la diminution des valeurs du pH provoqueraient la diminution de l'efficacité de la photo-oxydation (tableau IV.2).

À un pH élevé, la vitesse de réaction est diminuée en raison de la réduction de la concentration en ions Fe^{3+} et la formation du $Fe(OH)_3$ en réduisant le taux global. La concentration des espèces d'ions $Fe(OH)^{2+}$ a été réduite à de très faibles valeurs réduisant l'efficacité de la réaction.

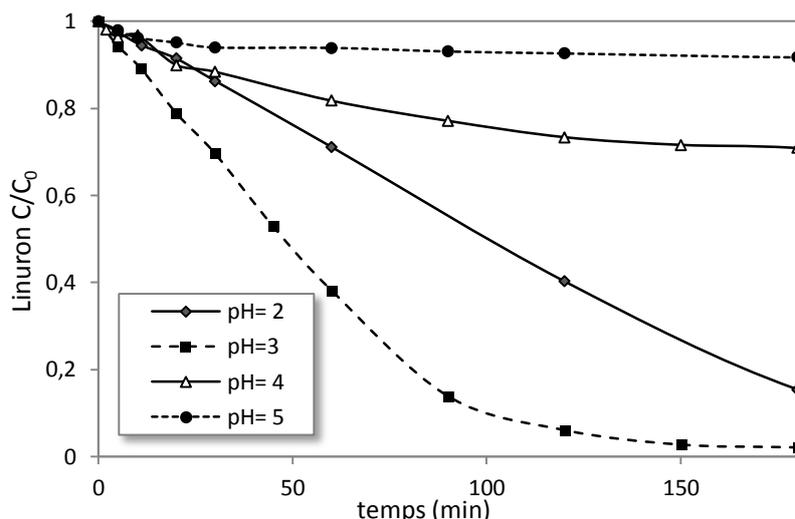


Fig. IV.21 : Effet du pH sur la dégradation du Linuron dans le système OFN/H₂O₂/UV. [Linuron]₀ = 4×10⁻⁵M; [OFN] = 1 g.L⁻¹; [H₂O₂] = 1mM.

Tableau IV.2. Cinétiques de dégradation du Linuron par le procédé photo-Fenton-like à différents pH.

pH	2	3	4	5
k (min⁻¹)	1.18× 10 ⁻²	2.2× 10 ⁻²	2.2× 10 ⁻³	2× 10 ⁻⁴
R²	0.99	0.99	0.99	0.97

5.3. Effet de la quantité de catalyseur

L'effet de la dose de catalyseur sur la dégradation de l'herbicide dans le système OFN/ H₂O₂/ UV a été évaluée par irradiation d'une solution de linuron de 4×10⁻⁵ M contenant 0 - 2 g.L⁻¹ d'OFN. Comme montré sur la figure IV.22, la concentration optimale de catalyseur est de 0,25 g.L⁻¹ (k = 4,03×10⁻² min⁻¹, R² = 0,99). L'augmentation de la quantité d'OFN diminue le taux de dégradation du LN. Un excès de catalyseur peut provoquer une augmentation significative de la turbidité dans la solution, ce qui réduit la réaction de photo-Fenton.

La concentration de Fe²⁺ pendant le processus a été mesurée (Fig. IV.23). De faibles concentrations de Fe²⁺ dissous ont été trouvées. Les données ont montré que la formation de Fe²⁺ est sensible à la concentration d'OFN dans le milieu. Pour de faibles concentrations d'OFN, les valeurs de Fe²⁺ ont atteint un palier après environ 60 minutes d'irradiation, tandis que la dégradation de LN et ses photoproduits a persisté. Ce plateau peut être dû à l'équilibre photostationnaire entre Fe (II) et Fe (III), qui régénère l'espèce absorbante [23]. Par conséquent, la formation des radicaux HO• peut continuer à permettre la dégradation de LN. En présence d'une plus grande quantité de catalyseur, une lente formation de Fe²⁺ a été observée, ce qui explique les vitesses de dégradation plus lentes.

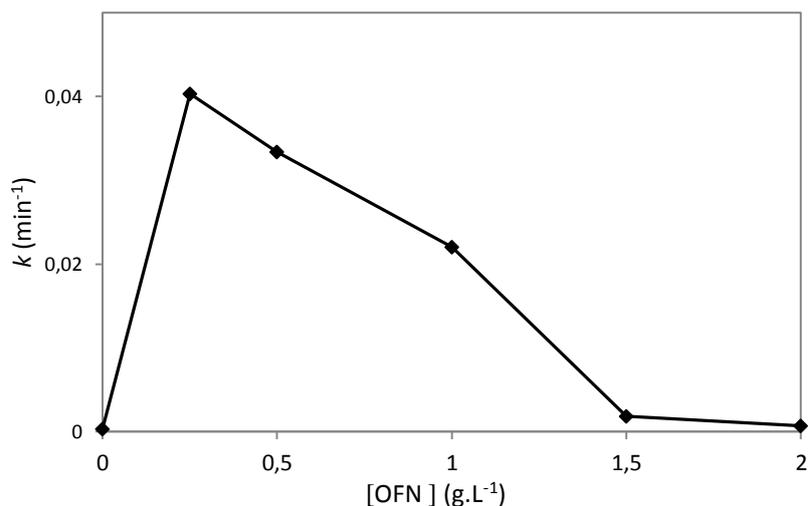


Fig. IV. 22 : Constante cinétique (k) de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration d'OFN, pour la dégradation du linuron (4×10^{-5} M) sous irradiation UV en présence de H_2O_2 (1 mM).

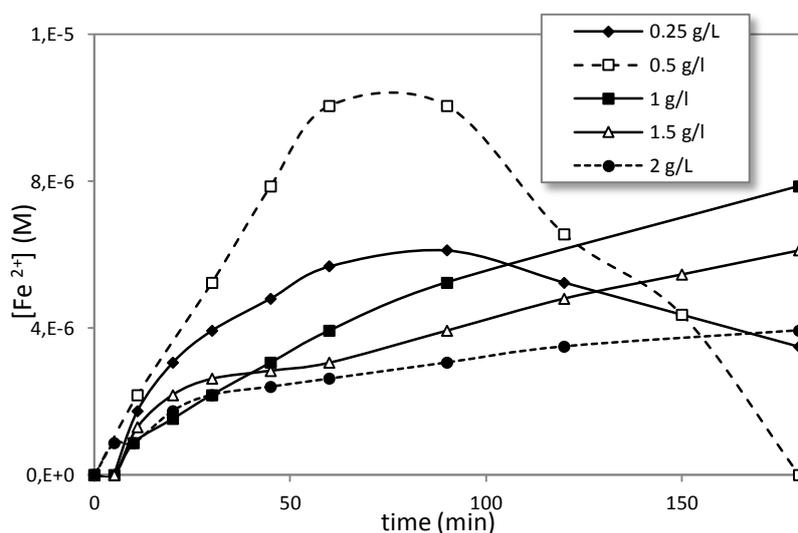


Fig. IV.23 : Concentrations de Fe^{2+} dissout avec différents dosages d'OFN en présence de 1mM de H_2O_2 sous irradiations UV.

5.4. Effet de la concentration de H_2O_2

La concentration en peroxyde d'hydrogène est également cruciale pour la production de radicaux HO^\bullet . L'influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du linuron par la réaction de photo-like-Fenton est représentée sur la figure IV.24. Dans la gamme de 0-1 mM en H_2O_2 , le taux de dégradation du LN augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène (tableau IV.3).

L'augmentation de la concentration de H_2O_2 augmente la production des radicaux hydroxyle. Cependant, une augmentation supérieure de la concentration de H_2O_2 peut ralentir le processus de dégradation. L'excès de H_2O_2 pourrait agir comme piège à radicaux HO^\bullet entraînant la génération de HO_2^\bullet qui est une espèce moins réactive.

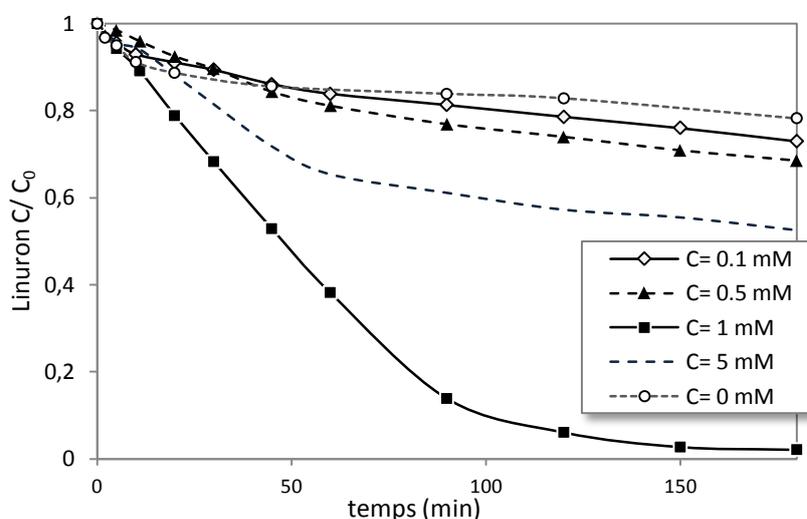
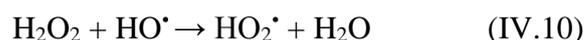


Fig. IV.24 : Effet de la concentration initiale de H_2O_2 dans la dégradation du linuron dans le système UV/OFN/ H_2O_2 . $[\text{Linuron}]_0 = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$.

Table IV.4. Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre (k) et coefficients de corrélation (R^2) pour la photodégradation du linuron par photo-like-Fenton avec différentes concentrations de H_2O_2 .

H_2O_2 (mM)	0	0.1	0.5	1	5
k (min^{-1})	8×10^{-4}	1.4×10^{-3}	3.6×10^{-3}	2.2×10^{-2}	7×10^{-3}
R^2	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99

5.5. Effet de l'isopropanol

Afin d'étudier la contribution des radicaux hydroxyle dans la photocatalyse de LN, 2,0% d'isopropanol a été ajouté à une suspension de LN-OFN en présence de peroxyde d'hydrogène. L'isopropanol est un piègeur de radicaux hydroxyle bien connu [24], et la photolyse directe devrait donc être la seule voie importante pour la dégradation de LN en présence d'isopropanol.

La figure IV.25 présente les courbes de décroissance en fonction du temps de réaction de la photooxydation du LN dans l'eau ultra-pure (photolyse directe) et avec le procédé de photo-like-Fenton en présence et en l'absence d'isopropanol.

On peut voir que la cinétique de disparition du LN, en présence de 2,0% d'isopropanol était similaire à la cinétique de disparition UV obtenue à partir d'une photolyse directe du LN.

La valeur de k est déterminée comme étant de $3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ et de $2,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ en présence et en l'absence d'isopropanol respectivement. Ainsi, la dégradation du LN par la réaction de photo-

like-Fenton qui produit des HO^{*} pour la dégradation de l'herbicide, est entravée par la présence de l'isopropanol.

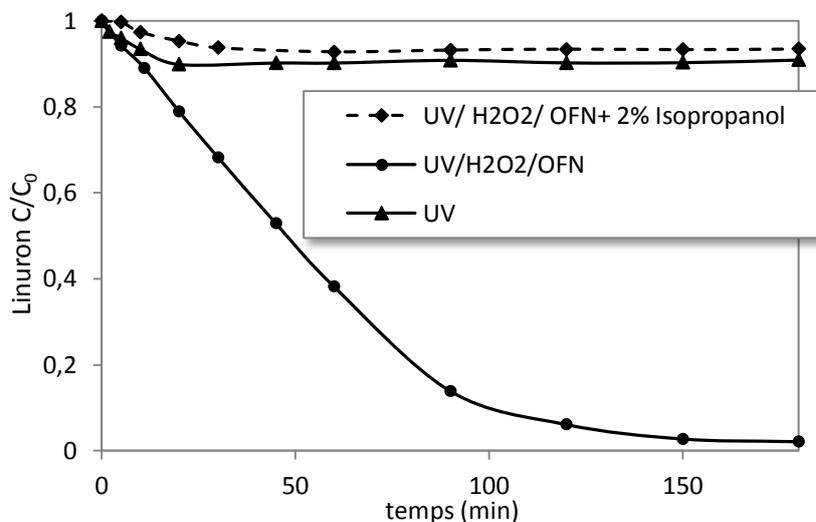


Fig. IV.25 : Effet de l'isopropanol sur la photodégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} M$) en présence de l'OFN (1 g.L^{-1}) et de H_2O_2 (1 mM).

5.6. Photodégradation sous irradiation solaire naturelle

Afin de tester l'efficacité de l'élimination du LN de l'eau, lorsque la dégradation est photoinduite par l'OFN et le peroxyde d'hydrogène dans des conditions environnementales, une étude cinétique comparative des processus de photodégradation en milieu naturel et artificiel a été réalisée. La figure IV.26 montre les cinétiques de dégradation du LN avec les procédés OFN/ H_2O_2 /UV et OFN/ H_2O_2 /lumière solaire où le mélange de LN, OFN et H_2O_2 ($4 \times 10^{-5} M$, $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, 1 mM) a été exposé au rayonnement solaire naturel.

Comme montré sur la figure IV.27, les deux systèmes montrent une efficacité dans la dégradation du LN. Les constantes de vitesse de premier ordre sont déterminées à $5,3 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,98$) et $4,0 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,99$) pour le système irradié par la lumière solaire et la lampe UV, respectivement.

D'un point de vue économique, l'utilisation de la lumière solaire est donc une bonne alternative dans la dégradation des polluants organiques. Le rayonnement solaire peut remplacer avec succès l'irradiation artificielle dans le procédé UV/ H_2O_2 /OFN pour la dégradation des polluants contenus dans les systèmes aqueux dilués, y compris les herbicides.

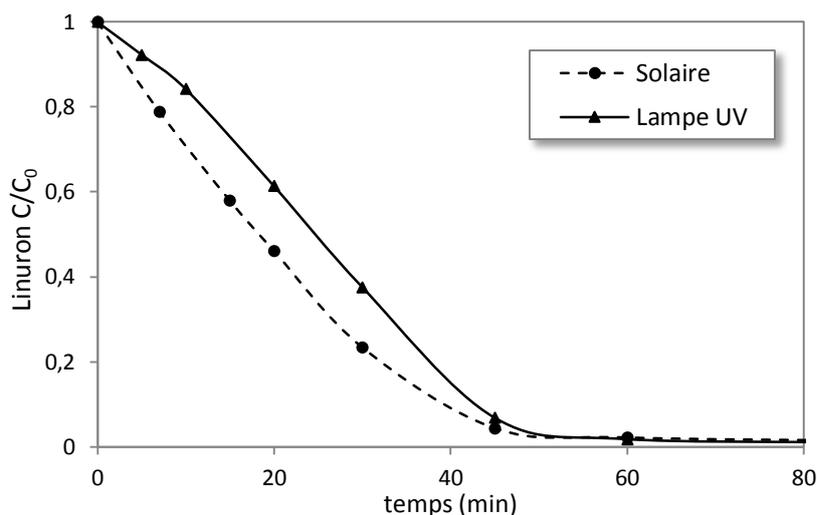


Fig. IV.26 : Dégradation du linuron par photo-like-Fenton sous irradiations artificielles et solaires.

$$[\text{Linuron}]_0 = 4 \times 10^{-5} \text{ M}; [\text{OFN}] = 0.25 \text{ g.L}^{-1}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ Mm.}$$

5.7. Minéralisation du linuron

La décomposition complète en CO_2 via des réactions photocatalytiques est d'une grande importance dans le traitement des eaux, car elle est la preuve de la destruction totale des polluants organiques.

Pour l'étude de la minéralisation de l'herbicide dans le procédé de photo-like-Fenton, l'analyse de la DCO a été enregistrée au cours de la dégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) en présence d'OFN ($0,25 \text{ g.L}^{-1}$) et de peroxyde d'hydrogène (1 mM) à $\text{pH} = 3$. L'évolution de la DCO de la solution est représentée sur la figure IV.27.

Cette mesure met en évidence l'efficacité de la minéralisation par le procédé étudié. Il est évident que la dégradation de la solution de l'herbicide ne soit pas suivie par la même étendue de la minéralisation. Cela signifie que l'herbicide se décompose en petits intermédiaires organiques qui sont encore présents dans la solution. La concentration initiale de LN d'une valeur de DCO de $17,6 \text{ mg L}^{-1}$ a été réduite rapidement jusqu'à 80% en 6 h, ce qui signifie qu'une irradiation prolongée peut probablement conduire à une minéralisation complète.

Un plateau de 80% de minéralisation a été atteint après 6 heures. Au-delà de ce temps, la réaction d'oxydation devient très lente. Ce temps est très supérieur à celui obtenu pour la dégradation complète de la molécule mère de l'herbicide, qui ne dépasse pas les 60 minutes. Cela est dû à la formation de produits intermédiaires difficilement dégradables tels que les acides carboxyliques.

Ce résultat, est une bonne démonstration qualitative de l'efficacité de la photocatalyse hétérogène photo-like-Fenton.

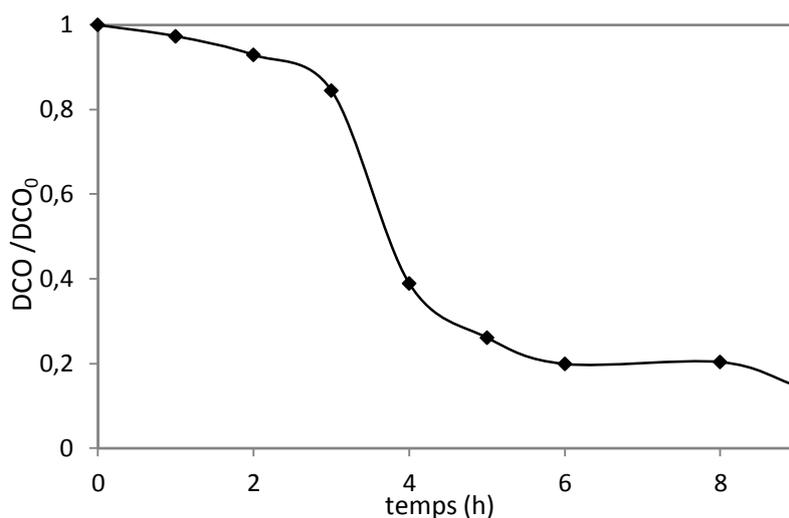


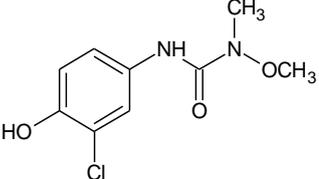
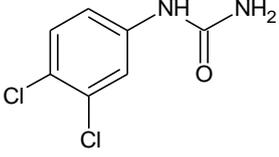
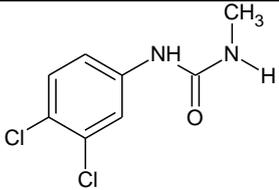
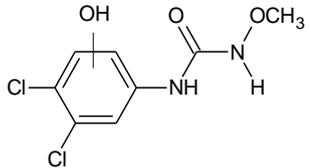
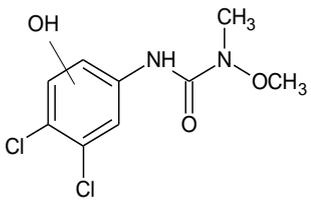
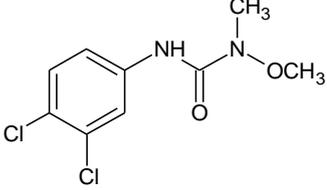
Fig. IV.27 : Minéralisation du Linuron pendant le traitement par photo-like-Fenton en termes de DCO.

