

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

N° d'ordre :50/DS/2018 UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
Série :05/Ch/2018 FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

OPTION: *CHIMIE ANALYTIQUE PHYSIQUE*

**EFFICACITE PHOTOCATALYTIQUE DES OXYDES DE
FER (HEMATITE) ET DES ACIDES CARBOXYLIQUES
SUR LA DEGRADATION DE DERIVES PHENOLIQUES
CHLORES EN SOLUTION AQUEUSE**

M^{elle} REMACHE Wassila

Devant Le Jury:

Président	K. DJEBBAR	Pr.	Université Frères Mentouri-Constantine 1
Rapporteur	T. SEHILI	Pr.	Université Frères Mentouri-Constantine 1
Examineur	R. DELIMI	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	M. F. GHORAB	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur	S. HAZOURLI	Pr.	Université Badji Mokhtar-Annaba

Soutenue le 19Avril 2018

A mes chers parents

Remerciements

Du plus profond de mon âme, je remercie le bon Dieu pour sa grâce infaillible et toutes les bénédictions qu'il m'a offertes.

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été effectué dans le Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) de l'Université Frères Mentouri-Constantine 1 sous la direction du Professeur T. SEHILI.

Au terme de ce travail, je voudrais adresser une pensée à tous ceux qui, de quelque manière que ce soit, par un conseil, une idée, un coup de main ou tout simplement leur amitié, m'ont aidée à le réaliser.

Je dois d'intenses et sincères remerciements à mon Directeur de thèse le Professeur T. Sehili sans qui ce travail n'aurait jamais pu être réalisé. Les mots ne pourront jamais exprimer la profondeur de mon respect, mon estime et ma reconnaissance. Je tiens à lui dire qu'il a été et il sera toujours un exemple à suivre pour ses qualités humaines et professionnelles. Ce fût un privilège et un honneur de travailler avec lui.

Monsieur K. Djebbar, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, m'a fait l'honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur M. F. GHORAB, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Que Monsieur R. DELIMI, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

Il m'est particulièrement agréable d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur S. Hazourli, Professeur à l'université Badji Mokhtar-Annaba qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Je voudrais aussi remercier plus particulièrement Monsieur Moisés Canle Lopez Professeur à l'université A Coruña (Espagne) qui a également participé à la réalisation des analyses. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des membres de LSTE pour leur soutien logistique et moral ainsi que pour la très bonne ambiance que j'ai toujours trouvée au laboratoire. Je remercie plus particulièrement mes collègues devenues amies, avec lesquelles j'ai passé des journées extraordinaires et inoubliables Nassira, Lamia, Ibtissem, Sihem et Hadjira.

Merci également à Fouzia, Amel, Sara, Nassima, Hind, Imène, Nesrine, Bisma et Houda. Un merci tout particulier à mon amie Hasna pour avoir été un vrai soutien moral dans les moments difficiles.

Les mots me manquent pour remercier, à leur juste valeur mes chers parents Mohamed et Yasmina, mes frères et sœurs Seddik, Djamel, Dalila, Dounia et Ryma. Merci à eux pour leur soutien, leurs encouragements et leur compréhension. Je ne pourrais jamais les remercier suffisamment pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour mon beau frère Mohamed lamine, mes nièces Férial, Lina, Sofia et à mon neveu Karim.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique	
I.1. Les procédés d'oxydation avancée	5
I.2. Réaction photochimique	5
I.3. Les sources lumineuses	6
I.4. Le rayonnement UV et ses applications	7
I.5. Procédés photochimiques	8
I.5.1. La photolyse directe	8
I.5.2. La photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂)	8
I.5.3. La photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)	9
I.5.4. La photolyse UV-V de l'eau (H ₂ O/UV)	9
I.5.5. La photocatalyse hétérogène	9
I.5.6. La réaction de photo-Fenton	9
I.5.7. La sonophotocatalyse	10
I.6. Description et caractéristiques du radical hydroxyle HO [•]	10
I.7. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyle	11
I.8. Les radicaux peroxy ROO [•] et hydroperoxyde HO ₂ [•]	12
I.9. La chimie du fer en solution aqueuse	13
I.9.1. Présence du fer dans le compartiment aquatique	13
I.9.2. Transformations du fer dans le compartiment aquatique	15
I.9.3. Rôle du fer comme photo-inducteur	16
I.10. La photocatalyse des oxydes de fer	17
I.10.1. Les oxydes de fer	17
I.10.2. Application	18
I.10.3. Classification	18
I.10.4. Propriétés des oxyhydroxydes de fer	19
I.10.5. Synthèse des différents oxydes de fer	22
I.10.6. Dissolution des oxyhydroxydes de fer	24
I.10.7. Comparaison de l'efficacité des mécanismes de dissolution	25
I.10.8. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible	26
I.10.9. Réactivités photochimique des oxydes de fer	28
I.11. La photolyse des complexes organiques de Fe(III)	35

I.11.1. Les acides polycarboxyliques	35
I.11.2. Propriétés photochimiques des complexes Fe(III)-carboxylate	36
I.11.3. Procédé oxyde de fer – oxalate- UV	39
I.12. L'activation du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer	41
I.12.1. Système Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ en phase homogène	41
I.12.2. Photo-Fenton like en phase hétérogène	42
I.13. Traitement des chlorophénols par les procédés d'oxydation avancée	47
I.13.1. Généralités	47
I.13.2. Toxicité des chlorophenols	47
I.13.3. Propriétés physicochimiques des chlorophénols	48
I.13.4. Les effets sur la santé.....	49
I.13.5. Le comportement du 2,4-DCP	49
I.14. Résultats antérieurs relatifs à la photodégradation du 2,4-DCP.....	50
Références bibliographiques.....	54

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1. Produits chimiques et réactifs	65
II.2. Produits pour dosages chimiques.....	65
1- Mesure de la Demande chimique en oxygène (DCO).....	65
2- Dosage du Fe (II).....	65
3- Dosage du peroxyde d'hydrogène	65
4- Produits pour analyse.....	65
II.3. Préparation des solutions	65
II.3.1. Solutions pour dosage du Fe(II)	65
II.3.2. Solutions pour dosage du peroxyde d'hydrogène	66
II.3.3. Solutions pour la mesure de la DCO	66
II.4. Dispositifs d'irradiation	66
II.4.1. Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm	66
II.4.2. Irradiation polychromatique (300 nm < λ_{irr} < 450 nm)	67
II.4.3. Irradiation en lumière naturelle	68
II.5. Désoxygénation des solutions.....	69
II.6. Dégradation photocatalytique du 2,4-dichlorophénol.....	69
II.7. Démarche expérimentale	69
II.8. Méthodes d'analyse	70

II.8.1. Analyses par spectrophotométrie UV-Visible.....	70
II.8.2. Chromatographie liquide à haute performance CLHP.....	70
II.8.3. Analyses par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse	71
II.9. Méthodes de dosage.....	71
II.9.1. Dosage du Fe(II).....	71
II.9.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel	73
II.9.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO)	74

Chapitre III: Dégradation du 2,4-dichlorophénol photoinduite par l'oxyde de fer naturel

III.1. Caractérisation de l'oxyde de fer naturel.....	76
III.2. Comportement de l'oxyde de fer naturel (NIO) en solution aqueuse.....	78
III.2.1. A pH libre	78
III.2.2. En présence de l'acide inorganique (Dissolution par protonation).....	79
III.2.3. Dissolution par complexation (en présence des acides carboxyliques)	80
III.3- Etude photochimique du système 2,4-dichlorophénol– oxyde de fer naturel	84
III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques du 2,4-DCP	84
III.3.2. Propriétés spectroscopiques de 2,4-DCP	86
III.3.3. Influence du pH.....	87
III.3.4. Etude thermique du système 2,4-DCP – oxyde de fer naturel	88
III.3.5. Dégradation photocatalytique	89
III.3.6. Influence du pH.....	90
III.3.7. Effet de la température	92
III.3.8. Influence de la longueur d'onde	93
III.3.9. Etude analytique de la photodégradation du 2,4-DCP	95
III.3.10. Interprétation des spectres de masses	96
Références bibliographiques.....	102

Chapitre IV: Activation de NIO par les acides carboxyliques et le peroxyde d'hydrogène

IV.1. Dégradation du 2,4-DCP en présence de l'oxyde de fer naturel et des acides carboxyliques.....	104
IV.1.1. Sous irradiation artificielle.....	104
IV.1.2. Exposition en lumière solaire	107
IV.1.3. Effet de la concentration de l'acide oxalique.....	111
IV.1.4. Formation des ions ferreux Fe(II).....	113

IV.1.5. Formation du peroxyde d'hydrogène.....	114
IV.1.6. Effet de la variation du pH sur la dégradation du 2,4-DCP.....	115
IV.1.7. Effet de l'isopropanol	116
IV.1.8. Effet de la dose de l'oxyde de fer naturel	117
IV.1.9. Effet de la concentration du substrat.....	118
IV.1.10. Effet de la valeur initiale du pH.....	120
IV.1.11. Effet de l'oxygène.....	121
IV.1.12. Effet de la température.....	122
IV.1.13. Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène.....	123
IV.1.14. Influence de différents ions inorganiques	124
IV.1.15. Influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation	125
IV.1.16. Effet des carbonates	126
IV.1.17. Effet des métaux	127
IV.1.18. Effet des substances humiques	129
IV.1.19. Influence de la longueur d'onde	130
IV.1.20. Etude comparative de certains dérivés phénoliques chlorés.....	131
IV.1.21. Identification des sous-produits.....	132
IV.1.22. Etude de la minéralisation	138
IV.2- Dégradation du 2,4-DCP en présence de l'oxyde de fer naturel et le peroxyde d'hydrogène.....	
IV.2.1. Etude photochimique du système 2,4-DCP/NIO/H ₂ O ₂ à pH libre	141
IV.2.1.1. Etude thermique.....	141
IV.2.1.2. Etude cinétique	142
IV.2.1.3. Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène.....	143
IV.2.1.4. Effet du pH	143
IV.2.2. Etude photochimique du système 2,4-DCP/NIO/H ₂ O ₂ en milieu acide (pH=2)....	146
IV.2.2.1. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	146
IV.2.2.2. Effet de la concentration de NIO	147
IV.2.2.3. Effet d'isopropanol	149
IV.2.2.4. Effet de la concentration du 2,4-DCP	149
IV.2.2.5. Influence de la longueur d'onde	150
IV.2.2.6. Effet de la température.....	151
IV.2.2.7. Minéralisation	153
IV.2.2.8. Etude comparative de certains dérivés phénoliques chlorés.....	153

IV.2.2.9. Photodégradation du 2,4-DCP dans le système NIO/H ₂ O ₂ / lumière solaire	154
IV.2.2.10. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu hétérogène	155
Références bibliographiques.....	158
Conclusion Générale	161
Annexe.....	164

Liste des abréviations

POA	Procédés d'oxydation avancée
UV	Ultra-violet
UVA	A comme Age ou Allergie
UVB	B comme Bronzage ou Brulure
UVC	C comme cellule
2,4-DCP	2,4-dichlorolphénol
2-CP	2-chlorophénol
4-CP	4-chlorolphénol
pKa	Constante d'acidité
ns	nanoseconde
E°	Potentiel standard d'oxydo-réduction
ENH	Electrode Normal à Hydrogène
V	Volt
h ⁺	trou positif
e ⁻	électron
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
K	Constante de vitesse
K _{app}	Constante de vitesse apparente
K _{O₂}	Constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène
pK _a	Constante d'acidité
	Longueur d'onde
	coefficient d'extinction molaire
cm	centimètre
nm	nanomètre
min	minute
h	heure
M ⁻¹ .S ⁻¹	Litre / Mole seconde
T	Température

t	temps
t _{1/2}	temps de demi-vie
Eq	Equation
LC-MS	Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse
UHPLC/MS	Chromatographie Liquide à Ultra Haute Pression
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
BET	Brunauer-Emmet-Teller
EDX	Analyse au rayon X à Dispersion d'Energie
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
Ex	Exothermique
En	Endothermique
PZC	Point de Charge Zéro
IEP	Point isoélectrique
L	Ligand
LMCT	Transfert de charge du ligand vers le métal
NIO	Natural iron Oxide
DL ₅₀	Dose Létale
p.c	poid corporel
	Coefficient d'extinction molaire
C _o	Concentration initiale du substrat
C _t	Concentration du substrat en solution à l'instant t
m/z	Masse/charge
R ²	Facteur de corrélation
DCO	Demande chimique en oxygène
MeOH	Méthanol
I	Intensité lumineuse
Eq	Equation

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le rejet volontaire ou accidentel de composés chimiques dans l'environnement est une cause importante de pollution des eaux naturelles. En effet, le compartiment aquatique est le milieu récepteur final des composés organiques. Qu'ils soient émis dans l'atmosphère, évacués dans les eaux usées ou épandus sur les sols, la plupart des polluants finissent par rejoindre les milieux aquatiques.

La pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau lorsqu'elle est polluée par des bactéries ou par des substances toxiques persistantes [1]. Louis Pasteur avait coutume de dire que « nous buvons 90% de nos maladies ».

À titre d'exemple on peut citer le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP), ce composé est l'un des produits de dégradation du 2,4-dichlorophenoxy acide acétique qui est un polluant présent dans les eaux usées industrielles et de terres. Le 2,4-dichlorophénol est employé également dans la fabrication de pesticides, d'antimites et de produits désinfectants. Cependant, cette utilisation a également provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement. Il est très toxique, sa DL_{50} chez le rat égale à 47 mg/kg [2].

Dans le compartiment aquatique, les polluants toxiques se décomposent parfois par simple exposition à la lumière mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant éventuellement être plus nocifs que la molécule de départ. D'autres sont stables car ils n'absorbent que faiblement la lumière et par conséquent difficiles à se dégrader. Compte tenu de la toxicité de ces substances et de celle de leurs sous-produits, leur élimination des eaux naturelles est une réelle nécessité. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et récalcitrants tels que les pesticides d'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives.

La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces

technologies les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques hautement réactives (principalement les radicaux hydroxyle HO[•]) capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

La photocatalyse fait partie de ces POA. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un catalyseur solide irradié par des photons de lumière solaire ou ultra violette. Elle permet entre autre la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides ou les colorants. Les réactifs utilisés dans ce procédé sont coûteux, de même que les procédés physiques pour les produire (UV, ultrasons...). Pour pallier à cet inconvénient, des recherches récentes ont montré que les oxydes de fer fréquemment présents dans les eaux naturelles sont de bons candidats pour la photocatalyse [3-6]. Ces matériaux sont stables, gratuits, respectent l'environnement et présentent une bonne activité photocatalytique dans le visible (ils ont une bande interdite suffisamment petite égale à 2,1eV pour absorber une partie de la radiation solaire incidente [7]. Les radicaux vont se former grâce au pouvoir redox des oxydes de fer.

A l'instar de la photocatalyse, le procédé photo-Fenton en phase hétérogène à base des oxydes de fer et des acides polycarboxyliques, est un POA qui a déjà démontré sa capacité à traiter un grand nombre de polluants. Ce processus passe tout d'abord par la formation d'un complexe Fe(III)-carboxylate qui sous irradiation UV ou visible subit un mécanisme de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT). Le radical superoxyde (O₂^{•-}) formé au cours de la réaction peut à son tour réagir avec le fer ferreux pour produire le peroxyde d'hydrogène qui permet *via* la réaction de Fenton d'obtenir des radicaux [•]OH plus réactifs et plus puissants en terme d'oxydation [8].