5.8. Etude analytique

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la dégradation du LN par le procédé H₂O₂/OFN/UV, les principaux photoproduits ont été analysés par UPLC-HR / MS. Outre le linuron, huit sous-produits intermédiaires ont été identifiés dans une solution irradiée pendant 30 minutes. Ces photoproduits sont résumés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Principaux produits résultant de l'analyse UHPLC-HR/MS des échantillons de dégradation du linuron par H₂O₂/OFN/UV.

Produit n°	Temps de rétention (min)	Masse détectée (m/z)	Nombre de Cl	Structure du photoproduit Proposée
LP1	7.51	214.030	1	 Ou
LP2	8.04	231.053	1	 Ou

LP3	8.55	231.053	1	
LP4	8.86	204.990	2	
LP5	9.41	219.070	2	
LP6	9.67	250.180	2	
LP7	10.21	265.010	2	
LP8	10.38	265.010	2	
Linuron	10.85	249.010	2	

La présence de deux atomes de chlore dans les structures déterminées peut être confirmée en raison de la distribution isotopique caractéristique des atomes de chlore présents dans la molécule (Cl_{35} et Cl_{37}).

Sur la base des dérivés de l'identification, la N-déméthylation et la N-déméthoxylation des N-méthoxy N-méthyle urée substituée et la photohydrolyse avec ou sans déchloration sont les voies observées pour être impliquées dans le processus photochimique UV/H₂O₂/OFN.

Par ailleurs, aucune recombinaison entre les sous-produits formés n'a été observée. L'hydroxylation du cycle phényle est non-régiospécifique d'où les quatre composés (LP2 / LP3 et LP7 / LP8).

Les composés LP2 et LP3 sont censés provenir de l'hydroxylation du cycle avec déchloration simultanée. Selon la Tahmasseb et al. 2002, [25] deux mécanismes peuvent être considérés pour

la substitution Cl/ OH, supposant que ce soit (a) la dissociation d'une liaison C-Cl du LN pour donner un radical phénylurée et enfin l'addition du $\cdot\text{OH}$; ou (b) un clivage C-Cl réducteur se produisant sur le phénylurée précédemment hydroxylé.

Les produits LP7 et LP8 semblent être des produits d'addition d'hydroxyle sur le noyau benzénique du linuron.

LP6 est le produit de déméthylation des composés LP7 ou LP8. Ce procédé de déméthylation a été proposé précédemment [26] et se produit à travers la formation de composés hydroxylés ou carboxylés comme suit:



Les produits LP5 et LP4 ont été identifiés comme des produits formés par la première et la seconde attaque de $\cdot\text{OH}$ sur les groupements oxométhyle et méthyle respectivement.

Le produit LP1 a été détecté à l'état de traces dans ce système. Il est considéré comme un intermédiaire de la réaction de déméthylation (eq. IV.12).

La voie de formation du produit LP1 est proposée dans le schéma IV.1.

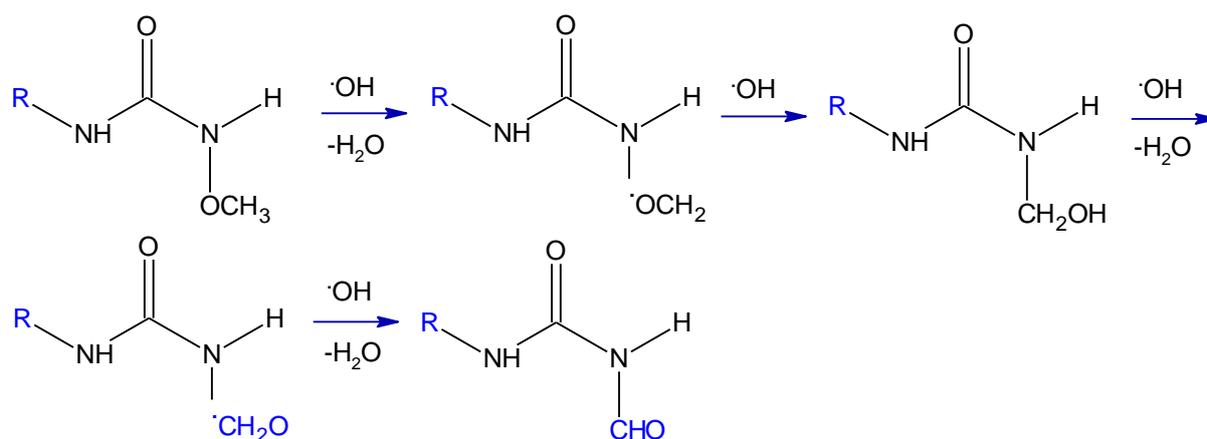


Schéma IV.1 : Voie proposée pour la formation du produit LP1.

En plus de ces huit composés, d'autres produits de dégradation peuvent exister dans le système, mais que nous n'avons pas détecté à cause de leur faible concentration.

Sur la base des produits intermédiaires énumérés dans le tableau IV.5 et les résultats obtenus par d'autres chercheurs [21], [27], [28], les voies de dégradation possibles du LN par le système photo-like-Fenton hétérogène en utilisant l'OFN sont proposées dans le schéma IV.2.

La première étape dans la dégradation du linuron par le procédé UV/ H₂O₂/ OFN suit trois voies principales: la N-déméthylation, l'hydroxylation du cycle aromatique sans déchloration et l'hydroxylation du cycle avec une déchloration simultanée. La deuxième étape consiste en une série de procédés d'oxydation qui élimine les groupements alkyle et les atomes de chlore. La

dernière étape consiste à l'ouverture du cycle aromatique, conduisant à des espèces plus petites, organiques et des ions inorganiques.

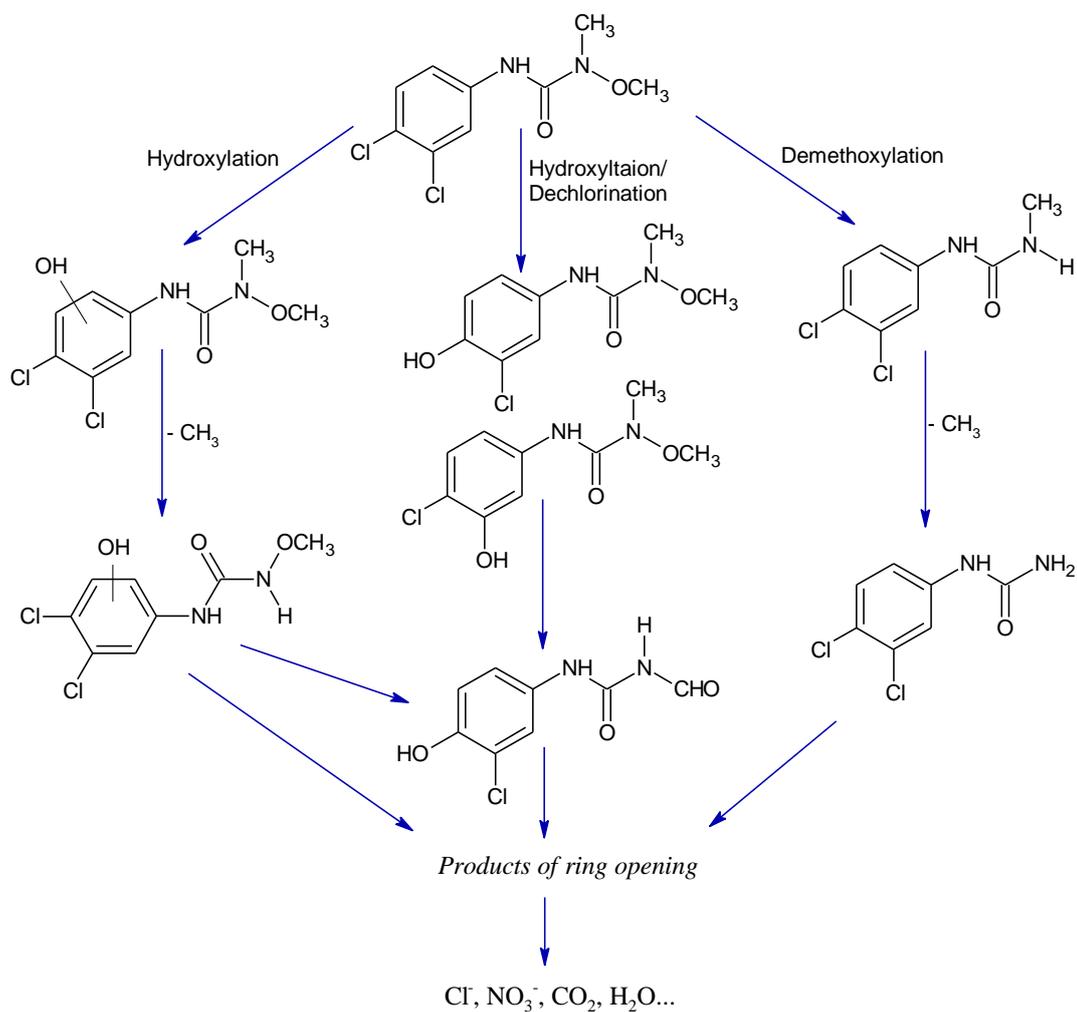


Schéma IV. 2 : Voies de dégradation du 3-[3,4-(dichlorophényl)-1-méthoxy-1-méthylurée] (Linuron) au cours du processus photocatalytique utilisant l'OFN.

6. EFFET DES ACIDES ORGANIQUES SUR LA DEGRADATION DU LINURON EN MILIEU HETEROGENE

L'effet des acides oxalique (AOx), citrique (ACit) malique (AMali), malonique (AMalo) et de l'acide succinique (ASucc) sur la dégradation du LN en présence de l'OFN sous irradiation a été testé.

La photodégradation du LN (4×10^{-5} M) a été étudiée en présence de 1 g.L^{-1} d'OFN et 10^{-3} M d'acides carboxyliques sous rayonnement UV polychromatique avec $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$.

Les résultats représentés sur la figure IV.28 montrent que les acides AOx, ACit et ASucc ont un effet positif sur la cinétique de dégradation du LN. En revanche, un effet inhibiteur a été observé dans le cas des acides malique et malonique.

Dans les 90 minutes, les pourcentages d'élimination sont de 98,4%, 13,75% et 24,04% pour les systèmes OFN/AOx, OFN/ACit et OFN/ASucc respectivement. Ceci est dû à la formation du complexe Fe (III)-carboxylate [29]. La différence d'efficacité des acides carboxyliques peut être expliquée par leurs degrés d'acidité et leur capacité à former des complexes avec les ions ferriques. En effet, en présence d'ions ferrique dans le milieu, l'acide oxalique présente la capacité de former le complexe Fe-oxalate d'une grande stabilité [14].

Le pH a été suivi au cours de la réaction, les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6. En présence de 1 mM d'AOx, le pH naturel du milieu mesuré est de 2,8, cette valeur de pH semble être la plus favorable pour la dégradation du LN par le processus Acide/ OFN/ UV.

De nombreuses études ont rapporté l'efficacité du complexe Fe(III)-oxalate dans la photooxydation des polluants organiques [30]–[36].

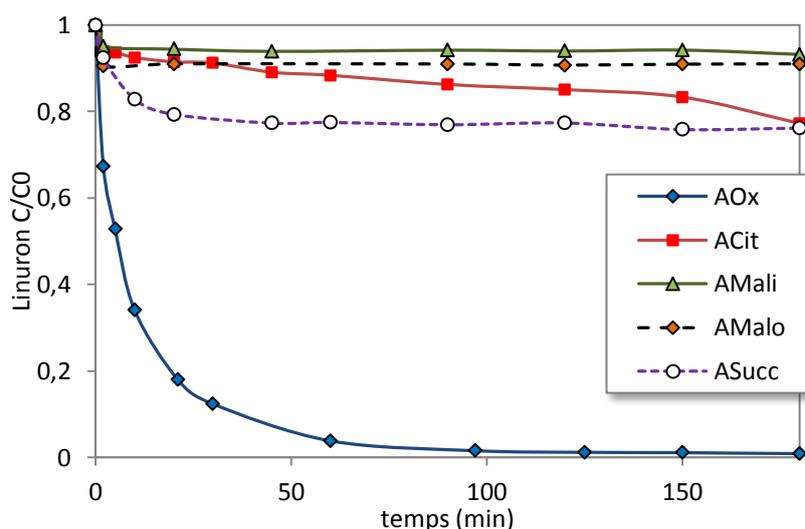


Fig. IV. 28 : Dégradation du linuron par le système UV/OFN/Acide carboxylique.

[Linuron] = 4×10^{-5} M, [Acide] = 10^{-3} M, pH libre.

Tableau IV.6 : pH du milieu réactionnel lors de la dégradation du linuron par le système UV/OFN/Acide carboxylique.

	AOx	ACit	AMali	AMalo	ASucc
pH initial (t=0 min)	2.8	3.8	3.8	3.9	4.2
pH final (t= 180 min)	3	4.6	4.8	5.11	4.9

7. DEGRADATION DU LINURON PAR LE SYSTEME OFN/ AOx

L'acide oxalique a montré une grande efficacité dans la dégradation du linuron en présence de l'OFN. Ainsi, dans les expériences ci-dessous uniquement l'acide oxalique a été utilisé pour la photodégradation du linuron. Une estimation des valeurs des paramètres cinétiques à l'aide d'une procédure d'optimisation a été effectuée. Les intermédiaires ont été identifiés par UHPLC/RH-MS afin de mieux comprendre le mécanisme de dégradation.

7.1. Cinétique de dégradation du linuron dans les systèmes OFN/AOx et OFN/AOx/ UV

La photodégradation du linuron a été suivie dans différents systèmes (Fig. IV.29 (a)). En absence d'irradiation (système OFN/AOx), 42,2% de l'herbicide a été dégradé au bout de 180 min. La valeur de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (k) a été évaluée à $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$). L'irradiation de la solution de LN, contenant $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ d'OFN et 10^{-3} M d'AOx, a montré un pourcentage d'élimination de 96,4% au bout de 60 minutes seulement (99% à 90 minutes d'irradiation). La constante de premier ordre (k) a été déterminée à $6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$).

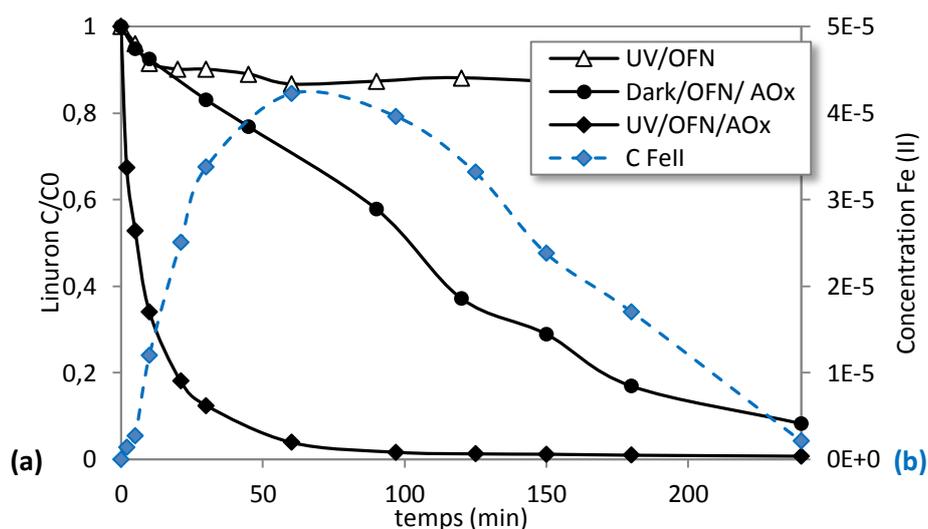


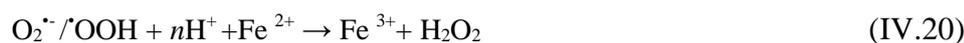
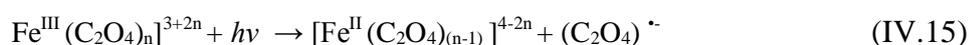
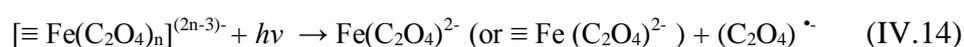
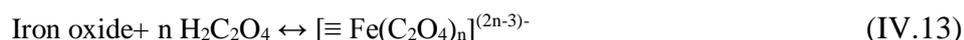
Fig. IV.29 : (a) Photodégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) dans différents systèmes à 365 nm, (b) Concentration de Fe^{2+} dissous pour le système UV/OFN/AOx. $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{AOx}] = 10^{-3} \text{ M}$.

Le Fe (II) dissous a été mesuré au cours de la réaction (figure IV.29 (b)). Les résultats indiquent qu'il y a une forte génération de Fe(II) ce dernier provient de la photodissolution de l'oxyde de fer. Les complexes Fe(III) – oxalate produisent les espèces Fe²⁺ par la photo-réduction des espèces Fe³⁺ dissoutes.

Au début du processus photochimique, la concentration de Fe²⁺ augmente rapidement pour atteindre un maximum du fait que les complexes Fe(III) – oxalate peuvent être facilement photodissouts et réduits sous irradiation, les espèces Fe²⁺ pourraient être formés pendant cette étape comme indiqué par les équations IV.15 et IV.19. Vers la fin du processus photochimique, la formation des espèces Fe²⁺ diminuent de manière significative avec la diminution de l'acide oxalique qui mènent graduellement à l'augmentation du pH et à la précipitation des espèces Fe³⁺ sous forme de Fe(OH)₃.

L'addition d'acide oxalique améliore la dégradation du LN spécialement avec l'oxyde de fer. Au cours de la réaction photochimique du complexe Fe (III)-oxalate, les espèces Fe (II) et Fe(III) dissoutes ou adsorbées et les radicaux superoxydes et hydroperoxydes (O₂^{•-}/•OOH) sont les intermédiaires clés formés au cours du processus, comme montré dans les équations (IV.13- IV.18).

Le H₂O₂ peut être obtenu par la dismutation de O₂^{•-}/•OOH (eq. IV.18 et IV.19). Après que le H₂O₂ a été formé, la réaction de Fenton classique peut avoir lieu avec les espèces Fe (II), les produits de photo-réduction des espèces Fe (III), pour former les radicaux •OH, comme le montre l'équation. (IV.21).



7.2. Formation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène peut être produit au cours du processus photochimique par la réaction de Fe²⁺ avec O₂^{•-} selon l'équation IV.20. Les variations de la concentration de H₂O₂ ont été

suivies par dosage au TiCl_4 en fonction du temps, les résultats sont représentés sur la figure IV.30.

En présence d'acide oxalique (1mM), le H_2O_2 a été détecté à une concentration maximale de $2,6 \times 10^{-4}$ M. D'après la figure IV.30, on peut confirmer que le peroxyde d'hydrogène est un intermédiaire important du fait qu'il est formé et consommé tout au long du processus de dégradation du pesticide, d'où la forme irrégulière de la courbe.