Dans ce travail nous avons voulu éventuellement montrer la possibilité d'utiliser les oxydes de fer pour la dégradation en phase aqueuse de polluants récalcitrants sous irradiation artificielle et solaire. De ce fait nous avons choisi comme photocatalyseur un minerai naturel Algérien qui est composé essentiellement d'hématite dans la dégradation du 2,4-dichlorophénol. La photodégradation de ce polluant en solution par le système ZnO a été étudiée par T. Sehili et *coll.* depuis 1991. L'irradiation de ce composé à 365 nm conduit à la

formation de nombreux sous-produits, dont principalement des dimères et des produits d'hydroxylation [9].

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres:

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique relative aux oxydes de fer, à leur application en photocatalyse et aux différents paramètres influençant son rendement photocatalytique. Un deuxième volet résume les principaux travaux de la littérature sur le devenir dans l'environnement du polluant étudié.

Le second chapitre, est consacré aux conditions expérimentales et à la présentation des méthodes mises en œuvre dans le cadre de ce travail pour l'élaboration et la caractérisation de l'oxyde de fer.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux et comporte deux parties. La première partie est consacrée à la caractérisation de l'oxyde de fer et son comportement en solution aqueuse et d'étudier son effet catalytique sur la dégradation du 2,4-DCP. Dans la deuxième partie, nous verrons également que la dégradation du 2,4-DCP en présence de ce photocatalyseur est influencée par de nombreux facteurs tels que: le pH, la concentration en catalyseur, la température et la longueur d'onde. Les sous-produits issus de la dégradation du 2,4-DCP dans le système minéral/lumière solaire ont été identifiés la Chromatographie en phase Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (HPLC/MS).

Le quatrième chapitre, porte sur l'activation de cet oxyde de fer par la présence des acides carboxyliques tels que l'acide oxalique, tartrique, citrique et également par la présence du peroxyde d'hydrogène dans le but de dégrader le 2,4-DCP. Ce polluant va subir un certain nombre de transformations qui vont conduire à la formation de nouvelles molécules pouvant éventuellement être plus nocives que la molécule mère. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'aspect analytique en identifiant, par la Chromatographie Liquide à Ultra Haute Pression couplée à la Spectrométrie de Masse (UPLC/MS), les produits intermédiaires formés. Le mécanisme de la phototransformation a été également proposé.

Références bibliographiques

- [1] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*, 2ème Ed, Montréal (1997) 1-10.
- [2] National Technical Information Service (1968b) OTS0534822.
- [3] Q. Lan, F. Li, C. Liu, X.Z. Li, Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol with maghemite and oxalate under UV illumination, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7918-7923.
- [4] L. Mammeri, T. Sehili, S. Belaidi, K. Djebbar, Heterogeneous photodegradation of 1-naphthol with natural iron oxide in water: influence of oxalic acid, *Desalination Water Treat.* 54 (2015) 2324-2333.
- [5] M.E.A. Kribéche, H. Mechakra, T. Sehili, S. Brosillon, Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, influence of polycarboxylic acids, *Environ. Technol.* 37 (2016) 172-182.
- [6] H. Boucheloukh, W. Remache, F. Parrino, T. Sehili and H. Mechakra, The effect of natural iron oxide and oxalic acid on the photocatalytic degradation of isoproturon: a kinetics and analytical study, *Photochemical & Photobiological Sciences.* 16(2017)759-765.
- [7] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2418-2424.
- [8] J.K. Leland, A.J. Bard, Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5076-5083.
- [9] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, Photocatalysed transformation of chloroaromatic derivatives on zinc oxide IV: 2,4-Dichlorophenol, *Chemosphere.* 22 (1991) 1053-1062.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) impliquent la formation «in situ» de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyle HO[•] en particulier), en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau [1]. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyle sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyle avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10⁶ et 10⁹ mol.L⁻¹.s⁻¹ [2]. L'oxydation des polluants les transforme de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et composés minéraux, ou au moins conduit à des produits intermédiaires le plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques). Ces nouvelles technologies, qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiées de «traitements du 21^{ème} siècle» [3]. Par ailleurs, il est très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant un taux limité de matière organique (< 5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse [4].

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyle: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le tableau I.1 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I.1: Différents procédés d'oxydation avancée.

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Sonochimie	Photo-Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H ₂ O)

I.2. Réaction photochimique

La réaction photochimique a lieu à la suite de l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Ceci conduit à la création d'un état excité de la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques. Le domaine de

longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible).

I.3. Les sources lumineuses

Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

- la lumière solaire (naturelle).
- la lumière créée par des lampes (artificielles).

I.3.1. Le spectre solaire

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou «couleurs». La lumière solaire peut être considérée comme une onde électromagnétique polychromatique de différentes longueurs d'onde variant de 295 nm en été et 300 nm en hiver à plus de 800 nm [5].

Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

$$E = h\nu = \frac{h \cdot C}{\lambda}$$

Avec E = énergie (J); h = constante de Planck = $6,6256 \times 10^{-34}$ J.s; C = vitesse d'un photon ($2,99 \times 10^8$ m.s⁻¹); λ = longueur d'onde (nm) ; ν = fréquence (s⁻¹)

L'énergie des photons diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Dans l'intervalle 200-800 nm, L'énergie passe de 598 KJ.Einstein⁻¹ (à 200 nm) à 149,6 KJ.Einstein⁻¹ (à 800 nm).

A 253,7 nm, raie principale de Hg représentative des lampes basse pression, l'énergie est égale à 471,9 kJ.Einstein⁻¹. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types des liaisons chimiques, notamment dans la lumière UV.

I.3.2. La lumière artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent la génération de radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation :

- ❖ Les lampes à vapeur de mercure haute pression dont le spectre d'émission présente un maximum à 365 nm. La double enveloppe centrale qui maintient la lampe, ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures à 290 nm [6].

- ❖ les lampes à incandescence composée d'un filament d'alliage de tungstène qui est à l'intérieur d'une ampoule de verre, contenant un gaz chimiquement inerte sous une basse pression (azote, argon, krypton) [6].
- ❖ Les lampes fluorescentes : un tube fluorescent est constitué d'un cylindre de verre dans lequel est introduite, après avoir dégazé, une petite quantité de gaz (néon, krypton, vapeur de mercure). La tension électrique appliquée entre les électrodes augmente la vitesse des atomes de vapeur et en se heurtant les uns aux autres à grande vitesse, ils multiplient la création d'ions, pendant laquelle ils perdent une partie de leur énergie émise sous forme de lumière. Dans les tubes au néon, cette lumière est utilisée directement pour l'éclairage [6].

En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes [7,8] sont fréquemment utilisées pour différentes raisons : en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

I.4. Le rayonnement UV et ses applications

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (peroxyde d'hydrogène et ozone), ou avec des catalyseurs principalement (le dioxyde de titane) ou les deux (réactif de Photo-Fenton).

Le rayonnement ultraviolet (UV) concerne la partie du spectre solaire dont la gamme de longueurs d'onde n'est représentative que 8,3 % de l'irradiance totale solaire, alors que la partie visible représente 38,9 % et les infrarouges (IR) 52,8 %.

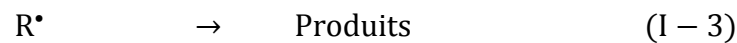
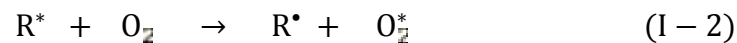
Les UV peuvent être divisés en 4 parties présentant différentes caractéristiques :

- ❖ les UV du vide (UV-V) ont des longueurs d'onde comprises entre 10 et 100 nm.
- ❖ Les UVC ont des longueurs d'onde comprises entre 100 et 290 nm.
- ❖ Les UVB ont des longueurs d'onde comprises entre 290 et 320 nm. Ils représentent environ 1,5 % du rayonnement solaire total [9].
- ❖ Les UVA ont des longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, ils représentent environ 6,3 % du rayonnement solaire total et plus de 90 % des UV terrestres [9]. Ce sont les moins énergétiques parmi le rayonnement UV.