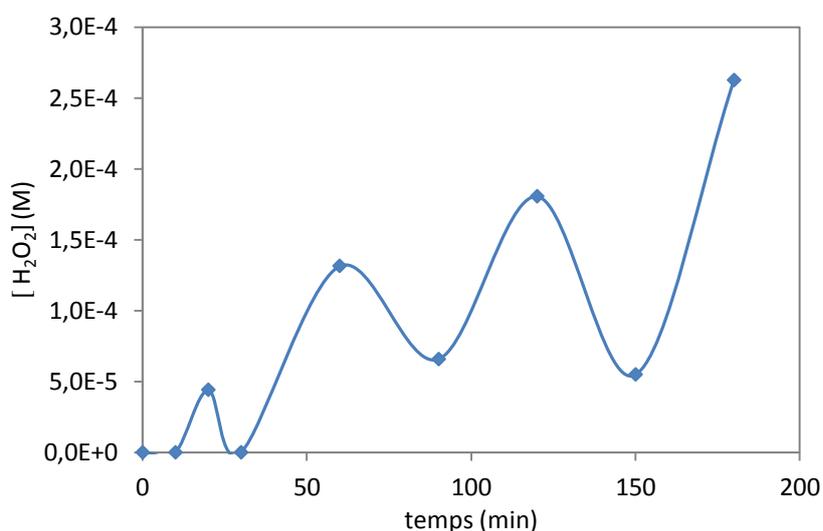


Fig. IV.30 : Formation du H_2O_2 au cours du procédé OFN/AOx/UV.

7.3. Effet du pH

De nombreux auteurs ont démontré que le pH initial de la solution est un facteur clé qui influence la réaction photochimique du procédé UV/ Fe/AOx [35–37].

La figure IV.31 représente l'effet du pH sur la photodégradation du LN à des valeurs de pH allant de 2,0 à 9,0. Les expériences ont été réalisées avec $1,0 \text{ g L}^{-1}$ d'OFN en présence de LN (4×10^{-5} M) avec une concentration initiale d'acide oxalique de 10^{-3} M.

Les essais ont montré que le pH de la solution affecte de manière significative la cinétique de photodégradation. La plus grande efficacité a été obtenue avec une valeur de pH égal à 3. La valeur de k est déterminée à $6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Les constantes de vitesse obtenues en fonction du pH initial de la solution sont représentées sur la figure IV.32. L'augmentation et la diminution des valeurs de pH entraîneraient la diminution de l'efficacité de la photooxydation.

La présence d'acide oxalique influence de manière significative la charge de la surface de l'oxydes de fer et donne aux oxydes de fer une charge négative à un pH supérieur à 3, ce qui affecte alors l'adsorption du LN.

Un faible pH est bénéfique pour l'adsorption du LN, en présence de l'acide oxalique et pourrait conduire à une dégradation plus rapide du LN. En second lieu, l'oxyde de fer absorbe l'acide oxalique pour former le complexe photoactif Fe (III)-oxalate qui contribue à la photodégradation

du LN. En troisième lieu, le pH influe sur la production de H_2O_2 . Le faible pH favorise la formation de H_2O_2 in situ, ce qui accélère la photodégradation du LN.

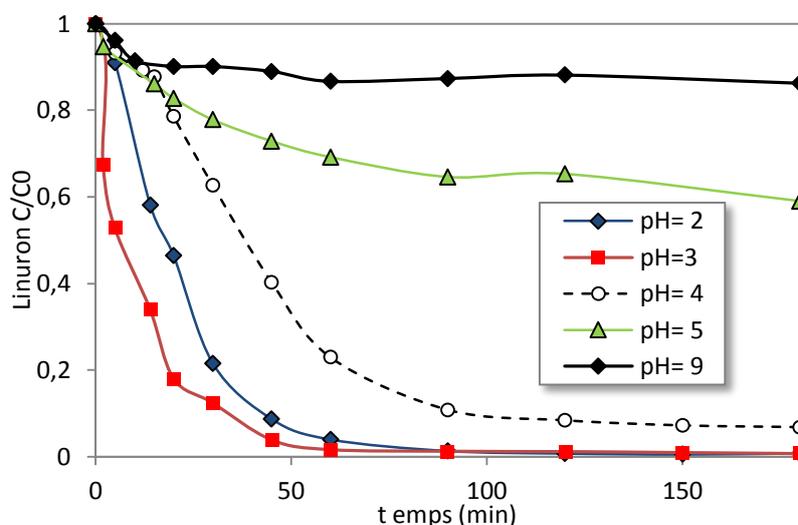


Fig. IV.31 : Photodégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} M$) à différents pH sous irradiation UV. $[OFN]=1 g.L^{-1}$, $[AOx]=10^{-3} M$.

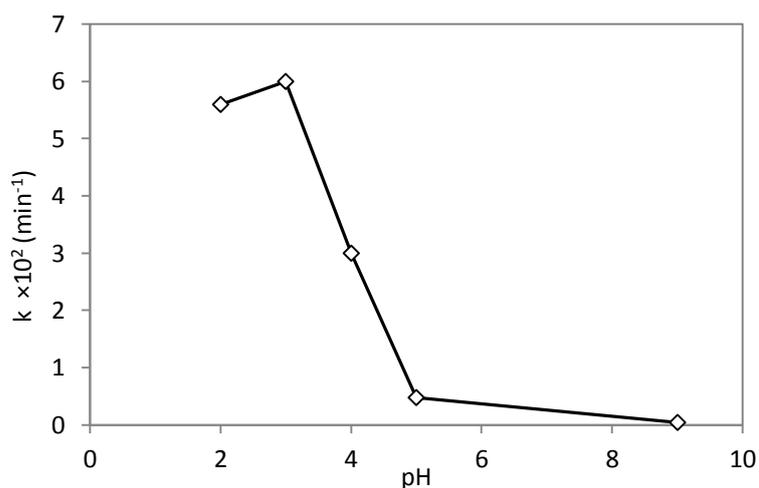


Fig. IV.32 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre (k) en fonction du pH initial. $[LN]=4 \times 10^{-5} M$, $[OFN]=1,0 g L^{-1}$, $[AOx]=10^{-3} M$.

7.4. Effet de la quantité d'oxyde de fer naturel sur la dégradation du linuron

L'influence de la dose d'OFN sur la cinétique de photodégradation du linuron en présence de l'acide oxalique a été étudiée en utilisant différentes doses d'OFN variant de 0 - 2 $g.L^{-1}$, la dose optimale est de 1,0 $g.L^{-1}$ (figure IV.33). Au-delà de 1 $g.L^{-1}$ d'OFN, l'agglomération des particules à forte concentration diminuerait, la pénétration de la lumière et les sites actifs de surface accessible.

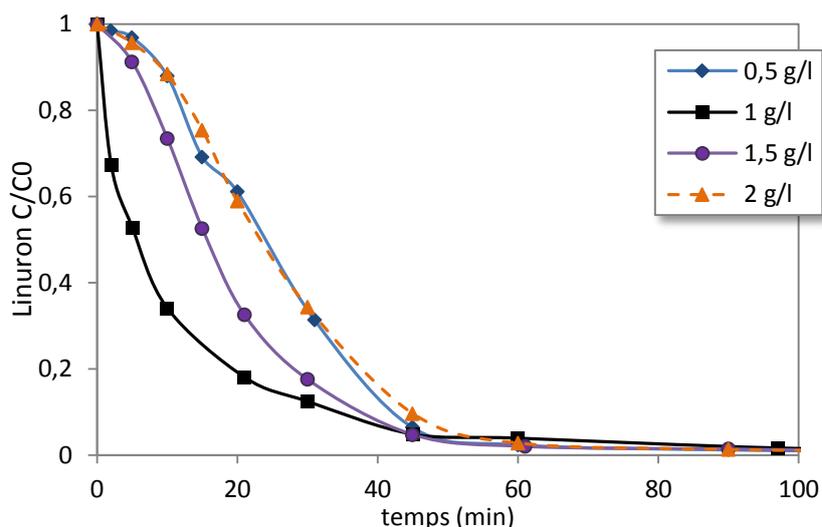


Fig. IV.33 : Photodégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} M$) à 365 nm en présence de différentes quantités d'OFN. $[AOx] = 10^{-3} M$, $pH = 3$.

7.5. Effet de la concentration de l'acide oxalique

Pour étudier l'effet de la concentration initiale en AOx (C_{0AOx}) sur la photodégradation du LN, un ensemble d'expériences a été réalisé avec différentes concentrations C_{0AOx} dans la gamme de $10^{-4} M - 10^{-2} M$ sous irradiation UVA avec une concentration de LN de $4 \times 10^{-5} M$ et une dose de $1 g.L^{-1}$ d'OFN.

Les résultats représentés sur la figure IV.34, montrent que la photodégradation du LN par le système OFN/ AOx /UV, dépend fortement de la C_{0AOx} . En effet, la dégradation de l'herbicide a augmenté de façon significative avec l'augmentation de C_{0AOx} . Par ailleurs, une concentration excessive va occuper les sites d'adsorption à la surface de l'oxyde de fer et réagirait avec les radicaux $\cdot OH$ compétitivement avec le LN. Un excès d'acide oxalique conduirait, d'un autre côté, à la formation d'une importante quantité de Fe^{3+} , ce qui entrainerait la réduction de la formation de H_2O_2 , tel que décrit dans l'équation IV.20.

Les taux de dégradation peuvent également être influencés par le pH initial de la solution qui a été fixée par la quantité d'acide oxalique introduite. A faible C_{0AOx} , le pH n'est pas favorable pour ce système OFN/ AOx /UV.

Le taux optimal a été obtenu à une C_{0AOx} égale à 1 mM, avec une valeur de k correspondante de $6 \times 10^{-2} min^{-1}$. Les données expérimentales ont été bien décrites par le modèle cinétique de premier ordre et les constantes cinétiques (k) pour la photodégradation du LN sont énumérées dans le tableau IV.6.

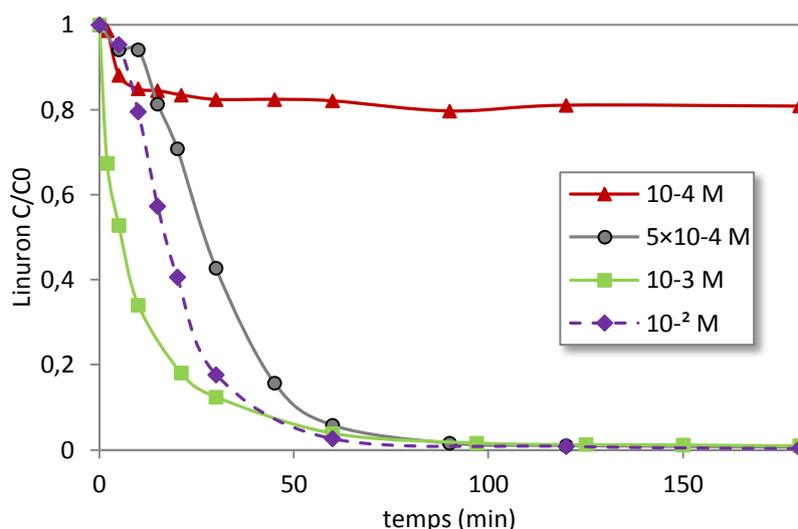


Fig. IV.34 : Photodégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) dans différentes concentration d'AOx.
 $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$.

Tableau IV.6 : Constantes cinétiques de pseudo- premier ordre (k) et les coefficients de corrélation (R^2) pour la photodégradation du linuron dans différentes concentration d'AOx.

AOx (M)	0	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	3×10^{-4}	7×10^{-4}	$5,4 \times 10^{-2}$	6×10^{-2}	$6,7 \times 10^{-2}$
R^2	0,9	0,92	0,99	0,98	0,99

7.6. Effet de la concentration du substrat (Modèle de Langmuir-Hinshelwood)

La figure IV.35 représente la cinétique de dégradation du LN par le système OFN/AOx/ UV à différentes concentrations initiales de LN. On peut voir que la dégradation efficace a été atteinte sur toute la plage testée. La valeur de k_{app} est passée de $9,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à $3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ avec l'augmentation de la concentration initiale de LN de 10^{-5} M à $8 \times 10^{-5} \text{ M}$.

La faible valeur de k obtenue à forte concentration de LN peut être expliquée par la nécessité d'avantage de radicaux $\cdot\text{OH}$ pour la dégradation de l'herbicide et ses intermédiaires. Le rendement des radicaux $\cdot\text{OH}$ serait similaire dans les mêmes conditions de concentration d'OFN et d'AOx. Il est à noter que l'effet de la concentration initiale de contaminants sur les taux de dégradation est non seulement fonction des conditions expérimentales spécifiques, mais aussi fortement des propriétés physico-chimiques du contaminant. Pour le LN, la photodégradation est d'abord rapide, mais diminue progressivement. Les vitesses de disparition initiales sont déterminées pour toutes les concentrations de LN et sont représentés en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) (Figure IV.36).

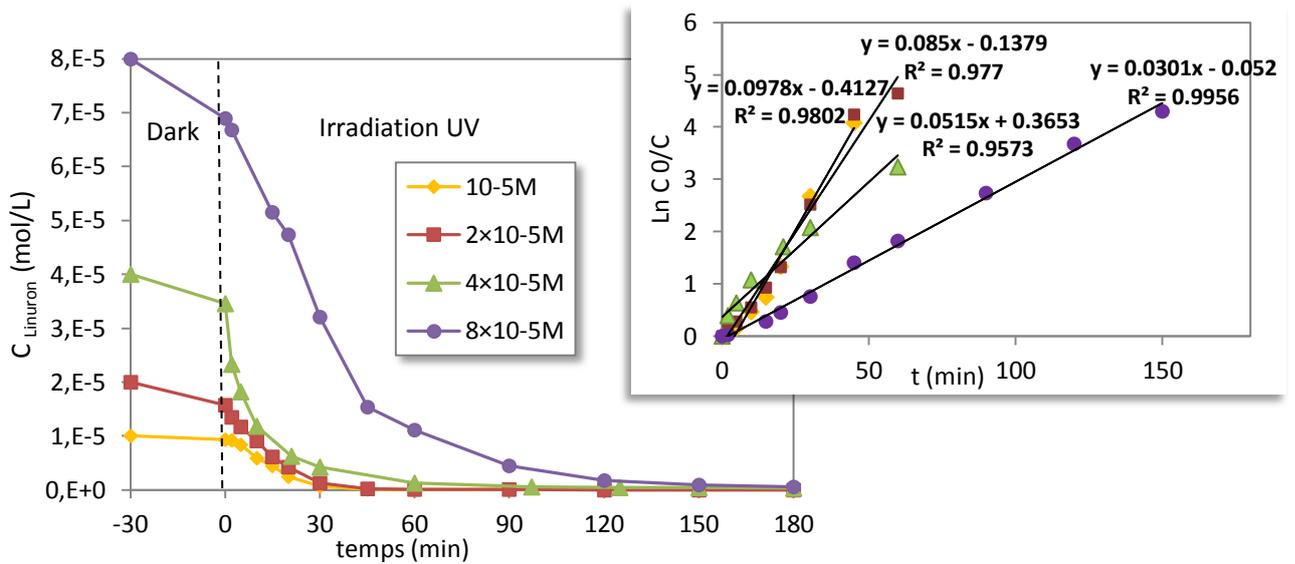


Fig. IV.35 : Cinétique de dégradation du linuron à différentes concentrations.

$$[OFN] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}, [AOx] = 1 \text{ mM}, T^{\circ} = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}.$$

La figure IV.36 montre que la vitesse initiale de disparition (v_0) de l'herbicide augmente en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) avant d'atteindre un plateau. Jusqu'à une concentration de $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, la vitesse initiale de disparition (v_0) est proportionnel à la concentration de l'herbicide selon l'équation $v_0 = k \times K \times C_e$. La valeur obtenue de kK du LN est de 0.043 min^{-1} . Dans ces conditions, le modèle Langmuir-Hinshelwood peut être appliqué selon l'eq. I. 41. La constante de vitesse et la constante d'adsorption obtenues sous UV et les constantes d'adsorption de Langmuir obtenues à l'obscurité sont résumées dans le tableau IV.6. Les constantes représentées sur tableau IV.6 montre que les phénomènes d'adsorption à l'obscurité et sous irradiation UV sont différents.

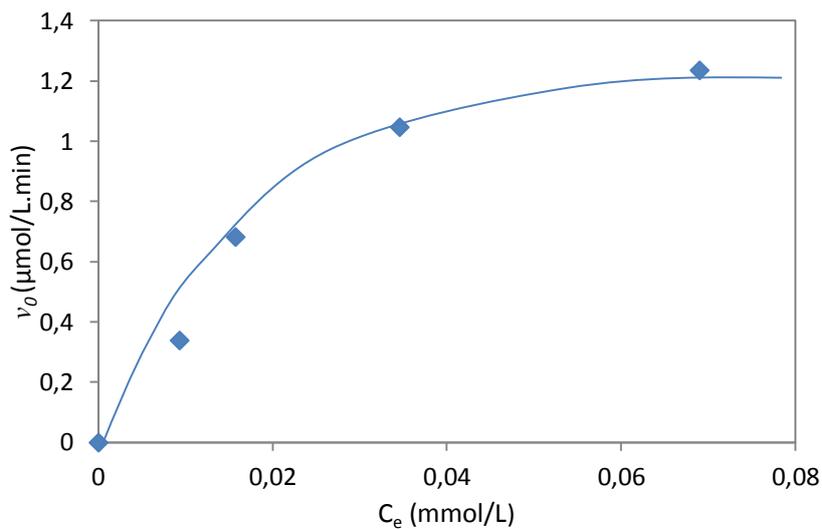


Fig. IV.36 : Evolution de la vitesse initiale de disparition (v_0) du linuron en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

Tableau IV.6: Valeurs des constantes de Langmuir et Langmuir -Hinshelwood à l'obscurité et sous irradiations UV.

Obscurité		UV	
q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_{ads} (L.mmol ⁻¹)	k (μmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K (L.mmol ⁻¹)
3,59	6,61	3,25	0.0132

7.7. Effet de l'isopropanol

Afin de confirmer la dégradation du LN par les radicaux $\cdot\text{OH}$, 2,0% d'isopropanol a été ajouté à une suspension de OFN/LN/AOx (1g.L⁻¹, 4×10⁻⁵ M, 10⁻³ M) sous irradiation polychromatique 365 nm. L'isopropanol a été utilisé en tant que piège à radicaux hydroxyle.

Les résultats sur la figure IV.37 ont montré que la photodégradation du linuron était totalement inhibée par rapport à la photodégradation en l'absence d'isopropanol, ce qui confirme que les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont l'espèce responsable de la photodégradation du LN.