I.5. Procédés photochimiques

I.5.1. La photolyse directe

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la solution à traiter par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde correspondante au spectre UV-visible des contaminants à dégrader. Les réactions (I-1 à I-6) sont initiées par l'absorption de lumière par le substrat (R) à dégrader. Les molécules absorbant l'énergie lumineuse sont soit excitées (R*) (réaction I-1), soit dissociées (réaction I-4). En présence de dioxygène, la molécule excitée va produire un radical R• (réaction I-2) ou RO₂• (réaction I-5), selon sa nature. Ce sont ces espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photoproduits (réactions I-3 et I-6). Par la suite, les photoproduits peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation. Le mécanisme induit dépendant du type de substrat étudié [10].

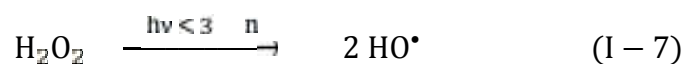


Les vitesses de photo oxydation de composés organiques dépendent de l'absorption du milieu, du rendement du procédé, de la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en oxygène dissous.

Les lampes les plus couramment utilisées pour la génération de radiations UV sont les lampes à vapeur de mercure haute et moyenne (émission entre 254 et 400 nm) ou basse (émission à 253,7 nm) pression. La photolyse UV est utilisée pour dégrader des composés aromatiques chlorés, des phénols, des aliphatiques halogénés, des effluents issus des industries pétrolières, de la fabrication d'acier et d'autres déchets toxiques présents dans l'eau.

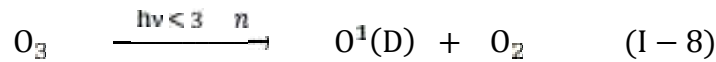
I.5.2. La photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂)

L'absorption de photons à $\lambda < 360$ nm induit la photolyse de H₂O₂ qui se décompose pour former des radicaux hydroxyle (Eq. I-7). L'avantage du procédé est que H₂O₂ est soluble dans l'eau en toute proportion. Il est extrêmement instable à fortes concentrations. La production des radicaux hydroxyle est affectée par les conditions du milieu tels que la température, le pH, la concentration en H₂O₂.



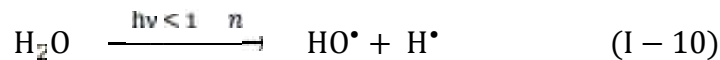
I.5.3. La photolyse de l’ozone (O₃/UV)

L’ozone absorbe les longueurs d’onde inférieures à 300 nm (Eq. I-8). Sa photolyse en solution aqueuse génère H₂O₂ (Eq. I-9), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyle lesquels sont moins sélectifs que O₃. Ainsi l’irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO•. L’efficacité de ce procédé dépend de la quantité d’ozone utilisée et des longueurs d’onde d’irradiation appliquées [11] et reste coûteux.



I.5.4. La photolyse UV-V de l’eau (H₂O/UV)

H₂O absorbe la lumière à $\lambda < 190 \text{ nm}$. L’air absorbant les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres pour travailler dans cette région du spectre optique, « l’ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l’on donne à la plage de longueurs d’ondes [12,13] utilisée pour la photolyse de l’eau (Eq. I-10).

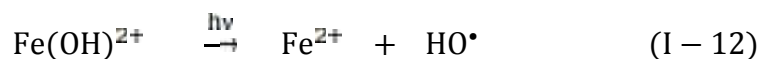
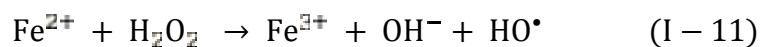


I.5.5. La photocatalyse hétérogène

Cette technique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur appelé photocatalyseur. Ce matériau subit une excitation par rayonnement qui permet à un électron de la bande de valence d’être éjecté dans la bande de conduction créant un site d’oxydation (un trou h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻) [14].

I.5.6. La réaction de photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d’irradiation naturelle ou artificielle. La réaction de Fenton est basée sur la production des radicaux hydroxyle à partir de la décomposition du peroxyde d’hydrogène catalysée par les ions ferreux (Eq. I-11). L’irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe²⁺) par photoréduction des ions ferriques (Fe³⁺) sans consommer de peroxyde d’hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle (Eq. I-12). [15].



Ce n'est qu'au début des années 1990, que le procédé photo-Fenton a été introduit comme technologie de traitement des eaux usées, où il a été appliqué avec succès pour traiter une large variété de contaminants, y compris, les colorants, les pesticides, les bactéries, les polluants pharmaceutiques [16-19]. Ormad et *coll.* [20] ont comparé la dégradation d'une solution de 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) par les procédés de Fenton et photo-Fenton. La réaction de photo-Fenton est fortement améliorée : une minéralisation de 78% a été atteinte en présence de 10 mM de H₂O₂ et 10 mg/L de Fe²⁺

I.5.7. La sonophotocatalyse

La sonophotocatalyse est un exemple de POA qui implique la combinaison de la sonochimie et la photocatalyse. Dans ce cas, l'association de ces deux procédés permet l'accélération de la formation des radicaux hydroxyle [21].

I.6. Description et caractéristiques du radical hydroxyle HO[•]

Le radical hydroxyle HO[•] est formé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyle sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [22]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquence, c'est un oxydant très peu sélectif [2], il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V/ENH en solution acide (tableau I-2). Le temps de demi-vie des radicaux HO[•] est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [23].

En milieu alcalin fort, les radicaux HO[•] existent sous leur forme basique conjuguée, le radical anion oxygène O^{•-} (pKa = 11,9) réagissant plus lentement par attaque nucléophile [24]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile.

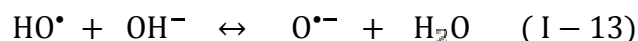


Tableau I.2: Potentiel d'oxydation E^0 (V) des espèces oxydantes [25]

Espèce oxydante	Formule chimique	E^0 (V)
Fluor	F	3,06
Radical hydroxyle	HO [•]	2,80
Oxygène atomique	O	2,42
Ozone	O ₃	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	1,78
Radical hydroperoxyde	HO ₂ [•]	1,70
Permanganate	MnO ₄ ⁻	1,68
Dioxyde de chlore	ClO ₂	1,57
Acide hypochloreux	HOCl	1,45
Chlore	Cl	1,36
Brome	Br	1,09
Iode	I	0,54

D'après les valeurs rapportées dans la littérature, la constante de réaction (k) est en moyenne 10^2 fois plus faible pour les composés saturés dérivés du méthane que pour les composés aromatiques pour lesquelles les radicaux hydroxyle ont plus d'affinité. Les radicaux hydroxyle réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activants (-OH, -CH₃) que sur ceux substitués par des groupements désactivant (-NO₂, -COOH).

I.7. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyle

Les réactions du radical [•]OH avec les composés organiques se font selon l'un des mécanismes suivants et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés [24,26].

- ❖ **Abstraction d'hydrogène** : c'est la formation d'un radical organique et d'une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées



- ❖ **Addition électrophile** : les radicaux hydroxyle attaquent les régions de forte densité électroniques et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques (alcènes et alkyles) en formant des radicaux libres



- ❖ **Transfert d'électron**: ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Donc il y'a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou de radical libre.



X: halogène; RH: composé hydrocarboné; R[•] radical carbo- centré

- ❖ **Interaction radicalaire**: le radical hydroxyle réagit avec un autre radical par combinaison afin de former un produit stable.



Dans le cas des anions organiques comme les carboxylates, cette réaction conduit à la formation du radical RCOO[•] qui subit une décarboxylation (Eq. I-18).