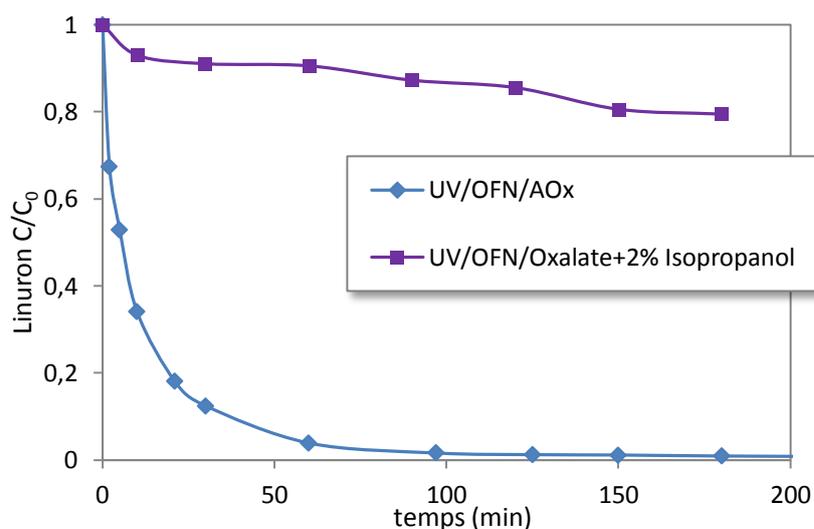


Fig. IV.37 : Effet de l'isopropanol sur la dégradation du linuron en présence d'OFN (1 g.L⁻¹) et d'AOx (1 mM). [LN]= 4×10⁻⁵ M

7.8. Minéralisation du linuron (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) de la solution de LN a été déterminée pendant la dégradation de l'herbicide par le procédé UV/OFN/AOx. Les variations du taux de minéralisation en fonction du temps d'irradiation sont représentées sur la figure IV.38.

Bien que la dégradation du linuron a été obtenue au bout de 60 minutes d'irradiation, sa minéralisation totale s'avère très lente. Le pourcentage de minéralisation est de 75,3 % après 8

heures de traitement. Ce procédé est efficace pour la dépollution des eaux contaminées par les pesticides chlorophénylurées.

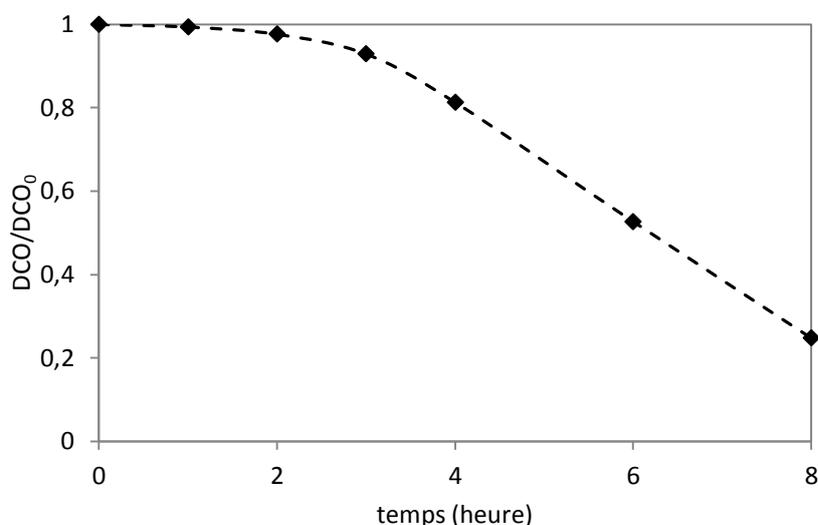


Fig. IV.38 : Minéralisation du Linuron pendant le traitement par le procédé UV/OFN/AOx en termes de DCO.

7.9. Photodégradation du linuron en présence d'OFN et d'AOx sous irradiation solaire

Afin de tester l'efficacité de l'élimination du LN dans des conditions environnementales, une étude cinétique de photodégradation en milieu naturel a été réalisée. La figure IV.39 montre les cinétiques de dégradation du LN (4×10^{-5} M) avec les procédés OFN/ AOx/ lumière solaire naturelle. Le système s'est avéré efficace. La constante de vitesse de premier ordre est déterminée à 10^{-1} ($R^2 = 0,99$). Le rayonnement solaire peut remplacer avec succès l'irradiation artificielle pour la dégradation des herbicides contenus dans les systèmes aqueux.

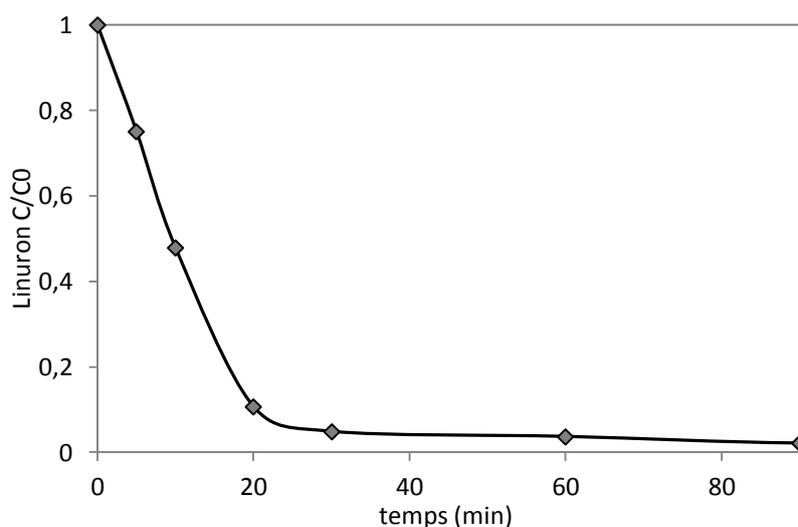


Fig. IV.39 : Dégradation du linuron par UV/OFN/AOx sous irradiations solaires. $[\text{Linuron}]_0 = 4 \times 10^{-5}$ M; $[\text{OFN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{AOx}] = 1 \text{ Mm}$.

7.10. Etude analytique

Les photoproduits formés dans les premières étapes du processus d'oxydation du linuron par le procédé OFN/AOx/ UV en solution aqueuse à 30 minutes d'irradiation ont été identifiés par UPLC-HR/MS, après extraction à l'éther diéthylique.

Le chromatogramme UPLC est représenté sur la figure IV.40. Les structures des sous-produits identifiés sont résumées dans le tableau IV.7. Outre le composé de départ (Linuron) six photoproduits ont été identifiés par leur masse moléculaire et par comparaison avec la base des données.

Comme indiqué précédemment, la distribution isotopique caractéristique de la présence d'atomes de chlore dans une molécule (Cl^{35} et Cl^{37}), nous laisse confirmer le nombre d'atomes dans toutes les structures déterminées (par exemple, trois pics avec l'abondance isotopique 100%, 66% et 10,6%). Par ailleurs, aucune recombinaison entre les sous-produits formés n'a été observée.

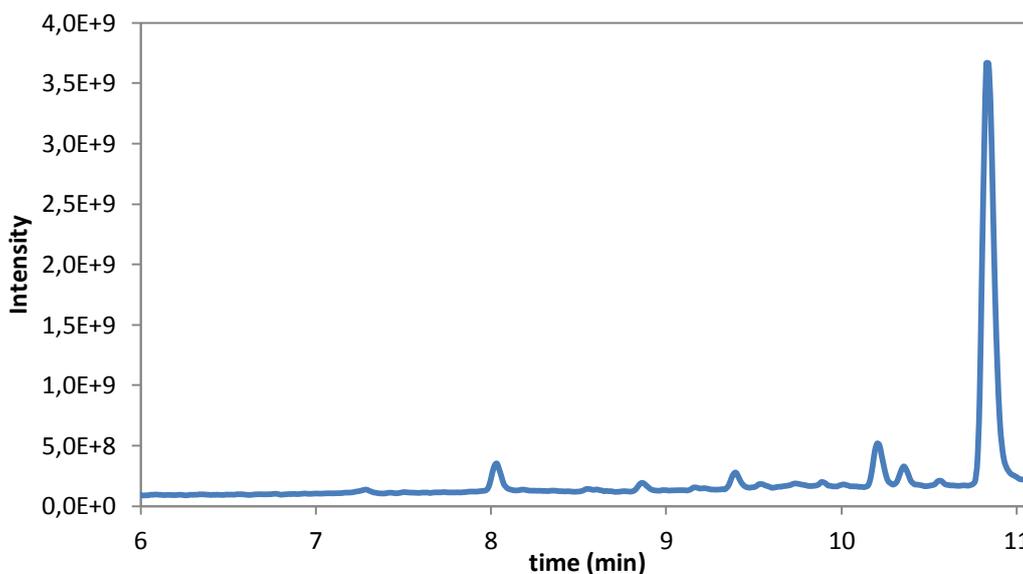
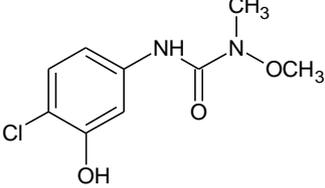
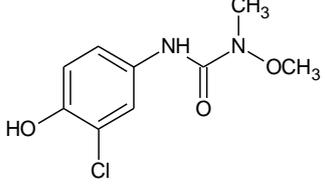
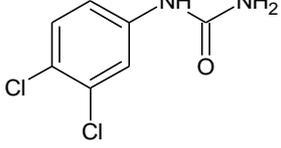
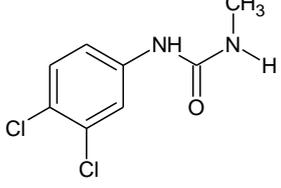
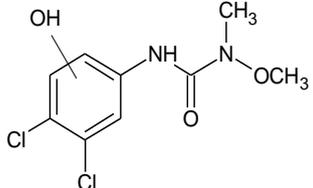
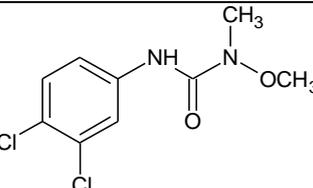
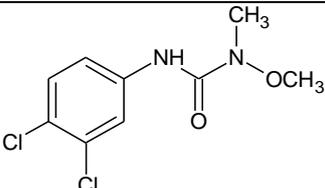


Fig. IV. 40 : Chromatogramme UHPLC en mode gradient à 30 min d'irradiation.

$$[LN]= 4 \times 10^{-5} M, [OFN]= 1 g L^{-1}, [AOx]= 10^{-3} M$$

Tableau IV.7. Principaux produits d'échantillons de dégradation du linuron par AOx/OFN/UV analysés par UHPLC-HR/MS.

Product n°	Temps de rétention (min)	Masse molec. (m/z)	Nombre de Cl	Structure du photoproduit
LP1	8.03	231.053	1	
LP2	8.55	231.053	1	Ou 
LP3	8.86	204.99	2	
LP4	9.4	219.009	2	
LP5	10.20	265.010	2	
LP6	10.33	265.010	2	
Linuron	10.84	249.01	2	

Les produits LP1 et LP2 montrent les mêmes spectres de masse à différents temps de rétention, la même chose a été observée pour les composés LP5 et LP6.

En interprétant les spectres de masse, les composés LP1/ LP2 : 3-(4-chloro-hydroxyphenyl)-1-methoxy-1-méthylurée, et les composés LP5/LP6: 3-(3,4-dichloro-hydroxyphenyl)-1-methoxy-1-méthylurée, ont été identifiés comme des produits formés par l'attaque de OH[•] sur le cycle aromatique avec et sans déchloration, respectivement.

Le composé LP4: 1-(3,4-dichlorophenyl)-3-méthylurée a été identifiée comme étant le produit formé par deméthoxylation, l'attaque de $\cdot\text{OH}$ au groupement oxométhyle du linuron.

Enfin, le composé LP3 : 1-(3,4-dichlorophenyl)urée, semble être le produit formé par déméthylation une fois que le groupement oxométhyle avait été éliminé. Ce procédé de déméthylation a été proposé précédemment (eq. IV. 12) [26].

Les résultats sont compatibles avec l'étude précédente du système OFN/ H_2O_2 / UV. En revanche, pour le système OFN/ H_2O_2 / UV une voie supplémentaire a été observée en détectant un produit de première attaque de $\cdot\text{OH}$ du groupement méthyle. Ces résultats ne sont pas en accord avec l'hypothèse de Katsumata et al. [21] et Tahmasseb et al. [25] qui suggèrent que la première attaque de $\cdot\text{OH}$ se produit sur le groupement oxométhyle de Linuron.

Par ailleurs, le produit intermédiaire de la réaction de déméthylation ($\text{R}-\text{CHO}$), le 3,4-dichloroaniline et 3,4-dichlorophényl isocyanate n'ont pas été détecté dans ce système. Ces derniers ont été proposés par Maria José Farré et al. comme principaux intermédiaires de la dégradation du LN par le procédé de Fenton [27].

En plus de ces six composés, d'autres produits de dégradation peuvent exister dans le système. Cependant, ils ne sont pas détectés en raison de la forte polarité de la colonne et les faibles concentrations utilisées.

Comparé aux précédentes études, les voies impliquées dans la dégradation des phénylurées montrent de grandes similitudes, impliquant principalement la succession de N-déméthylation du N-méthylurée-substitués, et la N-déméthylation et la N-déméthoxylation du N-méthoxy- N-méthylurée, qui se produisent par l'intermédiaire d'un groupement hydroxyméthyle et éventuellement des intermédiaires N-formyle [28].

La déméthoxylation est plus rapide que la déméthylation et les intermédiaires sont plus difficiles à isoler [28]. L'hydroxylation des noyaux aromatiques et des chaînes latérales aliphatiques de ces anneaux peut se produire simultanément avec les réactions de déméthylation/déméthoxylation pour donner une variété de produits.

Suite aux étapes de N-désalkylation, les sous-produits sont hydrolysés en d'autres sous-produits à base d'aniline qui peuvent être ensuite dégradé [38]. Dans les milieux aquatiques, la voie de dégradation générale de l'aniline implique la désamination oxydante pour donner du catéchol, qui peut encore être dégradé par différentes voies de clivage du cycle [39].

Sur la base des produits intermédiaires et les résultats des recherches précédentes, les voies de dégradation du LN par le système *OFN/AOx/UV* sont proposées dans le schéma IV.3.

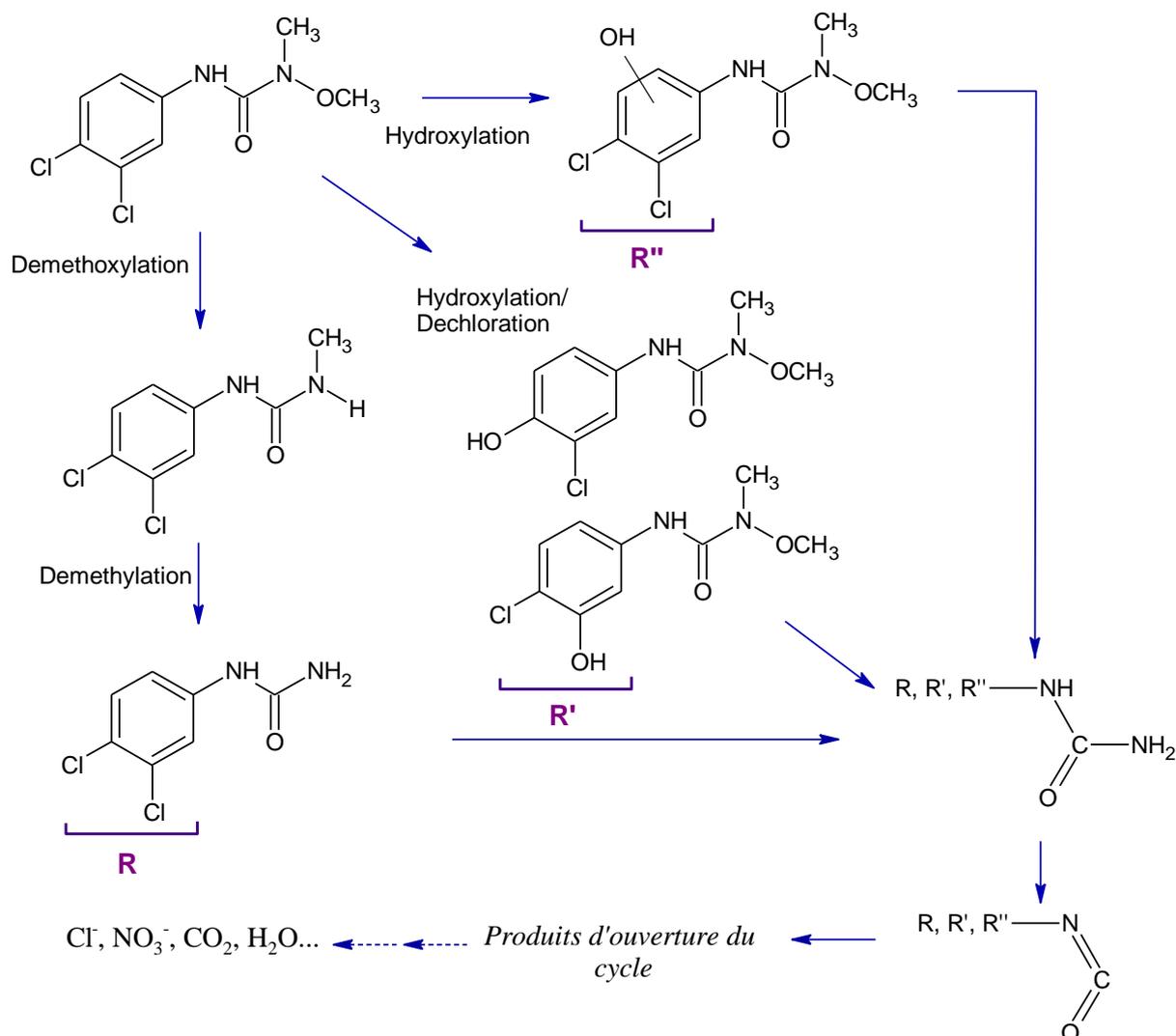


Schéma IV. 3 : Voies de dégradation du 3- [3,4- (dichlorophényl) -1-méthoxy-1-méthylurée] (Linuron) par le procédé photocatalytique UV/OFN/Oxalate.

7.11. Influence des anions inorganiques sur le système UV/OFN/AOx

Les anions inorganiques, tels que les chlorures Cl^- , les bicarbonates HCO_3^- et les carbonates CO_3^{2-} , sont des espèces très présentes dans les eaux souterraines, et contribuent d'une façon significative à l'alcalinité des eaux.

Pour étudier l'effet de certains sels inorganiques qui sont les plus susceptibles de se retrouver dans les eaux naturelles, de l'hydrogénocarbonate de sodium et du chlorure de sodium ont été ajoutés à des concentrations différentes dans la solution initiale et les constantes de vitesse de premier ordre correspondant ont été mesurées.

Dans nos expériences, le pH du milieu n'a pas été ajusté. Les variations du pH au cours de la réaction sont indiquées dans le tableau IV.8.

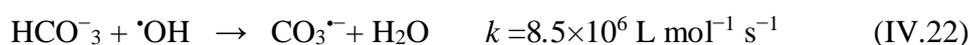
Tableau IV.8 : Variations du pH au cours du traitement par le système OFN/AOx/ UV:
LN (4×10^{-5} M) ; OFN (1 g L^{-1}) ; AOx (10^{-3} M).

	C (mol L ⁻¹)	pH initial	pH final
NaCl	0	3,0	3,1
	10⁻³	3,5	6,1
	10⁻²	3,7	6,3
NaHCO₃	0	3,0	3,1
	10⁻³	3,4	6,4
	10⁻²	3,6	6,5

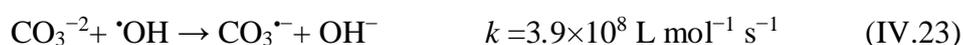
7.11.1. Ions hydrogénocarbonate

L'influence de la présence d'ions HCO₃⁻ sur la cinétique de dégradation est représentée sur la figure IV.41. Dans les eaux naturelles (pH 6,5-8,5), les ions hydrogénocarbonates sont plus présents que les ions carbonate (pKa HCO₃⁻/ CO₃²⁻ = 10.2), leur concentration dépasse rarement 0,05 mol L⁻¹ [40].