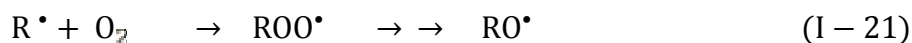
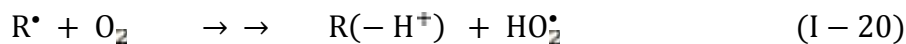


I.8. Les radicaux peroxy ROO[•] et hydroperoxy HO₂[•]

Les radicaux carbo-centrés R[•] libérés lors des premières étapes de l'oxydation par le radical hydroxyle, réagissent ensuite rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissous.

Les radicaux hydroperoxy HO₂[•], peroxy ROO[•] et oxyle RO[•] sont ainsi formés, amorçant une séquence de réaction d'oxydation en chaîne. La minéralisation complète du polluant en

dioxyde du carbone, eau et acides inorganiques si le composé organique contient des hétéroatomes est ainsi possible.



Les radicaux peroxyde ROO^{\bullet} ne sont pas très réactifs vis-à-vis des autres composés organiques. Cependant, leurs décompositions contribuent à la dégradation oxydative des contaminants en permettant la formation de $O^{\bullet-}$ ou HO_2^{\bullet} .

La décomposition de ROO^{\bullet} est notamment favorisée en présence d'un groupement amine ou hydroxyle ou encore lorsque l'aromatisation est possible [26,27]. Ils peuvent aussi se recombiner en tetroxydes qui se décomposent eux-mêmes en alcool, cétones, aldéhyde, O_2 et H_2O_2 . En comparaison avec $\bullet OH$, ils sont beaucoup moins réactifs en ce qui concerne l'arrachement d'hydrogène ou encore l'addition des doubles liaisons.

I.9. La chimie du fer en solution aqueuse

I.9.1. Présence du fer dans le compartiment aquatique

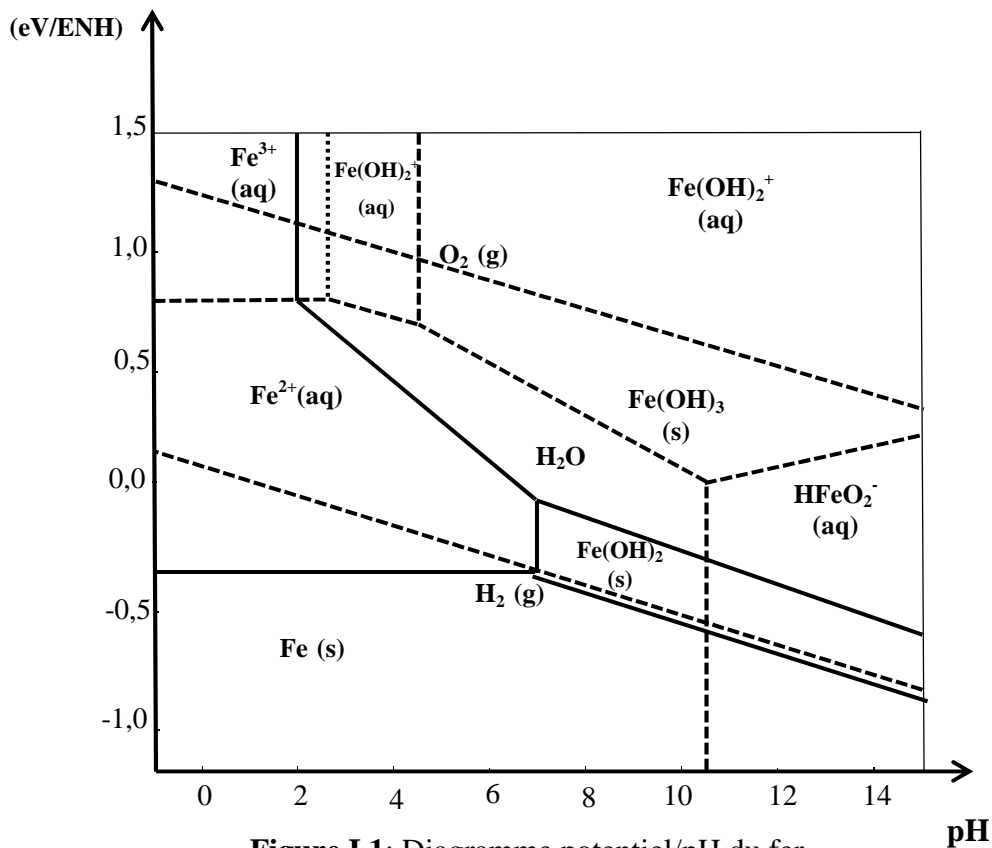
Le fer est le métal de transition le plus abondant dans l'environnement, sa structure électronique est $_{18}[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Il possède deux degrés d'oxydation stables, + II et + III. En raison de sa configuration électronique, le Fe(III) ($_{18}[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$) est plus stable que le Fe (II) ($_{18}[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$).

Le fer constitue 5% de la croûte terrestre, il est présent dans beaucoup de roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexes solubles ou bien suspensions d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages). Il est important à la vie pour de nombreuses espèces, et joue un rôle important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes [28].

La concentration en fer dans les eaux naturelles peut varier de 0,2 nM à 400 μM . Le fer s'y trouve sous différentes spéciations et il peut être sous forme solide ou en solution (sels ou complexes). Sous forme solide, le fer est le plus souvent dans sa valence 3. Il se lie à des atomes d'oxygène pour former des oxydes ou des hydroxydes. Les plus communs sont l'hématite ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), un oxyde rouge présent en abondance dans la nature du fait de sa grande stabilité thermodynamique, la goethite ($-\text{FeOOH}$) qui se présente sous forme de cristaux

brun-noir dans la nature et la magnétite ($\text{-Fe}_2\text{O}_3$), un oxyde formé de cristaux gris foncé qui est un intermédiaire lors de la thermolyse de la lépidocrocite (-FeOOH). Ces oxydes et hydroxydes sont présents dans le compartiment aquatique naturel, soit dans les sédiments soit en suspension. Ils ne constituent évidemment pas les seules espèces présentes dans ces eaux naturelles. Les carboxylates, phénolates, anions inorganiques (chlorures) s'avèrent être de forts ligands du fer et de ce fait, peuvent engendrer la dissolution des oxydes et des hydroxydes.

Globalement, dans l'atmosphère (nuage, brouillard, pluie), le fer est très souvent majoritairement sous forme de Fe(II). Par contre le fer dans les milieux naturels (lacs, rivières..) est majoritairement sous forme de Fe(III) plutôt que de Fe(II). La faculté du Fe(II) de s'oxyder et du Fe(III) de se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la chimie et la biologie de l'eau. Le fer présent dans le compartiment aquatique peut également exister sous forme soluble, il forme des complexes aqueux instables comme le $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$. Les conditions environnementales (notamment le pH, la concentration en fer) expliquent pourquoi nous retrouvons majoritairement du Fe(III) dans les milieux naturels. Pour le comprendre, il suffit de se reporter au diagramme de la figure I.1.



I.9.2. Transformations du fer dans le compartiment aquatique

Le fer est employé intensivement dans le traitement des eaux et plus particulièrement des eaux usées. Il est utilisé à la fois comme coagulant, adsorbant et catalyseur redox dans le traitement des eaux depuis plusieurs années. Ces applications très répandues ne posent pas de problèmes particuliers, il est cependant recommandé de ne pas dépasser 5 ppm pour ne pas perturber les écosystèmes. Par contre, la difficulté liée à ces applications provient de la chimie aqueuse du fer qui est très complexe et de son interaction avec d'autres espèces. Une partie de la complexité de la chimie aqueuse du fer est schématisée dans la figure I.2 dans laquelle les transformations les plus importantes du fer en solution sont représentées. Le fer peut exister en solution très majoritairement sous forme de fer ferreux et fer ferrique. Cependant, il y a également des évidences pour l'existence d'autres états de valence comme le fer(IV) (ferryl) [29] et le fer(VI) (ferrate) [30].

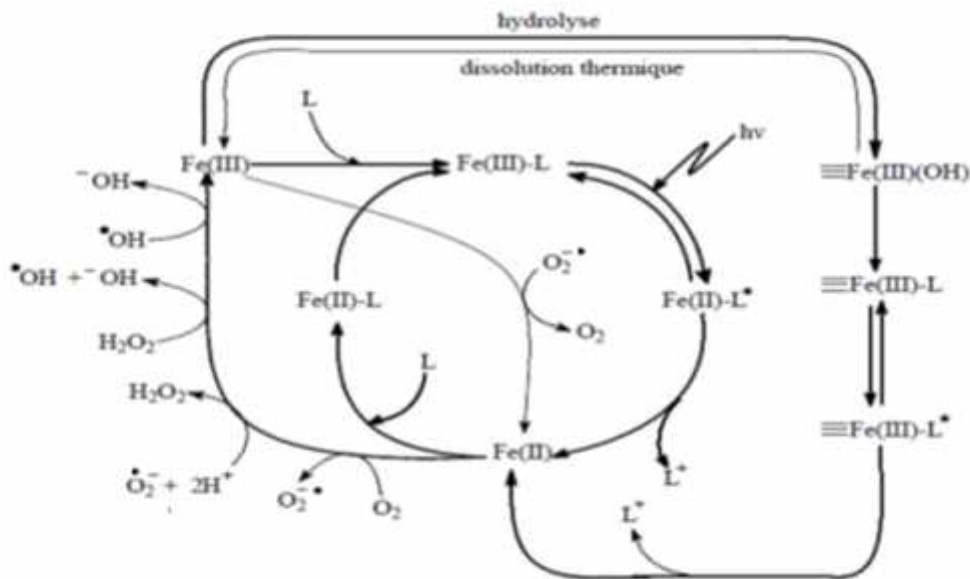
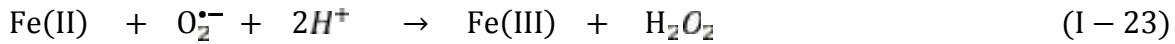


Figure I.2: Schéma des différentes transformations de Fe(III) et Fe(II) qui peuvent se produire en solution aqueuse: Fe(II)-L et Fe(III)-L représentent le fer ferreux et ferrique complexés par un ligand L, Fe(III)(OH) et Fe(III)-L représentent les espèces attachées à la surface d'oxyhydroxydes de fer et Fe(II) et Fe(III) représentent les ions ferreux et ferriques aqueux.

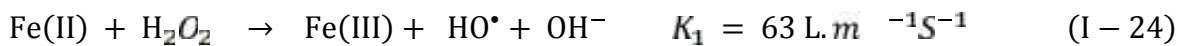
En présence d'oxygène, le Fe(II) s'oxyde en Fe(III) à un taux qui est fortement dépendant du pH. L'augmentation de la vitesse d'oxydation du Fe(II) avec le pH a été attribuée à une plus grande réactivité de l'oxygène vis-à-vis des formes $\text{Fe}(\text{OH})^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qu'avec l'espèce Fe^{2+} .



Lors de cette oxydation est produit le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, une espèce peu réactive mais qui, en présence du fer ferreux Fe(II) et de protons génère du peroxyde d'hydrogène H_2O_2



Le peroxyde d'hydrogène est ensuite impliqué dans une réaction découverte par Fenton à la fin du XIX^{ème} siècle et qui porte son nom, conduisant à la formation de radicaux OH^\bullet :



Les radicaux OH^\bullet sont des espèces très réactives qui peuvent oxyder le Fe(II) en Fe(III) :



Le Fe(III) produit peut former un hydroxyde si le pH le permet et ainsi précipiter.



Le Fe(III) peut également, comme le montre la figure I.2, réagir avec de la matière organique et former un complexe Fe(III)-L ou être réduit par des mécanismes de photooxydo-réduction à partir du complexe Fe(III)-L ou par réduction avec le radical superoxyde.

I.9.3. Rôle du fer comme photo-inducteur

Parmi les différents traitements qui existent pour éliminer les composés organiques qui n'absorbent pas ou peu la lumière solaire, les réactions en solution aqueuse faisant intervenir les radicaux se sont avérées prometteuses. Ainsi, dans les années 90 se sont développés les procédés d'oxydation avancée qui sont basés sur la production des radicaux hydroxyle.

En présence de fer, les radicaux hydroxyle peuvent être formés de trois manières différentes.

Par photoexcitation, le Fe(III) peut produire ces radicaux soit seul, soit en présence de H_2O_2 (avec ou sans lumière: processus Fenton et photo-Fenton). Troisième possibilité, en milieu aqueux et sous irradiation UV, les complexes de Fe(III) de petits poids moléculaires subissent une réduction en Fe(II) accompagnée d'une production du radical hydroxyle, le Fe(II) peut être de nouveau réoxydé en Fe(III) en présence d'oxydants tels que l'oxygène dissous (figure I.3)

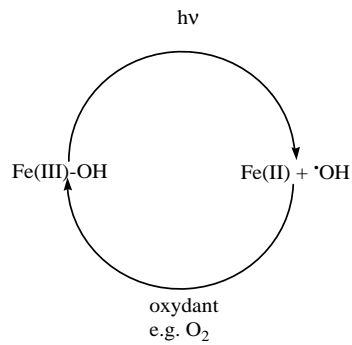


Figure I.3: Cycle photocatalytique du Fe(III) en solution aqueuse

I.10. La photocatalyse des oxydes de fer

I.10.1. Les oxydes de fer

Le fer en phase solide (majoritairement du Fe(III)) est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes et des oxydes de fer amorphes qui jouent un rôle très important dans le cycle naturel du fer pour les systèmes biologiques. Il existe de nombreux oxyhydroxydes de fer et les plus courants sont l'hématite ($-Fe_2O_3$), la maghémite ($-Fe_2O_3$), la goethite ($-FeOOH$) et la lépidocrocite ($-FeOOH$).

Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs, et océans ou bien en particules fines dans les aérosols, les nuages et le brouillard [31,32].

Les composés ferriques les plus communément rencontrés dans les systèmes environnementaux sont [33] :

- la goethite ($-FeOOH$), qui est la forme hydroxyde la plus stable thermodynamiquement à température ambiante,
- la ferrhydrite ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) qui est un oxyde de fer amorphe très répandu dans les environnements de surface
- l'hématite ($-Fe_2O_3$) qui est une forme cristalline très répandue dans les sols et les roches et est extrêmement stable d'un point de vue thermodynamique.

La famille des hydroxydes de fer est caractérisée par la variété des interconversions possibles entre les différentes phases (e.g: la Goethite, Ferrhydrite, Hématite, Lépidocrocite, Magnétite...). Dans des conditions appropriées, chaque hydroxyde de fer peut se transformer au moins en deux autres. En présence d'oxygène, la goethite ($-FeOOH$) et l'hématite ($-Fe_2O_3$) sont thermodynamiquement les composés les plus stables et sont par conséquent les produits finaux de plusieurs transformations. Cependant, d'autres hydroxydes de fer, tels que

la ferrihydrite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_6$), sont considérés comme instables. Ils sont identifiés au début des cycles de transformation, puis ils se transforment en hydroxydes de fer stables via des réactions de transformation chimique et/ou structurale. Ces réactions hétérogènes sont classées à la fois selon la nature de la transformation chimique et selon des considérations structurales. Les transformations de l'hydroxyde de fer sans changement de composition chimique sont qualifiées d'isochimiques. Généralement, les transformations qui s'accompagnent de modifications de composition sont les déshydratations, déshydroxylation et oxydations/réductions. Du point de vue structural, certaines transformations sont topotactiques (elles se produisent par réorganisation au sein des cristaux), les autres relèvent de la reconstruction. Par exemple, des réactions de solubilisation/précipitation transforment la ferrihydrite en goethite. Cependant, l'hématite est le résultat de la transformation topotactique de la ferrihydrite [34].