A une concentration de 10⁻³ mol L⁻¹, on remarque une inhibition de la réaction. Le taux d'abattement est de 16,2% au bout 3 heures d'irradiation. Cette inhibition peut provenir de l'augmentation du pH au cours de la réaction. Auparavant, cet effet a été attribué à la concurrence d'adsorption, et au piégeage de radicaux hydroxyle selon l'équation IV.22 [41] :



Les hydrogénocarbonates piègent 50 fois moins de radicaux hydroxyle que les ions carbonates.



Aux valeurs de pH de 3,4 et 3,6 les espèces prédominantes sont CO₂ ou H₂CO₃ et à pH 6,5 les espèces prédominantes sont les bicarbonates selon les eqs. IV.24/25 :



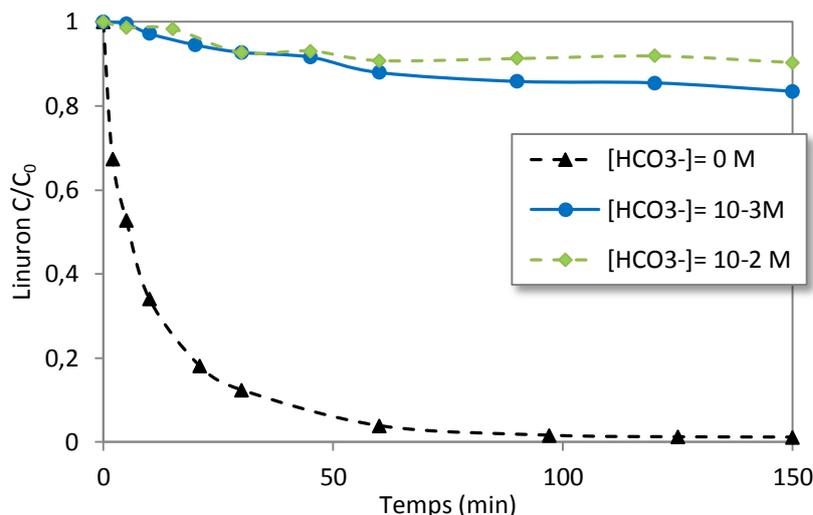


Fig. IV.41 : Effet des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation du linuron par UV/OFN/AOx.

$$[\text{Linuron}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}, [\text{Ox}] = 1 \text{ g.L}^{-1}, [\text{AOx}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

La présence de carbone minéral ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) est connue comme ayant un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation des composés organiques. Les travaux de Daneshvar et al. (2007), montrent que la présence de sels minéraux (NaCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3) diminue la vitesse de dégradation du nitro-4 phénol [42]. Kochany et al. (1992) ont étudié la photodégradation de bromoxynil cyanure 3,5-dibromo-4-hydroxyphényl ($\lambda > 300 \text{ nm}$) dans une solution aqueuse en présence d'ions carbonates et bicarbonates. Un effet d'inhibition a également été observé [43].

7.11.2. Ions Chlorure

La figure IV.42 montre les cinétiques de dégradation du LN en fonction du temps avec différentes concentration en ions chlorure ajoutés sous forme de chlorure de sodium dans la solution initiale.

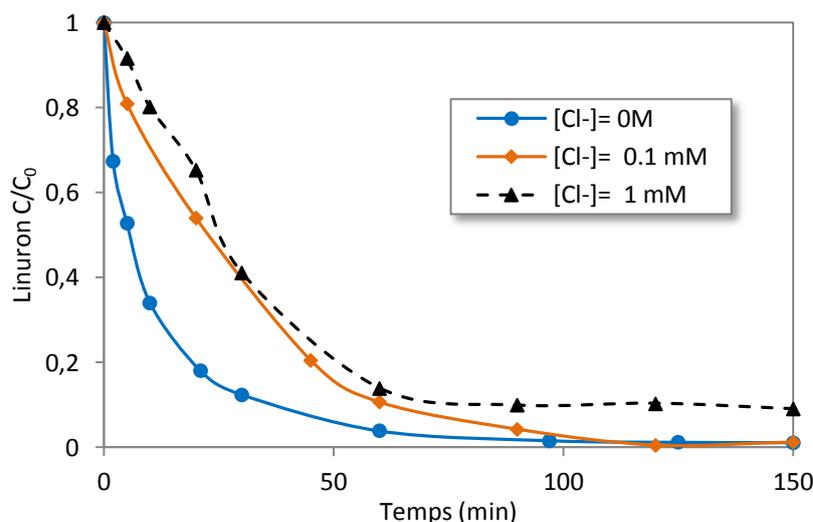


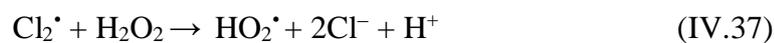
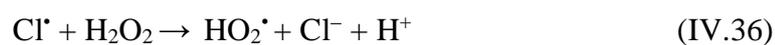
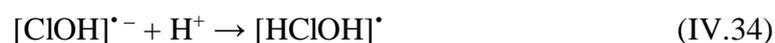
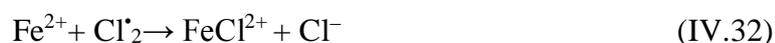
Fig. IV.42 : Effet des ions chlorure sur la dégradation du linuron par UV/OFN/AOx. $[\text{Linuron}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Ox}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{AOx}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Un ralentissement de la cinétique de disparition du LN est observé. Dans nos expériences, le pH final était de 6,1, à savoir inférieur au p_Hpzc (8,3) de l'OFN.

En effet, de nombreuses études ont trouvé que les chlorures inhibent à la fois l'adsorption et la photodégradation à pH < p_Hpzc, lorsque la surface du catalyseur est chargée positivement [44], [45]. Daneshvar et al. (2007) mentionnent que l'ajout d'ion Cl⁻ conduit à une légère diminution de la vitesse de l'abattement du nitro-4 phénol [42].

Une explication possible est que les anions chlorure, comme d'autres halogénures, sont connus pour piéger les trous photogénérés [46]. Comme le radical hydroxyle, les radicaux Cl[•] sont des oxydants forts ($E^0(\text{Cl}^{\bullet}/\text{Cl}^-) = 2,41 \text{ V}$) et peuvent réagir par transfert d'électron, arrachement d'un atome d'hydrogène ou addition/ élimination sur une double liaison [47]. Cependant ils ont un potentiel d'oxydation inférieur à celui des radicaux hydroxyle ($E^0(\text{•OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V}$), d'où l'effet de ralentissement observé [48], [49].

Les radicaux de chlore peuvent également former des complexes avec les ions Fe²⁺ / Fe³⁺ en réduisant ainsi la concentration des ions de fer libres dans la solution qui sont nécessaires pour le mécanisme de Fenton. Les réactions additionnelles en présence des anions chlorures dans les réactions de Fenton sont décrites ci-dessous [48], [50], [51] :



CONCLUSION

Dans cette étude, un oxyde de fer naturel a été utilisé comme catalyseur hétérogène et ses performances pour la dégradation d'un herbicide de la famille des phénylurées ont été étudiés. Les résultats permettent de conclure que :

- Un faible pourcentage de dégradation du LN a été obtenu en présence de l'OFN à pH libre ou acide, expliqué par les répulsions entre le LN et les particules du catalyseur.

- L'activation du système OFN/UV par le peroxyde d'hydrogène (photo-like-Fenton), réduit efficacement la concentration de l'herbicide des milieux aquatiques. L'efficacité de la dégradation finale suivie par DCO était de 80% au bout de 9 heures de traitement.

- Les concentrations optimales de peroxyde d'hydrogène et d'OFN sont de 1 mM et 0,25 g.L⁻¹, respectivement. La valeur de pH optimale est de l'ordre de 3.

- L'accélération de la dégradation du linuron en présence de l'OFN et des différents acides est de l'ordre suivant : Oxalique > Succinique > Citrique > Malonique > Malique.

- L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace pour la photodégradation du LN et aussi pour la dissolution du fer de l'oxyde de fer naturel.

- Le processus photochimique en présence d'oxyde de fer et d'oxalate génère des espèces Fe²⁺ et des radicaux oxydants •OH.

- La photodégradation dépend fortement du pH. La concentration de l'acide oxalique est également un facteur critique qui affecte la dégradation du LN.

- Les expériences en présence de lumière solaire démontrent que le traitement photocatalytique est efficace pour la purification de l'eau contaminée par le linuron.

- La bonne dégradation de l'herbicide par les procédés photocatalytiques H₂O₂/OFN/ UV et OFN/AOx/ UV est attribuée à la génération des radicaux HO• hautement oxydants pendant la réaction.

- La formation de H₂O₂ a été mise en évidence au cours du traitement par OFN/AOx/ UV.

- Les ions chlorures ralentissent la dégradation du LN alors que la présence des hydrogénocarbonates a un effet inhibiteur sur celle-ci.

- Un taux de minéralisation de l'ordre de 75,3 % a été obtenu au bout de 7 heures d'irradiation dans le système OFN/AOx/UV365nm.

- Les principaux produits de dégradation par les procédés photo-like-Fenton hétérogène impliquant le peroxyde d'hydrogène et/ou l'acide oxalique ont été identifiés par UPLC/MC. Les voies de dégradation du linuron ont été proposées sur la base des sous-produits identifiés dans le cadre d'un ensemble de données et des conditions de réaction.

- Le mécanisme de dégradation impliquerait principalement l'hydroxylation du cycle aromatique avec ou sans déchloration simultanée, la N-déméthylation du N-méthylurée-substitués et la N-déméthoxylation du N-méthoxy- N-méthylurée, qui se produisent par l'intermédiaire d'un groupement hydroxyméthyle et éventuellement des intermédiaires N-formyle.

Ces résultats indiquent que l'oxyde de fer naturel peut être utilisé efficacement dans le traitement des eaux usées.

Références bibliographique- Chapitre IV

- [1] R. Sugañez, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, F. Martín, J. Morales, and L. Sánchez, “Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO_x gases,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, pp. 529–536, Apr. 2015.
- [2] A. M. Mansour, “Photocatalytic degradation of methylene blue with hematite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of fluoroquinolones oxalato–iron(III) complexes,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 76, pp. 62052–62061, 2015.
- [3] R. Andreozzi, A. D’Apuzzo, and R. Marotta, “Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide,” *Water Res.*, vol. 36, no. 19, pp. 4691–4698, Nov. 2002.
- [4] A. M. Jubb and H. C. Allen, “Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, Oct. 2010.
- [5] Sherman, D.M and Waite, T.D, “Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxyhydroxides in the near infrared to ultraviolet.,” *Am. Mineral.*, vol. 70, pp. 1262–1269, 1985.
- [6] “Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Z.Tech. Phys. (Leipzig)*, 12(1931), 593–601.”
- [7] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [8] M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, and C. Moreno-Castilla, “Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions,” *Langmuir*, vol. 14, no. 7, pp. 1880–1886, Mar. 1998.
- [9] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, and R.S. Summers, “Adsorption for Water Treatment,” AWWARF Denver, CO., DVGW Forschungsstelle, Engler Bunte Institut, University of Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1988.
- [10] P. S. Sidhu, “Dissolution of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Hydrochloric and Perchloric Acids,” *Clays Clay Miner.*, vol. 29, no. 4, pp. 269–276, 1981.
- [11] Stumm W, and Furrer G,, “The dissolution of oxides and aluminium silicates; examples of surface-coordination-controlled kinetics. In: ‘ Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface’.,” John Wiley & Sons., 1987, pp. 197 – 219.
- [12] M. A. Blesa, H. A. Marinovich, E. C. Baumgartner, and A. J. G. Maroto, “Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions,” *Inorg. Chem.*, vol. 26, no. 22, pp. 3713–3717, Nov. 1987.

- [13] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim, and M. J. Kim, "Dissolution of iron oxide using oxalic acid," *Hydrometallurgy*, vol. 87, no. 3–4, pp. 91–99, Jul. 2007.
- [14] D. Papias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, and A. Kontopoulos, "Thermodynamic analysis of the reactions of iron oxides: Dissolution in oxalic acid," *Can. Metall. Q.*, vol. 35, no. 4, pp. 363–373, Oct. 1996.
- [15] R. M. Cornell, "Photochemical Dissolution of Goethite in Acid/Oxalate Solution," *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 5, pp. 347–352, 1987.
- [16] C. Guillard, C. fnm Hoang-Van, P. Pichat, and F. Marme, "Laboratory study of the respective roles of ferric oxide and released or added ferric ions in the photodegradation of oxalic acid in aerated liquid water," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 89, no. 3, pp. 221–227, Aug. 1995.
- [17] P. M. Borer, B. Sulzberger, P. Reichard, and S. M. Kraemer, "Effect of siderophores on the light-induced dissolution of colloidal iron(III) (hydr)oxides," *Mar. Chem.*, vol. 93, no. 2–4, pp. 179–193, Jan. 2005.
- [18] J. Cunningham, "Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 145–158, Oct. 1999.
- [19] W. P. Kwan and B. M. Voelker, "Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 7, pp. 1467–1476, Apr. 2002.
- [20] S.-S. Lin and M. D. Gurol, "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 10, pp. 1417–1423, May 1998.
- [21] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, and Y. Yobiko, "Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction," *Chem. Eng. J.*, vol. 108, no. 3, pp. 269–276, 2005.
- [22] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, and Y. Aitichou, "Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 103–108, Jun. 2008.
- [23] G. Mailhot, M. Astruc, and M. Bolte, "Degradation of tributyltin chloride in water photoinduced by iron(III)," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 53–61, Jan. 1999.
- [24] H.-J. Benkelberg and P. Warneck, "Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO₄⁻ Quantum Yields," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 14, pp. 5214–5221, Apr. 1995.

- [25] L. Amir Tahmasseb, S. Nélieu, L. Kerhoas, and J. Einhorn, "Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways," *Sci. Total Environ.*, vol. 291, no. 1–3, pp. 33–44, May 2002.
- [26] L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, and J. Dussaud, "Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 61, no. 3–4, pp. 227–235, Nov. 2005.
- [27] M. J. Farré, S. Brosillon, X. Domènech, and J. Peral, "Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 189, no. 2, pp. 364–373, 2007.
- [28] J. Fenoll, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, and S. Navarro, "Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy," *Chemosphere*, vol. 91, no. 5, pp. 571–578, Apr. 2013.
- [29] E. M. Rodríguez, G. Fernández, N. Klamerth, M. I. Maldonado, P. M. Álvarez, and S. Malato, "Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 228–237, Apr. 2010.
- [30] D. Zhou, F. Wu, and N. Deng, "Fe(III)–oxalate complexes induced photooxidation of diethylstilbestrol in water," *Chemosphere*, vol. 57, no. 4, pp. 283–291, Oct. 2004.
- [31] J. Jeong and J. Yoon, "pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system," *Water Res.*, vol. 39, no. 13, pp. 2893–2900, Aug. 2005.
- [32] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gu, and Q. Wu, "Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 1016–1024, Sep. 2006.
- [33] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, and S. Zhou, "Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the γ -Fe₂O₃/oxalate suspension under UVA light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 426–433, May 2008.
- [34] T. Zhou, X. Wu, Y. Zhang, J. Li, and T.-T. Lim, "Synergistic catalytic degradation of antibiotic sulfamethazine in a heterogeneous sonophotolytic goethite/oxalate Fenton-like system," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 136–137, pp. 294–301, Jun. 2013.
- [35] M. E. A. Kribéche, H. Mechakra, T. Sehili, and S. Brosillon, "Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide α -Fe₂O₃, influence of polycarboxylic acids," *Environ. Technol.*, pp. 1–11, Aug. 2015.
- [36] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, and K. Djebbar, "Photodegradation kinetics of 2,6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 237, pp. 31–37, Jun. 2012.

- [37] Q. Lan, H. Liu, F. Li, F. Zeng, and C. Liu, "Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1209–1216, Apr. 2011.
- [38] T. R. Roberts, D. H. Hutson, P. W. Lee, P. H. Nicholls, and J. R. Plimmer, Eds., *Metabolic Pathways of Agrochemicals*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999.
- [39] Lyons, C.D., Katz, S., and Bartha, R., "Mechanisms and pathways of aniline elimination from aquatic environments," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 48, pp. 491–496, 1984.
- [40] A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, and J.-M. Herrmann, "Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 193, no. 2–3, pp. 193–203, Jan. 2008.
- [41] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, and W. Tsang, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, p. 513, 1988.
- [42] N. Daneshvar, M. A. Behnajady, and Y. Zorriyeh Asghar, "Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism," *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, no. 2, pp. 275–279, Jan. 2007.
- [43] J. Kochany, "Effects of carbonates on the aquatic photodegradation rate of bromoxynil (3,5-dibromo-4-hydroxybenzotriole) herbicide," *Chemosphere*, vol. 24, no. 8, pp. 1119–1126, Apr. 1992.
- [44] A. Piscopo, D. Robert, and J. V. Weber, "Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 35, no. 2, pp. 117–124, Dec. 2001.
- [45] H. Y. Chen, O. Zahraa, and M. Bouchy, "Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 37–44, Jul. 1997.
- [46] P. Calza and E. Pelizzetti, "Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions," *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, no. 12, Jan. 2001.
- [47] P. Wardman, "Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 18, no. 4, p. 1637, 1989.
- [48] J. De Laat, G. Truong Le, and B. Legube, "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂," *Chemosphere*, vol. 55, no. 5, pp. 715–723, May 2004.

- [49] G. L. Truong, J. D. Laat, and B. Legube, "Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂," *Water Res.*, vol. 38, no. 9, pp. 2384–2394, May 2004.
- [50] J. De Laat and T.G. Le, "Effects of chloride ions on the iron (III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process.," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, pp. 137–146, 2006.
- [51] H. Gallard, J. De Laat, and B. Legube, "Spectrophotometric study of the formation of iron (III)–hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions.," *Water Res.*, vol. 33, pp. 2929–2936., 1999.

**CHAPITRE V: Photocatalyse en
présence de nanoparticules d'oxyde
de fer alpha (α -Fe₂O₃)**

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, un intérêt croissant a été accordé à la recherche sur les semi-conducteurs photocatalyseurs en raison de leur large application pour la protection de l'environnement [1]–[3]. En particulier, les semi-conducteurs actifs en lumière visible. Le développement de ces semiconducteurs a attiré une grande attention du point de vue de l'utilisation de l'énergie solaire [2]–[5].

Des études ont montré l'importance du contrôle de la morphologie grâce à l'existence d'un gradient de potentiel électrique en surface à travers le cristal lorsqu'il ya deux ou plusieurs faces de structures distinctes exposées à la solution [6]. En effet, les propriétés physiques et catalytiques des particules peuvent varier avec la variation de leurs tailles, leurs morphologies et leurs cristallinités. En raison de leur stabilité chimique dans les conditions ambiantes et leur non toxicité, les nanoparticules (NPs) d'oxyde de fer sont considérées comme des matériaux avantageux pour la photocatalyse hétérogène.

Vu l'importance de la morphologie et de la taille des NPs et pour l'amélioration de leurs performances, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à la synthèse de NPs d'oxyde de fer alpha (α -Fe₂O₃) par la méthode sol-gel. Les résultats de la synthèse ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des particules synthétisées ont été présentées. L'activité photocatalytique des NPs α -Fe₂O₃ a été évaluée et comparée aux résultats trouvés avec l'oxyde de fer naturel dans l'application à la dépollution des eaux contaminées par l'herbicide chlorophénylurée linuron.

1. SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES α -Fe₂O₃ PAR SOL-GEL

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation à basse température. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché et parfois traité thermiquement.

Pour notre travail, l'oxyde de fer alpha a été synthétisé par le procédé Sol-gel suivant la méthode *Péchine*. L'acide citrique a été utilisé comme agent chélateur (figure V.1). Pour cela, 2,02 g de nitrate de fer (Fe(NO₃)₃·9H₂O), 2,55g d'acide citrique et 1,3 g de polyéthylène glycol 200 (PEG200) ont été introduits dans un volume de 50 ml (H₂O/Et-OH ; 60/40). Une couleur jaunâtre apparaît progressivement après agitation magnétique. Après évaporation des solvants à 80 °C, la résine formée est séchée pendant 12 heures. Le gel polymérique formé après séchage complet de la solution est traité thermiquement à 450°C pendant 4 heures afin d'éliminer les composés organiques et permettre la cristallisation de l'oxyde de fer alpha (α -Fe₂O₃).

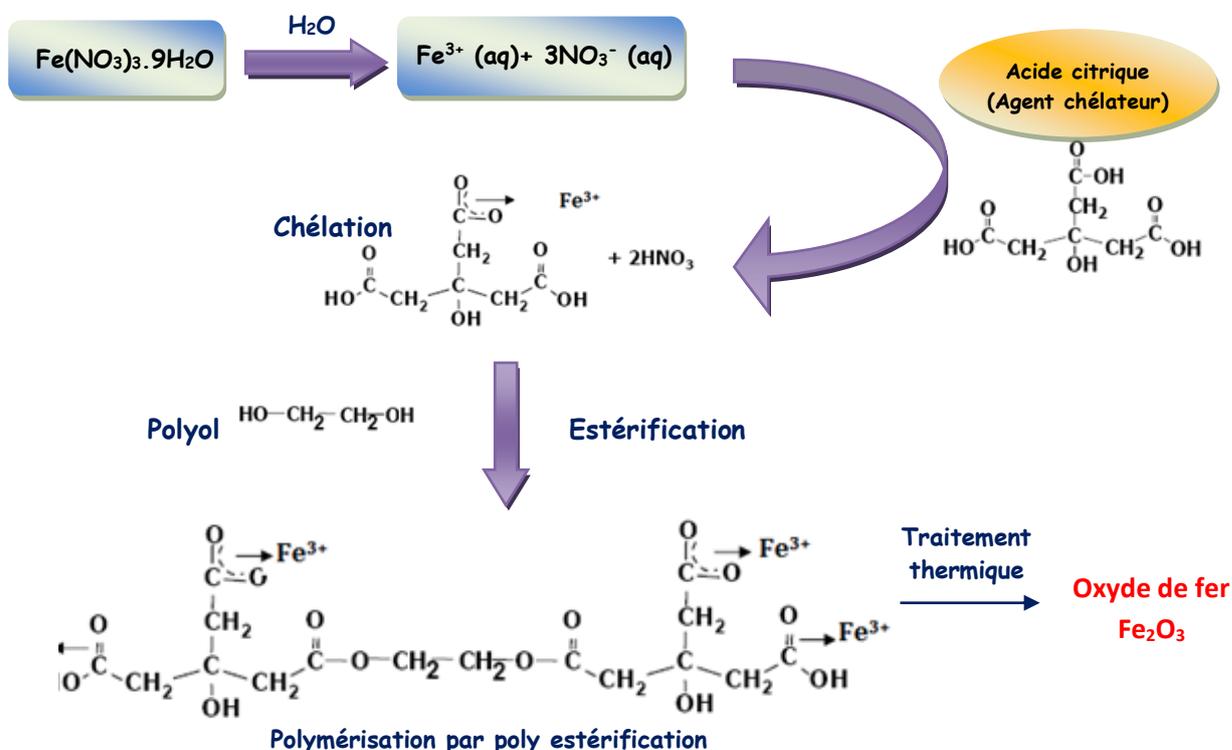


Fig. V.1 : Procédure utilisée pour la synthèse de nanoparticules α Fe₂O₃.

2. CARACTERISATION

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'image MEB de la poudre synthétisée par sol gel est présentée sur la figure V.2. On observe des particules sphériques sous forme d'agglomérat de taille inférieure à 100 nm. Cette masse de particules est probablement liée à la décomposition de la résine polymérique.

Dans le procédé de *Pechini*, il est préférable d'utiliser un polymère de poids moléculaire important et d'effectuer un traitement thermique à haute température pour permettre la cristallisation des matériaux, l'élimination de substances organiques et l'obtention de particules de taille nanométrique. Dans notre étude une température de recuit de 450°C et un PEG de type PEG 200 ont été suffisant pour une synthèse de NPs d'oxyde de fer alpha avec succès.

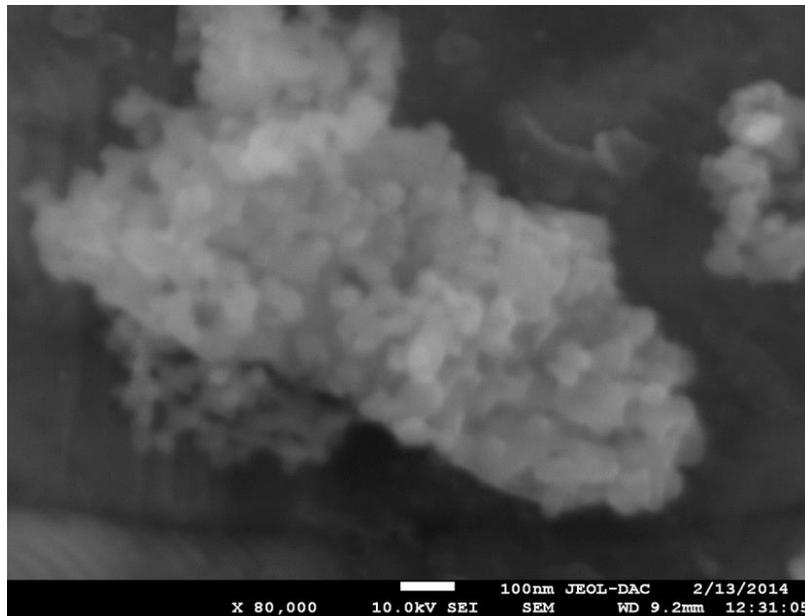


Fig. V.2: Image MEB des nanoparticules α Fe₂O₃ sol-gel.

2.2. Analyse DRX

Les diffractogrammes de rayons X de la poudre synthétisée traitée thermiquement à 380°C et 450 °C sont représentés sur la figure V.3.

Les pics observés sur les angles : 24.2, 33.2, 35.8, 40.8, 43.7, 49.7, 54.3, 57.6, 62.7, 64.3, 69.5, 71.8 et 75.6° sont attribués aux plans cristallographiques (012), (104), (110), (113), (202), (024), (116), (018), (214), (300), (208), (119) et (220) de la structure rhomboédrique de la phase cristalline α -Fe₂O₃. Les paramètres de maille calculés des deux poudres sont égales à : $a = 5,034 \text{ \AA}$ et $c = 13,757 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques ($a = 5,035 \text{ \AA}$ et $c = 13,745 \text{ \AA}$, JCPDS ID: 066433). La netteté et l'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité du produit. La moyenne des tailles des cristallites calculée par la formule de

Scherrer pour le pic le plus intense (104), est de l'ordre de 47.7 nm et 49.0 nm pour les échantillons traités à 380 °C et à 450 °C respectivement.

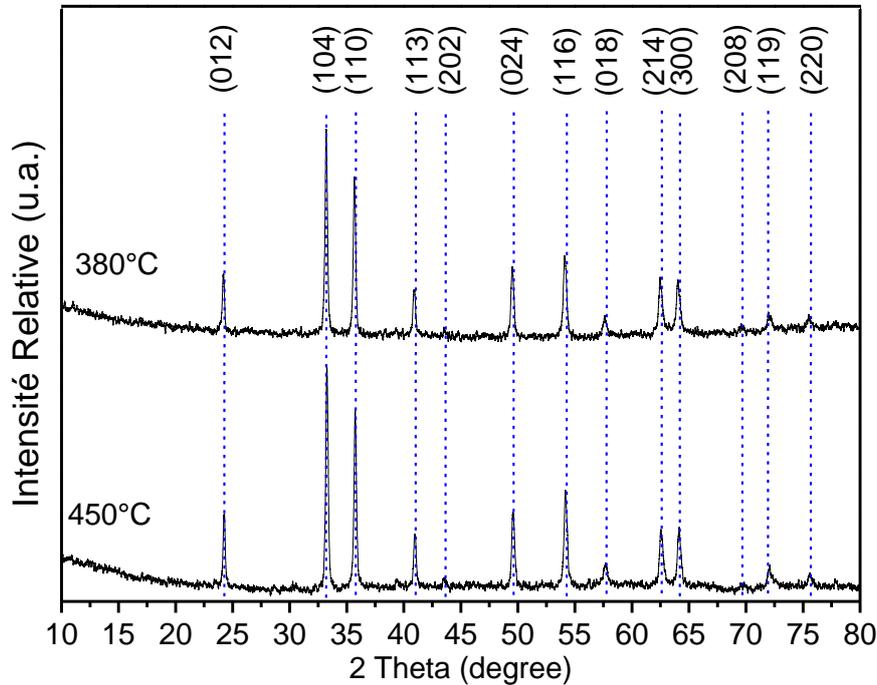


Fig. V.3 : Spectres DRX des nanoparticules α Fe₂O₃ traitée à 380 et 450 °C.

2.3. Spectroscopie Raman

Les résultats de l'analyse Raman de la poudre recuite à 380 °C et 450 °C sont représentés sur la figure V.4. Les résultats montrent la présence de toutes les bandes Raman actives caractéristiques de la structure cristalline de l'hématite. Les modes optiques A_{1g} (224, 495) et E_g (245, 290, 301, 408) avec une bande additionnelle à 608 cm⁻¹ attribué à la vibration optique longitudinale interdite (LO) Eu [7] ont été observés.

L'échantillon traité à 380°C présente des pics larges moins intenses comparé à celui traité à 450°C. Un décalage de l'ordre de 8 cm⁻¹ est également observé.

Les résultats confirment que le traitement à 450°C a un meilleur effet sur la formation des cristaux d'oxyde de fer. Aucun signal de polymorphe d'oxyde de fer n'a été observé.

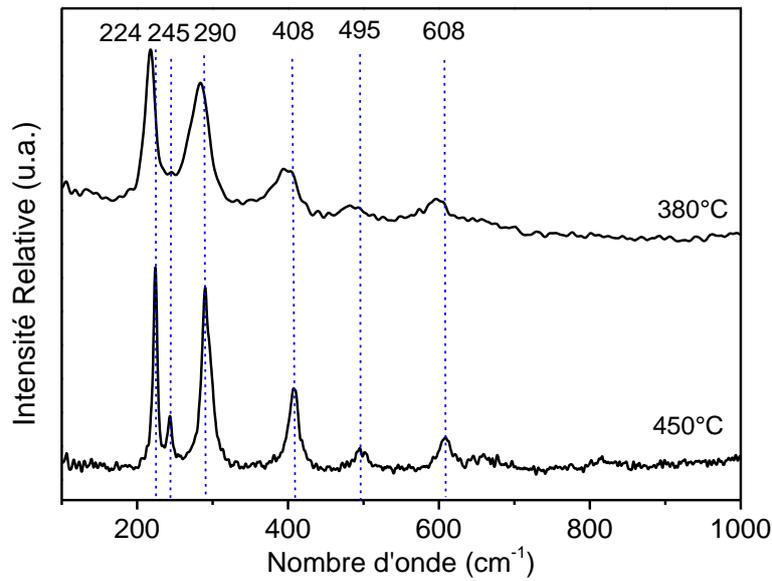


Fig. V.4: Spectres Raman des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ traitée à 380 et 450 °C.

2.4. Spectroscopie UV-visible

Les spectres de réflectance UV-visible des échantillons séchés à 380°C et 450 °C sont représentés sur la figure V.5. Une légère hausse du taux d'absorption du rayonnement visible de l'échantillon traité à 450°C est observée. La figure V.6 représente les spectres $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (eV). Le gap direct optique a été calculé suivant l'équation de Tauc et de kabulka munk [8]. L'énergie E_{gap} calculée à partir de la tangente est égale à 2.22 eV et 2.25 eV pour les échantillons traités a 380 °C et 450°C respectivement.

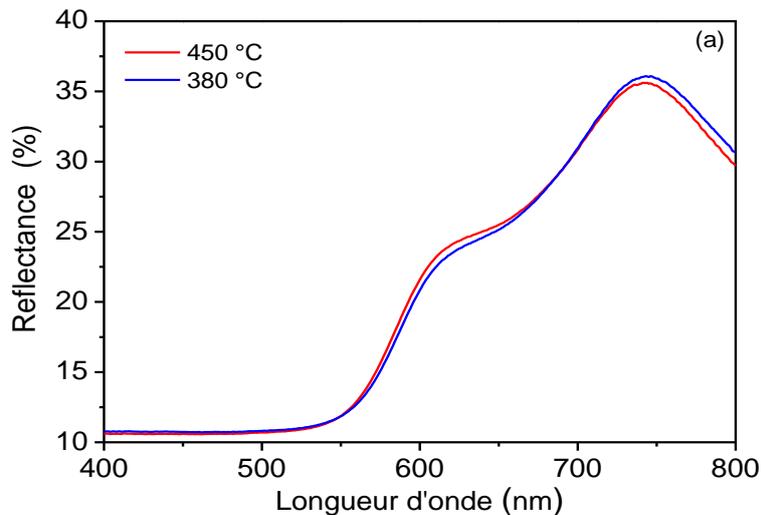


Fig. V.5: Spectres UV-visible des poudres $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisées par Sol Gel

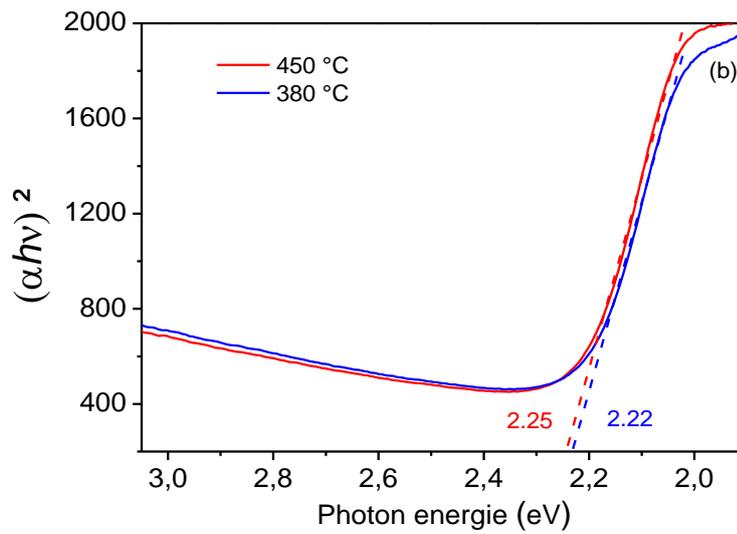


Fig. V.6 : Calcul des gaps directs des poudres $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisées par Sol Gel.

2.5. Calcul de la surface spécifique (BET)

L'analyse BET de la poudre synthétisée par la méthode sol-gel est représentée sur la figure V.7. La surface spécifique est de l'ordre de 20 m²/g. Bien que la taille des particules soit de l'échelle du nanomètre, la surface spécifique est relativement faible. Ces résultats sont dus à la structure assemblée ou en forme d'agrégation (Image MEB).

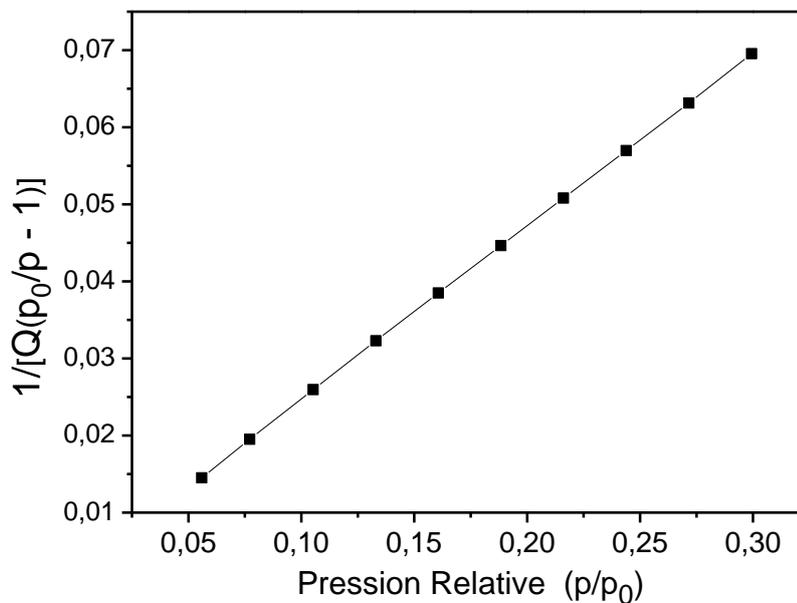


Fig. V.7 : Courbe BET de la poudre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisée par la méthode sol-gel.

3. ETUDE THERMIQUE DU SYSTEME LINURON/ α -Fe₂O₃ : ADSORPTION

Dans la littérature, les procédés photocatalytiques intègrent une étape d'adsorption, dans l'obscurité, durant laquelle le composé cible est transféré depuis la matrice jusqu'au photocatalyseur pour s'y adsorber. Après un certain temps, l'équilibre d'adsorption est atteint et la concentration en composé à dégrader n'évolue plus tant que la réaction photocatalytique ne démarre pas (mise en route du rayonnement UV).

Le principe est légèrement différent dans notre cas en particulier ici, dans le cas des échantillons avec des NPs de synthèse. En effet, on a pu remarquer qu'une assez forte diminution de [LN] avait lieu durant les premières minutes d'adsorption sans pour autant atteindre un équilibre. Une désorption plus lente est observée en particulier pour les faibles concentrations en NPs.

Il apparaît sur la figure V.8, qu'au bout d'une heure d'agitation, environ 15 % de la masse de LN présente initialement dans la solution s'adsorbe pour les quantités allant de 0,4 – 1 g L⁻¹. Nous avons donc fixé le temps de contact (adsorption) à 30 min, ce temps est suffisant pour l'étape de diffusion primaire lors de laquelle une couche se forme rapidement à la surface du support photocatalytique.

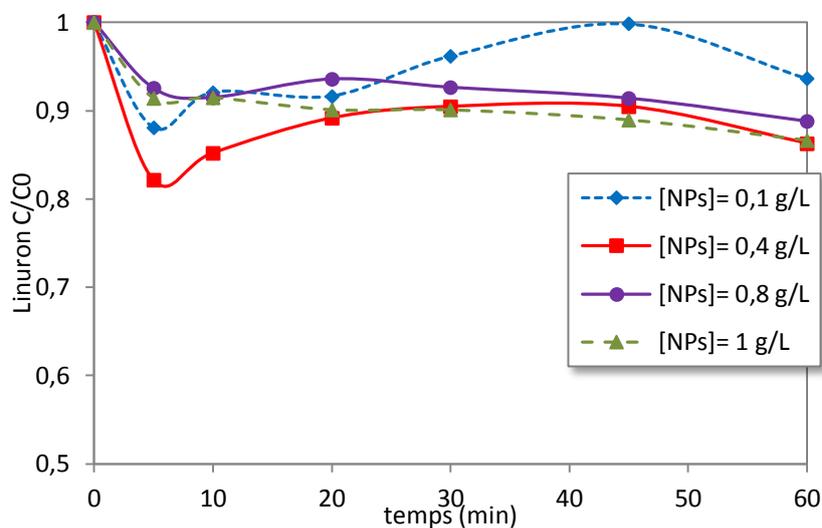


Fig. V.8 : Adsorption du linuron (4×10^{-5} M) sur des NPs d'oxyde de fer alpha à différentes concentrations.