I.10.2. Application

Les oxydes de fer tiennent une place importante dans l'environnement en raison de leur abondance et leur capacité à limiter la migration des polluants dans de nombreux écosystèmes ainsi qu'à réguler la distribution des nutriments aux plantes (phosphore, nitrates, sélénium) [35]. Ce sont des matériaux extrêmement importants pour de nombreuses industries, du fait de leur non-toxicité et de leur bas coût de production: pigments inorganiques naturels (utilisés dès la préhistoire, ocre rouge...); minerais pour la sidérurgie ; matériaux de base pour la constitution d'aimants permanents.

Les pigments contenant de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits et comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques, le caoutchouc...etc.

I.10.3. Classification

Il existe plusieurs façons de classer ces composés, selon le nombre d'oxydation du fer (fer divalent, trivalent ou mixte divalent-trivalent), selon la formule chimique (oxyde, hydroxyde ou oxyhydroxyde et enfin selon la nature bidimensionnelle ou tridimensionnelle de la structure cristalline.

On énumère quinze oxydes et oxyhydroxydes de fer connus [36]. Tous se composent d'atomes fer, oxygène et/ou hydroxyle. Ils diffèrent en composition, dans la valence de fer et surtout dans la structure du cristal. Les plus importants sont résumés dans le tableau I-5:

Tableau I-5: Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer les plus importants [36].

Oxydes		Oxyhydroxydes	
$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihydrite	-FeOOH	Goethite
$-\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematite	-FeOOH	Akaganeite
$-\text{Fe}_2\text{O}_3$	Maghemite	-FeOOH	Lepidocrocite
Fe_3O_4	Magnetite	-FeOOH	Ferroxhyte

A l'exception du ferrihydrite et du ferroxhyte, ces composés peuvent être obtenus sous des formes bien cristallisées. Généralement, dans la nature, les oxydes de fer sont représentés par une variété de minerais qui s'étendent des cristallins aux amorphes. Des exemples des premiers incluent l'hématite et la goethite, et les derniers incluent la ferrihydrite, la shwertmanite, le ferroxhyte, et "la rouille verte" [37].

I.10.4. Propriétés des oxyhydroxydes de fer

Le tableau I-6, résume les propriétés des principaux oxydes et oxyhydroxydes de fer.

(Ex: Exothermique; En: Endothermique).

Tableau I-6: Propriétés des oxydes et oxyhydroxydes de fer [36].

Minerai	Couleur	Pics intenses XRD (nm)	DTA °C	Bandes IR cm ⁻¹
Hématite	Rouge	0,270 ; 0,368 ; 0,252	aucun	345 ; 470 ; 540
Maghemite	Rouge-Marron	0,252 ; 0,295	Ex 600-800	400 ; 450 ; 570 ; 590 ; 630
Magnetite	Noir	0,253 ; 0,297		400 ; 590
Goethite	Marron-Rouge Jaune	0,418 ; 0,245 ; 0,269	En 280-400	890 ; 797
Lepidocracite	Rouge-Jaune	0,626 ; 0,329 ; 0,247 ; 0,1937	En 300-350 Ex 370-500	1050 ; 1161 ; 753
Akaganeite	Marron-Jaune	0,333 ; 0,255 ; 0,7467	Ex. 400	1050 ; 820 ; 670 ; 410
Ferrihydrite	Rouge-Marron foncé	0,254 ; 0,224 ; 0,197 0,173 ; 0,147	En 150-200 Ex 300-350	
Ferroyxide	Rouge-Marron foncé	0,254 ; 0,222 0,169 ; 0,147	En 250	1110 ; 920 ; 790 ; 670
Schwertmannite	Rouge-Jaune	0,255 ; 0,339 0,486 0,151	En 200 ; 700 Ex 560	1186 ; 1124 ; 1038 ; 976 ; 704 ; 608 ; 483

Les oxydes de fer amorphes agissent en tant que précurseurs de ceux cristallins.

L'hématite et la goethite sont des phases importantes dans les couches aquifères des sols et des eaux de surface [38]. Ils sont thermodynamiquement les oxydes de fer les plus stables dans des conditions aérobies [36].

La formation des oxydes et des oxyhydroxydes de fer dans les systèmes aqueux des ions Fe(III), commence par les ions Fe(III)-aqueux qui polymérisent pour former les hydroxydes peu solubles à travers la déprotonation [39]. Concernant les oxydes de fer, les valeurs de pKa

varient habituellement de 5 à 10. Des différences considérables sont observées dans les valeurs reportées pour différents échantillons d'un oxyde particulier (tableau I-7). La figure I.4, représente la distribution des groupes hydroxyles sur la surface d'un oxyde de fer.

Tableau I-7 : Constantes d'acidité des oxydes et oxyhydroxydes de fer [36].

Oxyde	pka ₁	pka ₂
Hématite	5,8-8,86	10,1-11,1
Magnetite	5,6	-
Goethite	4,2-7,47	9-11,11
Lepidocrocite	5,7-6,45	7,7-8,3
Ferrihydrite	6,6-7,29	8,12-9,1

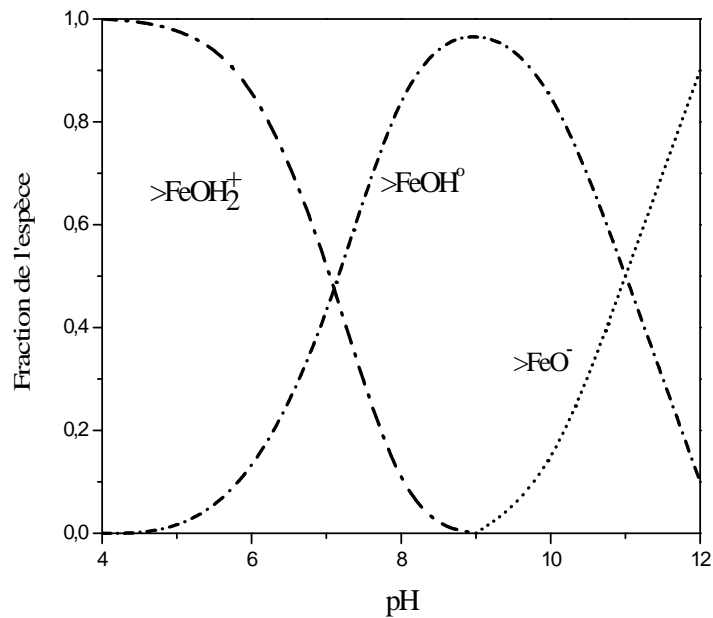


Figure I.4: Distribution des groupes positifs, négatifs et neutres sur la surface d'un oxyde de fer (pKa₁ =7,09 ; pKa₂= 11,11) [40].

Le pH pour lequel la charge totale σ_0 est nulle, c'est à dire en présence d'autres espèces ioniques spécifiquement adsorbées en complément des protons, est appelé point de charge nulle. Il est désigné par pH_{pzc} (zéro point charge) [41].

La charge superficielle de l'oxyde peut s'annuler de deux façons :

- Par l'absence des charges positives ou négatives. La surface est caractérisée par un PZC
- Par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives. Le point isoélectrique (IEP) représente le pH pour lequel les charges positives et négatives de la surface se compensent exactement.

Les valeurs du PZC/IEP des oxydes de fer sont influencées par plusieurs facteurs. Les plus importants sont la température et la présence des ions étrangers dans le système.

En général, les oxydes de fer ont leur PZC dans la gamme de pH 6-10 (tableau I-8) [40].

Tableau I-8: Valeurs de PZC des oxydes et oxyhydroxydes de fer [40].