4. TEST DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DES NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.1. Dégradation du linuron en présence de nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 365 nm

Après agitation à l'obscurité, l'irradiation UV (365 nm) est suivie pendant 240 minutes. Les taux de dégradation du LN en présence de NPs d'hématite à différentes concentrations, sont alors mesurés et reportés en fonction du temps sur la figure V.9.

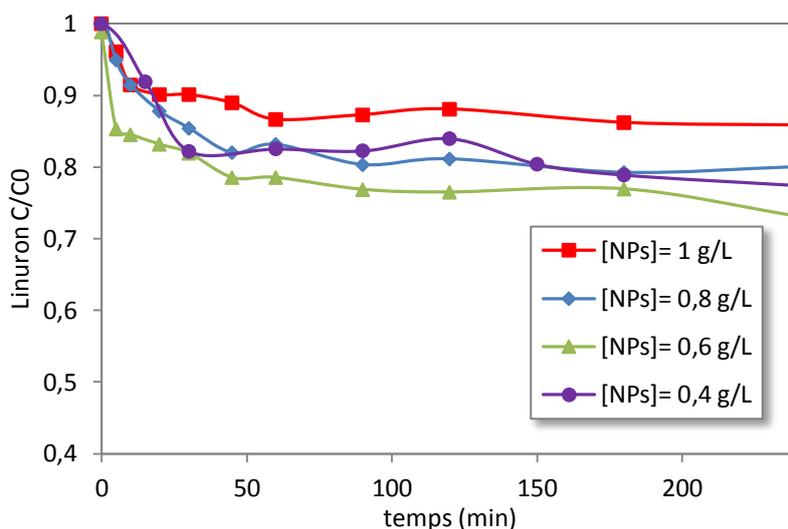


Fig. V.9 : Cinétique de dégradation du linuron (4×10^{-5} M) sur les NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à différentes concentrations à 365 nm.

Les résultats indiquent que le pourcentage d'abattement du LN à 365 nm par le système $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /UV est relativement faible. Le taux de dégradation est de seulement 21,09 %, 23,06 %, 20,74 % et 13,78 % au bout de 3 heures d'irradiation en présence de $0,4 \text{ g L}^{-1}$, $0,6 \text{ g L}^{-1}$, $0,8 \text{ g L}^{-1}$ et 1 g L^{-1} respectivement. La quantité de Fe^{2+} formée lors de ces réactions est négligeable (de l'ordre de 10^{-6} M).

Il ressort de ces cinétiques que la photodégradation du polluant étudié à 365 nm est un processus très lent. Le faible pourcentage d'adsorption de l'herbicide à la surface de l'oxyde de fer a entravé l'action efficace des paires électron-trou générées sous irradiation. Par ailleurs, le spectre d'absorption UV-visible des NPs d'oxyde de fer montre la faible absorption du matériau à cette longueur d'onde.

Puisque il n'y a pas de variation importante de l'efficacité du système Fe_2O_3 /UV pour les valeurs allant de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ à $0,8 \text{ g L}^{-1}$, nous avons choisi $0,4 \text{ g L}^{-1}$ pour la suite des essais.

4.2. Dégradation du linuron en présence de nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous irradiation solaire

Afin de tester la réactivité photochimique des nanoparticules d'hématite synthétisées au laboratoire dans les conditions environnementales, une étude cinétique du processus $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}$ en milieu naturel a été réalisée.

La figure V.10 montre les cinétiques de dégradation du LN avec le procédé $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}_{\text{solaire}}$ où le mélange de LN, NPs (4×10^{-5} M, $0,4 \text{ g L}^{-1}$) a été exposé au rayonnement solaire naturel pendant le mois de septembre. L'intensité moyenne du rayonnement solaire mesurée au cours de la réaction est de $0,98 \text{ W.cm}^{-2}$.

L'utilisation de l'irradiation solaire dans les processus de traitement est particulièrement avantageuse car elle permet de réduire les coûts de l'énergie, en particulier dans un pays comme l'Algérie, où une haute incidence solaire est abondante et qui est mal exploitée jusqu'à présent.

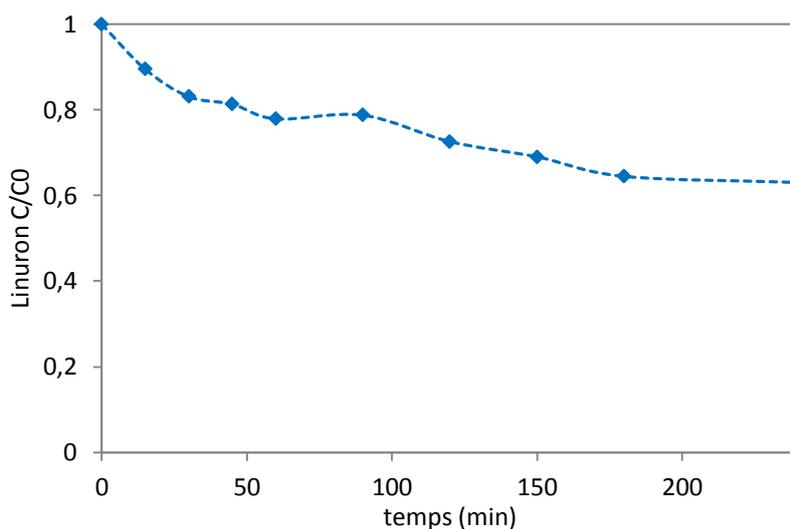


Fig. V.10 : Cinétique de dégradation du linuron (4×10^{-5} M) sur des NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($0,4 \text{ g L}^{-1}$) sous irradiation solaire naturelle.

Les résultats montrent une accélération de la vitesse de réaction comparée à celle obtenue sous irradiation artificielle. La constante de vitesse de pseudo premier ordre est de $1,6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$) avec un taux de dégradation de 37% au bout de 180 minutes.

Les NPs utilisées peuvent être facilement recyclées par sédimentation ou à faible vitesse de centrifugation, suivie d'un lavage avec de l'éthanol à plusieurs reprises et un séchage à 60°C . Il a été rapporté [2], que des NPs de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ne montraient pas de perte significative d'activité

photocatalytique après cinq cycles de dégradation, ce qui confirme la stabilité de la structure du catalyseur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ même en ayant une taille de particules nanométriques.

4.3. Effet du pH sur l'activité photocatalytique des nanoparticules

Nous avons entrepris une étude sur l'influence du pH sur le déroulement de la réaction photochimique dans le but d'optimiser le rendement de la dégradation de l'herbicide en présence de NPs d'oxyde de fer.

Les mélanges LN/ NPs (4×10^{-5} M/ $0,4 \text{ g L}^{-1}$) à pH = 3,0, pH= 6,5 et pH = 11,1 ont été irradiés à 365 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.11.

On constate qu'une diminution du pH accélère d'une manière modérée la disparition du LN. Les taux de dégradation enregistrés sont de 28,19%, 22,56% et 14,68% à pH acide, neutre et basique respectivement au bout de 240 minutes d'irradiation.

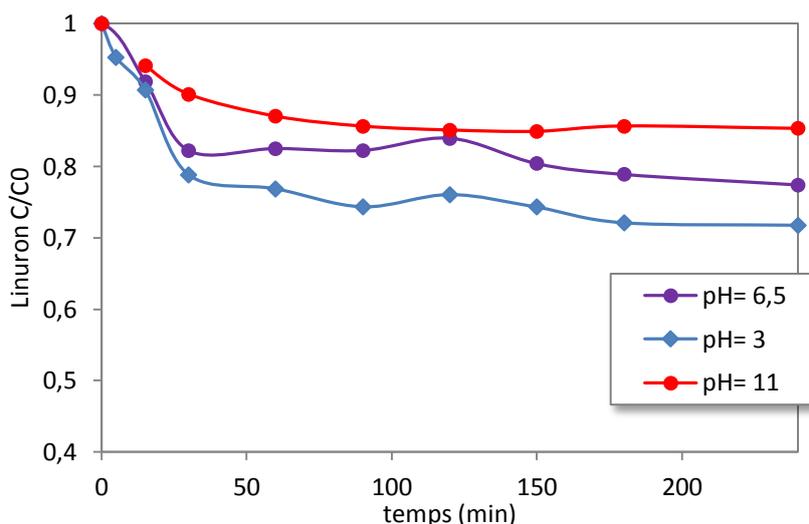


Fig. V.11 : Effet du pH du milieu sur la cinétique de dégradation du linuron (4×10^{-5} M) en présence de NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($0,4 \text{ g L}^{-1}$) à 365 nm.

Les résultats obtenus confirment la faible activité photocatalytique des NPs d'oxyde fer dans la dégradation du LN à 365 nm. La variation du pH du milieu n'a pas d'effet considérable sur l'efficacité du système. Le processus reste long aux différents pH de la solution. Le faible taux de dégradation peut être dû à la faible surface spécifique du catalyseur ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ainsi qu'aux répulsions particules– substrat, d'où le faible taux d'adsorption de l'herbicide à la surface de l'oxyde de fer, cette étape est cruciale pour l'action efficace du système photocatalytique. Et comme expliqué précédemment, l'oxyde de fer montre une faible absorption de la lumière dans

le domaine d'irradiation ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$). Ceci nous amène à procéder à une activation de ce système.

4.4. Activation du système α -Fe₂O₃/ UV

4.4.1. Ajout du peroxyde d'hydrogène

Inspiré par l'effet Like-Fenton dans les systèmes photocatalytiques précédents, nous avons vérifié l'effet du peroxyde d'hydrogène sur le comportement photocatalytique des NPs α -Fe₂O₃. En effet, il est difficile de prédire la réactivité d'un composé lors de la dégradation par photocatalyse d'un échantillon réel tel que les eaux contaminées par les pesticides.

L'oxydation d'un composé peut se produire par attaque du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ ou bien par les trous photogénérés. En général, il est accepté que les acides formiques et oxaliques sont dégradés directement par les h^+ [9] de même que l'acide dichloroacétique [10]. En revanche, des composés comme le phénol ou encore le catéchol [11], ainsi que des dérivés chlorés tels que le 2-chlorophénol [11] ou encore le 4-chlorophénol [9], [12] se dégradent après réaction avec les $\bullet\text{OH}$. Ainsi, il est difficile dans un tel effluent d'obtenir une bonne dégradation sans l'activation du système.

Sur la figure V.12 sont représentées les cinétiques de dégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) en présence de NPs α -Fe₂O₃ ($0,4 \text{ g L}^{-1}$) et de H₂O₂ (1 Mm) à pH acide (pH=3).

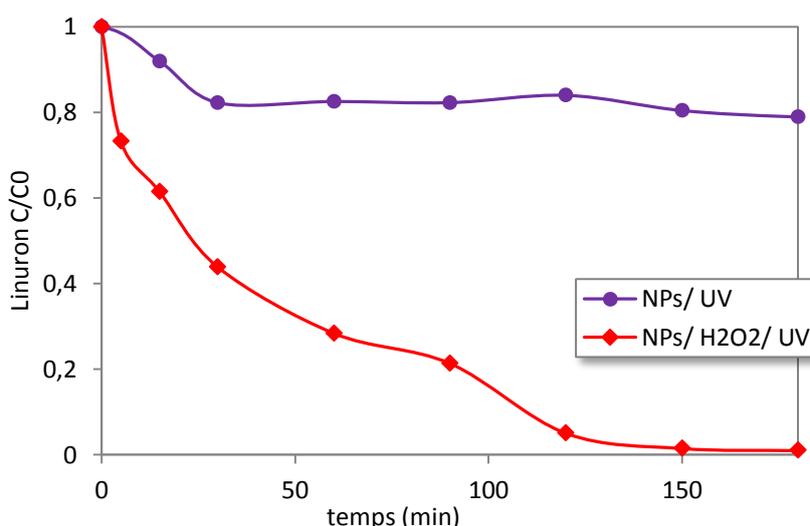


Fig. V.12 : Cinétique de dégradation du linuron ($4 \times 10^{-5} \text{ M}$) par le système NPs α -Fe₂O₃/H₂O₂/ UV. $[\text{NPs}] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ Mm}$.

La ligne la plus basse de la figure V.12 démontre que l'activité photocatalytique des NPs α -Fe₂O₃ en présence de H₂O₂ (1 mM) est supérieure à celle constatée avec les échantillons

précédents. L'efficacité de la photodégradation du LN a atteint 99 % après 3 heures d'irradiation en présence de H₂O₂, contre 21,09 % dans le système Fe₂O₃/UV seuls.

Ces résultats indiquent que le réactif de Fenton s'est effectivement formé par l'introduction de H₂O₂ dans le système. L'électron photogénéré réagit avec les ions Fe³⁺ pour donner du Fe²⁺ dans la solution, puis la réaction d'oxydoréduction entre Fe²⁺ et H₂O₂ se produit pour produire des radicaux hydroxyle, qui, ensemble avec des trous photogénérés facilitent la dégradation photocatalytique de l'herbicide.

5. COMPARAISON : NANOPARTICULES α -Fe₂O₃ / OXYDE DE FER NATUREL

Afin de comparer les rendements photocatalytiques des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées au laboratoire et l'oxyde de fer naturel, des essais utilisant 1 g L⁻¹ de catalyseur ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires, T°= 20°C et sous irradiation artificielle (365 nm) ou solaire. Les rendements de dégradation de l'herbicide à t= 60 minutes pour les différents procédés étudiés dans les échantillons de α -Fe₂O₃ ou OFN sont représentés graphiquement sur l'histogramme de la figure V.13.

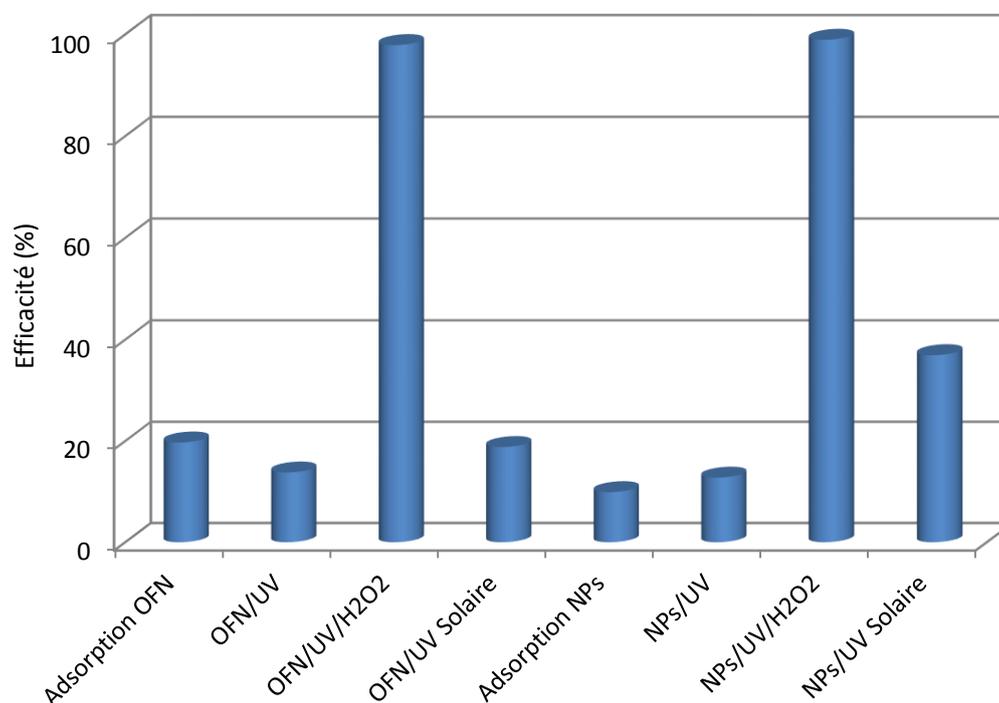


Fig. V. 13 : Comparaison des différents systèmes de dégradation photocatalytique du linuron ($4 \times 10^{-5} M$) en présence d'oxyde fer naturel et NPs de synthèse (1 g L⁻¹).

On peut clairement voir que tous les échantillons montrent des propriétés photocatalytiques sous lumière UV artificielle ou solaire dans la dégradation du LN avec des taux de disparition plus ou moins importants.

Il est généralement admis que le procédé catalytique est principalement lié à l'adsorption et la désorption des molécules organiques sur la surface du photocatalyseur. A l'obscurité, un faible taux d'adsorption du LN sur les catalyseurs est obtenu, 10 % et 20 % pour les NPs et l'OFN respectivement. Un phénomène de désorption est observé au cours de l'agitation dans le cas des NPs. La surface spécifique élevée de l'OFN comparée à celle des NPs peut fournir plusieurs sites de surface non saturés exposés aux réactifs dans le catalyseur afin de permettre le stockage de plusieurs molécules de réactif. Par conséquent, un taux d'adsorption amélioré de l'OFN était attendu.

Avec des valeurs de bande interdite de 2,25 et 2,2 eV respectivement, l'OFN et l'hématite sont capables d'absorber les UVA. Leur activité photocatalytique est réduite comparée à celle du TiO₂ et du ZnO [13]–[15], mais pour leur effet non toxique, ils ont été utilisés pour des applications photocatalytiques.

Des études menées par des chercheurs de notre équipe ont révélé que l'OFN avait une meilleure efficacité dans le procédé OFN/UV en présence d'autres polluants organiques. Par exemple dans le cas du 1-Naphtol [16], ou 99 % du polluant a été dégradé au bout de 180 min.. Ce composé a montré une bonne affinité avec le catalyseur.

Dans le domaine de la photocatalyse, la taille nanométrique a démontré sa supériorité en termes d'efficacité [3], [18–20]. Mais dans notre cas, l'oxyde de fer obtenu possède une faible surface spécifique et le procédé de synthèse utilisé devrait être amélioré.

CONCLUSION

Dans le cadre de la recherche de nouveaux catalyseurs dans le domaine des UVA, notre recherche s'est orientée vers les nanoparticules d'oxyde de fer. Dans ce domaine, la taille nanométrique a démontré sa supériorité en termes d'efficacité. En effet, l'emploi de ces derniers dans la photocatalyse sous rayonnement solaire augmenterait en raison de leur efficacité. Dans ce travail, nous avons réussi à synthétiser des NPs d'oxyde de fer alpha par la méthode sol-gel. Les variations de la méthode de synthèse, des constituants ainsi que la procédure de traitement permettront l'obtention des morphologies différentes de l'oxyde de fer alpha [18], [19], [21]. L'utilisation du procédé de Pechini dans la méthode Sol gel nous a permis d'obtenir des nanoparticules sphériques à 450 °C de 20 m².g⁻¹ de surface spécifique, ce procédé repose sur trois étapes : chélation et formation du complexe, polymérisation par polyestérification et finalement la combustion par un traitement thermique et formation de la phase alpha. Une phase cristalline à partir d'une résine polymérique à 380°C a été obtenue. L'étude de la photodégradation du LN à 365 nm est un processus très lent. L'efficacité des NPs d'oxyde de fer est de 20% sous rayonnement artificielle (365 nm), 32% sous irradiation solaire et 99% en présence de peroxyde d'hydrogène. Le faible pourcentage d'adsorption de l'herbicide à la surface de l'oxyde de fer a entravé l'action efficace du procédé sous irradiation.

Références bibliographique- Chapitre IV

- [1] G. Tian, H. Fu, L. Jing, B. Xin, and K. Pan, "Preparation and Characterization of Stable Biphasic TiO₂ Photocatalyst with High Crystallinity, Large Surface Area, and Enhanced Photoactivity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 8, pp. 3083–3089, Feb. 2008.
- [2] G.-Y. Zhang, Y. Feng, Y.-Y. Xu, D.-Z. Gao, and Y.-Q. Sun, "Controlled synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods and visible light photocatalytic property," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 3, pp. 625–630, Mar. 2012.
- [3] Q. Yin, R. Qiao, L. Zhu, Z. Li, M. Li, and W. Wu, " α -Fe₂O₃ decorated ZnO nanorod-assembled hollow microspheres: Synthesis and enhanced visible-light photocatalysis," *Mater. Lett.*, vol. 135, pp. 135–138, Nov. 2014.
- [4] C. Wang, H. Zhang, F. Li, and L. Zhu, "Degradation and Mineralization of Bisphenol A by Mesoporous Bi₂WO₆ under Simulated Solar Light Irradiation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 17, pp. 6843–6848, Sep. 2010.
- [5] H. Yan, J. Hou, Z. Fu, B. Yang, P. Yang, K. Liu, M. Wen, Y. Chen, S. Fu, and F. Li, "Growth and photocatalytic properties of one-dimensional ZnO nanostructures prepared by thermal evaporation," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 10, pp. 1954–1958, Oct. 2009.
- [6] S. V. Yanina and K. M. Rosso, "Linked Reactivity at Mineral-Water Interfaces Through Bulk Crystal Conduction," *Science*, vol. 320, no. 5873, pp. 218–222, Apr. 2008.
- [7] A. M. Jubb and H. C. Allen, "Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, Oct. 2010.
- [8] P. Kubelka, "New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, no. 5, p. 448, May 1948.
- [9] J. Krýsa, G. Waldner, H. Měšťánková, J. Jirkovský, and G. Grabner, "Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 64, no. 3–4, pp. 290–301, May 2006.
- [10] C. S. Zalazar, C. A. Martin, and A. E. Cassano, "Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 15, pp. 4311–4322, Aug. 2005.
- [11] A. M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral, and X. Doménech, "TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 359–373, Mar. 2001.

- [12] M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano, and O. M. Alfano, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 37–49, Jul. 2008.
- [13] R. Zouaghi, A. Zertal, B. David, and S. Guittouneau, "Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation," *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.*, vol. 20, no. 2, pp. 163–172, 2007.
- [14] J. Fenoll, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, N. Vela, and S. Navarro, "Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy," *Chemosphere*, vol. 91, no. 5, pp. 571–578, Apr. 2013.
- [15] J. Fenoll, P. Sabater, G. Navarro, G. Pérez-Lucas, and S. Navarro, "Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways," *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 370–379, Jan. 2013.
- [16] Mammeri Lamia, "Dégradation photocatalytique du 1-naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse," Université Frères Mentouri Constantine, Constantine, 2016.
- [17] Belaidi Sihem, "dégradation des Dimethylphenols (xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse," Université Frères Mentouri Constantine, Constantine, 2015.
- [18] W. Y. Teoh, J. A. Scott, and R. Amal, "Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 629–639, Mar. 2012.
- [19] X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, and S. Yang, "Controlled Growth of Large-Area, Uniform, Vertically Aligned Arrays of α -Fe₂O₃ Nanobelts and Nanowires," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 1, pp. 215–220, Jan. 2005.
- [20] M. Gotić, G. Dražić, and S. Musić, "Hydrothermal synthesis of α -Fe₂O₃ nanorings with the help of divalent metal cations, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺," *J. Mol. Struct.*, vol. 993, no. 1–3, pp. 167–176, May 2011.
- [21] A. A. Ayachi, H. Mechakra, M. M. Silvan, S. Boudjaadar, and S. Achour, "monodisperse α -Fe₂O₃ nanoplatelets: Synthesis and characterization," *Ceram. Int.*, Oct. 2014.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était l'étude de l'efficacité de différents Procédés d'Oxydation Avancée, en particulier ceux utilisant les oxydes de fer, en vue d'application à la dépollution des effluents aqueux provenant d'activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires. L'étude a porté sur l'oxydation d'un herbicide chlorophénylurée qui est le linuron en solution synthétique.

L'étude des systèmes photochimiques en milieu homogène (UV direct, H_2O_2 / UV et H_2O_2 / Fe^{2+} / UV) sur la dégradation de l'herbicide a montré que le processus de dégradation est relativement rapide à 254 nm et négligeable à 365 nm et sous rayonnement solaire. Les études cinétiques des différents systèmes ont montré que la vitesse de minéralisation, en particulier pour le procédé photo-Fenton, est fortement influencée par les paramètres expérimentaux, pH ou concentrations initiales en réactifs. Le linuron peut être photolysé à 254 nm mais l'irradiation à cette longueur d'onde ne peut pas être utilisée pour l'étude photochimique des réactions dans le cas des conditions environnementales. La photolyse assistée H_2O_2 / UV a montré une meilleure efficacité que la photolyse directe pour la dégradation du LN. La vitesse de dégradation du LN augmente avec la concentration de H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante de radicaux oxydants. Le rôle des espèces radicalaires a été mis en évidence dans les systèmes étudiés par l'ajout d'inhibiteurs de radicaux hydroxyle.

La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. L'adsorption du linuron à la surface de catalyseurs à base d'oxyde de fer naturel en suspension a donc été étudiée. Les résultats obtenus ont été discutés et permettent de prévoir certains comportements observés lors de la dégradation. Ces effets sont à mettre en relation avec le pH de l'effluent traité et le point de charge nul du catalyseur.

La dégradation du linuron par l'oxyde de fer naturel dans un réacteur de laboratoire, parfaitement agité, a ensuite été examinée. Le minerai a montré une activité photocatalytique dans la dégradation du linuron sous lumière UV artificielle ou solaire mais il est difficile dans un tel effluent d'obtenir une bonne dégradation. Par conséquent, nous avons procédé à l'activation du système OFN/UV par du peroxyde d'hydrogène et par des acides organiques donnant lieux à des systèmes de photo Like-Fenton hétérogènes. Plusieurs paramètres du procédé photocatalytique ont été étudiés pour optimiser l'efficacité du système en vue d'une utilisation industrielle.

Les systèmes activés ont permis de réduire efficacement la concentration de l'herbicide. L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace pour la dégradation du LN et aussi pour la dissolution du fer de l'oxyde de fer naturel. Les expériences en plein soleil démontrent que le traitement photocatalytique solaire est efficace pour la purification de l'eau contaminée par le LN. La présence des ions chlorures ou carbonates aura tendance à ralentir la dégradation du LN. La connaissance des cinétiques de minéralisation et de génération des intermédiaires réactionnels a permis de proposer l'hypothèse d'un mécanisme de dégradation, induit par la présence de l'OFN. Le mécanisme impliquerait principalement l'hydroxylation du cycle aromatique avec ou sans déchloration simultanée, la N-déméthylation du N-méthylurée-substitués et la N-déméthoxylation du N-méthoxy- N-méthylurée, qui se produisent par l'intermédiaire d'un groupement hydroxyméthyle et éventuellement des intermédiaires N-formyle.

Enfin, la conception et la mise en œuvre d'un nouveau catalyseur de taille nanométrique a été présentée. Le support à base d'oxyde de fer alpha (α Fe₂O₃) a été caractérisé en termes d'efficacité cinétique de dégradation du LN. L'activité photocatalytique du catalyseur a été quantifiée et comparée à celle de l'OFN en suspension en présence ou non de peroxyde d'hydrogène. Il en résulte une efficacité de dégradation assez proche de celle de l'OFN avec tout de même un avantage pour l'OFN. Quoiqu'il en soit, tous les catalyseurs ont montré une activité photocatalytique. Il apparaît que dans nos conditions expérimentales, l'utilisation du rayonnement solaire reste la solution la plus efficace pour dégrader et minéraliser le LN. L'absorption des photons par les molécules contenues dans l'effluent est susceptible de limiter l'activation du catalyseur par ce type de rayonnement. Cependant, la mise au point des conditions opératoires permettant la bonne utilisation de cette source d'irradiation pourrait constituer une piste d'amélioration du procédé.

Les résultats de cette étude ont apporté de nouvelles connaissances concernant la dégradation du linuron par les oxydes de fer, leur efficacité a été démontrée. C'est un résultat encourageant pour le développement de procédés photocatalytiques de traitement d'eau et d'effluents aqueux contaminés par des pesticides.

PERSPECTIVES

La photocatalyse dispose d'avantages non négligeables (oxydation non sélective, faible coût du catalyseur, facilité de mise en œuvre), de futures recherches pourront être consacrées exclusivement ;

- Au développement et à l'optimisation d'un procédé à échelle industrielle utilisant un ou plusieurs modules photocatalytiques. La validation en termes d'efficacité épuratoire et de coût énergétique sera indispensable pour en faire une alternative aux POA aujourd'hui couramment utilisées.
- A la mise en œuvre de nouveaux réacteurs fiables et efficaces qui permettrait le développement de leur application industrielle.
- Au dopage du matériau photocatalytique avec des cations de valence inférieure et/ou de rayons ioniques supérieurs à celui du Fe^{2+} , cette technique s'avère intéressante pour les applications photocatalytiques.
- A la mise en place de matériaux photocatalytiques supportés permettant la suppression de l'étape finale de filtration (nécessaire lors de l'utilisation d'un catalyseur en suspension).

Listes des communications scientifiques associées

ARTICLES SCIENTIFIQUES

1. **H. Mechakra**, T. Sehili, M. A. Kribeche, A. A. Ayachi, S. Rossignol, and 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”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 317, pp. 140–150, 2016. DOI : 10.1016/j.jphotochem.2015.11.019
2. M. A. Kribèche, **H. Mechakra**, T. Sehili, S. Brosillon, “Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide α -Fe₂O₃, influence of polycarboxylic acids”, *Environmental Technology*, vol. 37, pp. 172-182, 2015. DOI : 10.1080/09593330.2015.1065008
3. **H. Mechakra**, A.A. Ayachi, R. Zouaghi, T. Sehili, “Photodegradation of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1 methoxy,1-methylurea in presence of natural iron oxyde under UV irradiation”, *Sciences & Technologie A*; vol. 39, 2014, 99-105.
4. A.A. Ayachi, **H. Mechakra**, M. M. Silvan, S. Boudjaadar, And S. Achour, “monodisperse α -Fe₂O₃ nanoplatelets: Synthesis and characterization,” *Ceramic International*, Oct. 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.024

COMMUNICATIONS ORALES

1. H. MECHAKRA, T. SEHILI, « Mineralization pathway of the phenylurea herbicide linuron in water during application of the photo-Fenton like process », IX^{èmes} *Journées Internationales de Chimie*, 8-9 Novembre 2015, Constantine.
2. H. MECHAKRA, A. A. AYACHI, R. ZOUAGHI, T. SEHILI, « Photodégradation du 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy,1-methylurea en présence d'un oxyde de fer naturel sous irradiation UV » ; 2^{ème} *Congrès International de Photocatalyse et Environnement*, 7-8 mai 2014, Constantine.
3. H. MECHAKRA, B. NOZIERE, T. SEHILI, « Mécanismes et cinétiques de réactions entre ions inorganiques et composés organiques dans les aérosols atmosphériques », 2^{èmes} *Journées Nationales de Chimie*, Mars 2013, Annaba, Algérie.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

1. H. MECHAKRA, T. SEHILI, “Photodegradation of [3-(3,4- Dichlorophenyl)-1-methoxy,1-methylurea] by iron oxide- Oxalate system: Degradation mechanism”, *2nd ICIEM 2016, International Conference on Integrated Environmental Management for Sustainable Development, Sousse, Tunisia, Oct 27-30, 2016*
2. H. MECHAKRA, T. SEHILI, “Photodegradation kinetics of [3-(3,4- Dichlorophenyl)-1-methoxy,1-methylurea] by Natural Iron Oxide and Oxalate in aqueous solution”, *The 38th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry – ISEAC3, Lausanne, Switzerland, June 17-20, 2014*
3. H. MECHAKRA, S. BENDJABEUR, T. SEHILI, “Performance of Natural Iron Oxide for pesticide degradation through photo-Fenton-like processes”. ; *1st International Conference on Materials for Energy & Environmental Engineering, 23-25 Novembre 2014 – Alger.*
4. A. AYACHI, H. MECHAKRA, S. BOUDJAADAR, S. ACHOUR; Hydrothermal synthesis of monodisperse α -Fe₂O₃ nanosheets and their photocatalytic activity under solar light irradiation; *2^{ème} Congrès International de Photocatalyse et Environnement 7-8 mai 2014 , Constantine.*

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur l'élimination d'un herbicide, le linuron, en phase aqueuse par différents procédés de dégradation en particulier ceux utilisant les oxydes de fer, en vue d'application à la dépollution des effluents aqueux provenant des activités liées à l'élaboration et à l'utilisation de produits phytosanitaires. Les outils analytiques nécessaires pour le suivi des cinétiques de décomposition de minéralisation et l'identification des photoproduits de dégradation ont été mis en œuvre. L'ajout du peroxyde d'hydrogène et des acides carboxyliques améliore fortement la dégradation et la minéralisation du linuron car il y'a production de radicaux oxydants puissants. Par ailleurs, le rôle des espèces radicalaires a été mis en évidence dans les systèmes étudiés par l'ajout d'inhibiteurs de radicaux hydroxyle (l'isopropanol). Dans une première partie, la dégradation du linuron a été réalisée en milieu homogène, les constantes de vitesse de dégradation ont été déterminées pour les différents procédés (UV, H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺/UV). Dans une deuxième partie, les systèmes hétérogènes utilisant un oxyde de fer naturel (OFN) ont été étudiés et les principaux photoproduits ont été identifiés par UHPLC/MS et leurs cinétiques ont été tracées. La minéralisation a été suivie et les mécanismes de dégradation ont été proposés. Ces mécanismes impliqueraient principalement l'hydroxylation du cycle aromatique avec ou sans déchloration simultanée, la N-déméthylation du N-méthylurée-substitués et la N-déméthoxylation du N-méthoxy- N-méthylurée. Enfin, la dégradation du linuron par l'oxyde de fer naturel a été comparée avec le système photocatalytique mettant en œuvre un oxyde de fer de taille nanométrique (NPs) synthétisé au laboratoire. Il est apparu que la dégradation dans les systèmes OFN/H₂O₂/UV et NPs/H₂O₂/UV sont efficace en milieu acide tandis que le pH ne joue pas un rôle important dans le système OFN/UV et NPs/UV.

Mots clés

- Herbicide
- Linuron
- Oxyde de fer naturel
- hématite
- Procédé d'oxydation avancée
- Adsorption
- Photo Like Fenton
- Nanoparticules

Abstract

This doctoral work focused on the study of the elimination of an herbicide, the linuron, in aqueous phase, using various degradation processes especially iron oxides. The aim is to apply these methods for the depollution of aqueous effluents related to the fabrication and the use of pesticides. Analytical tools for the mineralization decomposition kinetics and the identification of by-products of degradation have been used. Hydrogen peroxide and carboxylic acids addition significantly improves the degradation and mineralization due to the production of strong oxidizing radicals. Moreover, the implication of radical species has been demonstrated in the studied systems as evidenced by the addition of radical inhibitor (isopropanol). In the first part, the degradation of linuron was carried out in a homogeneous medium. The speed degradation constants were determined for the different processes (UV, H₂O₂ / UV, H₂O₂ / Fe²⁺ / UV). In the second part, the heterogeneous systems using a natural iron oxide were studied. The main photoproducts were identified by UHPLC / MS and their kinetics were drawn. Mineralization has been followed and degradation mechanisms have been proposed. These mechanisms primarily involve (i) the hydroxylation of the aromatic ring with or without simultaneous dechlorination, (ii) the N-demethylation of N-methylurea and (iii) the N-demethoxylation of substituted-N-methoxyurea. Finally, linuron degradation by natural iron oxide (NIO) was compared with the photocatalytic system involving a lab-synthesized nanoscale iron oxide (NPs). It appeared that the degradation in NIO H₂O₂/ UV and NPs/ H₂O₂/ UV systems is effective in acid while the pH does not play an important role in NIO/ UV and NPs/ UV system.

Keywords

- Herbicide
- Linuron
- Natural Iron Oxide
- hematite
- Advanced oxidation process
- Adsorption
- Photo Like Fenton
- Nanoparticles

ملخص

هذه الأطروحة تركز على القضاء على مبيدات الأعشاب، اللينورون، في المحاليل المائية من خلال عمليات التدهور المختلفة وخاصة تلك التي تستخدم أكاسيد الحديد، بهدف تطبيقها لإزالة التلوث من مياه الصرف الناتجة عن الأنشطة المتعلقة بتطوير واستخدام المبيدات الحشرية. تم استخدام الأدوات التحليلية اللازمة لتتبع حركية التحلل وتحديد النتائج الثانوية. إضافة بيروكسيد الهيدروجين والاحماض الكربوكسيلية يحسن كثيرا من تفكك وتمعدن اللينورون، وهذا راجع الى الإنتاج القوي للأطراف المؤكسدة القوية $\cdot\text{OH}$. وعلاوة على ذلك، فقد ثبت دور الأنواع الجذرية في الأنظمة المدروسة عن طريق إضافة مثبطات شق الهيدروكسيل (الأيسوبروبانول).

في الجزء الأول، اجري تفكيك مبيد الحشائش اللينورون في وسط متجانس، تم تحديد ثوابت سرعة التفكيك للعمليات المختلفة (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). في الجزء الثاني، تمت دراسة الأنظمة غير المتجانسة باستخدام أكسيد الحديد الطبيعي و قد تم تحديد المنتجات الرئيسية بواسطة جهاز UHPLC / MS. قمنا بتتبع عملية التمدن ولقد تم اقتراح آليات تفكك المبيد. هذه الآليات تشمل أساسا اضافة الهيدروكسيل على السلسلة العطرية مع أو بدون إزالة الكلور في وقت واحد، نزع الميثيل من N-methylurée و نزع الميثوكسي من N-methoxyurée.

وأخيرا، تمت مقارنة تفكك مبيد الحشائش اللينورون بأكسيد الحديد الطبيعي مع نظام ضوئي باستعمال أكسيدات الحديد النانوية (NPs) التي تم تصنيعها في المختبر. ويبدو أن التدهور في النظم $\text{OFN} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ و $\text{NPs}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ فعالة في بيئة حامضية في حين أن الحموضة ليس لها تأثير هام على النظامين OFN/UV et NPs/UV .

كلمات البحث

- مبيدات الأعشاب
- اللينورون
- أكسيد الحديد الطبيعي
- الهيماتيت
- عملية الأكسدة المتقدمة
- الامتزاز
- عملية فنتون
- الجزيئات النانوية