Oxyde	pzc
Goethite	7,5-9,38
Lepidocrocite	6,7-7.45
Akaganeite	7,2
Ferrihydrite	7,8-7,9
Hématite	7,5-9,5
Magnetite	6,4-7,1

I.10.5. Synthèse des différents oxydes de fer

La figure I.5 illustre les méthodes de synthèse et de transformation des oxyhydroxydes de fer entre eux montrant également la place de l'hématite et de la goethite.

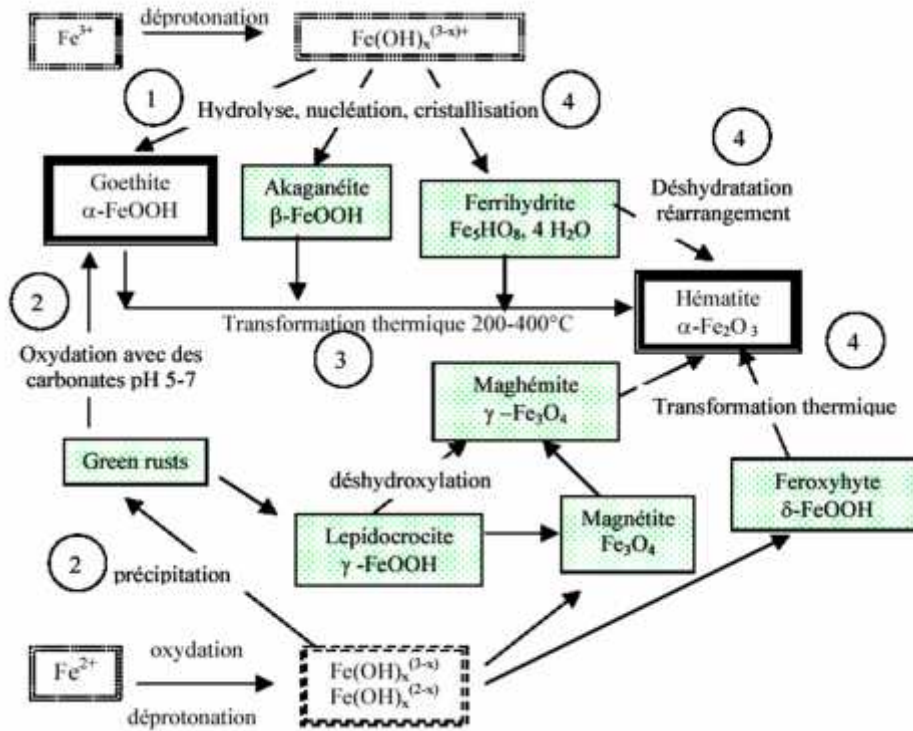


Figure I.5: Schémas des différentes méthodes de synthèse et de transformation des oxydes. Les cadres en pointillés indiquent les espèces en solution aqueuse [36].

Le processus commun de déshydroxylation de tous les oxyhydroxydes de fer, est le développement initial de la microporosité due à l'élimination des eaux; suivi aux températures élevées, de la coalescence de ces micropores. La formation de pores est accompagnée d'une augmentation de la surface spécifique de l'échantillon. A des températures supérieures à 600°C, les produits s'agglomèrent et les surfaces spécifiques diminuent considérablement. Les liaisons hydroxyles sont remplacées par des liaisons oxo, développant une structure plus dense [40].

Le produit final de la déshydroxylation des phases pures, est dans tous les cas l'hématite. La lepidocrocite et la maghémite se produisent comme phases intermédiaires. Les réactions thermiques de déshydroxylation des différentes formes (suivi par ATD ou ATG) ont lieu à des températures considérablement variables (140-500°C) (tableau I-6, figure I.5), selon la nature du composé, de sa cristallinité et de l'importance de la substitution isomorphe et de toutes les impuretés chimiques [40].

L'hématite peut être synthétisée par trois méthodes: la première méthode requiert la présence d'un oxyhydroxyde précurseur, comme la goéthite qu'on déshydrate thermiquement (méthode n°3 sur la figure I.5). La seconde consiste à hydrolyser une solution acide de Fe^{3+} , $(Fe(NO_3)_3$,

Fe(ClO₄)₃, FeCl₃, pH 1-2, porté à 100°C) et enfin la dernière méthode fait appel à une transformation thermique du ferrihydrite en solution, une déshydratation suivie d'un réarrangement de la structure (méthode n°4 sur la figure I.5).

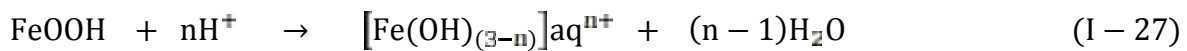
I.10.6. Dissolution des oxyhydroxydes de fer

Les principaux réactifs participant à la dissolution des solides minéraux sont H⁺, OH⁻, H₂O ainsi que des ligands comme l'oxalate. Dans le cas des oxydes qui ont été les plus étudiés, la principale réaction de surface est l'accrochage de ces espèces sur des sites polarisés en surface, entraînant un affaiblissement des liaisons entre le métal et l'oxygène (M-O) et par conséquent un accroissement de la vitesse de détachement du métal de la surface. On montre alors que la dépendance au pH est due au fait que les oxydes de surface en contact avec l'eau, sont transformés en oxyde hydraté ou en hydroxydes. La charge (qui dépend du pH) de cette surface hydroxylée est la conséquence d'un transfert de protons à la surface mais l'interaction entre la surface et ces espèces réactives ne peut être considérée que via des interactions chimiques.

La dissolution des oxydes de fer se produit selon différents mécanismes que sont la protonation, la complexation et la réduction.

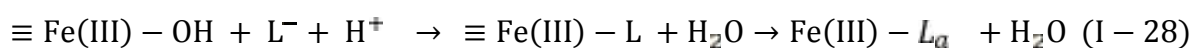
I.10.6.1. Protonation

Le mécanisme détaillé de la dissolution des oxydes de fer par protonation a été proposé par W. Stumm et coll. [42]. Il s'agit d'une adsorption de protons sur les groupements hydroxyles à la surface des oxydes. L'adsorption du proton affaiblit la liaison Fe-O conduisant à la libération du fer en solution. L'équation de dissolution par protonation est la suivante :



I.10.6.2. Complexation

Lors de la dissolution des oxydes par complexation, les ligands organiques s'adsorbent à la surface de l'oxyde, ce qui affaiblit la liaison Fe-O et provoque la libération du complexe Fe(III)-ligand en solution [42]:



Ainsi, l'oxalate permet de dissoudre la goethite, l'hématite et la ferrihydrite dans une gamme de pH comprise entre 3 et 5 alors qu'en l'absence du ligand, la dissolution se produit à pH nul [43].

Les protons facilitent la dissolution des groupements OH par protonation, affaiblissant ainsi la liaison Fe-O et dans une moindre mesure augmentent la charge négative à la surface de l'oxyde facilitant l'adsorption du ligand. Si le pH diminue, la protonation des ligands en solution augmente, ce qui diminue l'adsorption du ligand et donc la formation du complexe Fe(III)-L_{aq}. Ainsi, le taux de dissolution des oxydes de fer par complexation diminue. Par conséquent, la désorption par complexation en présence de ligands organiques est maximale à un pH donné. Par exemple, la dissolution de l'hématite par l'acide citrique est maximale entre pH 4 et 5 alors que la dissolution de la goethite par l'acide oxalique est maximale à pH 2,6 [44].

I.10.6.3. Réduction

La dissolution des oxydes de fer par réduction, est le mécanisme le plus important dans le milieu naturel. La réduction du Fe(III) en Fe(II) déstabilise la sphère de coordination du fer par perte de charge et parce que la taille du Fe(II) est plus grande que celle du Fe(III) (0,078 vs 0,064 nm) [33]. Le Fe(II) est donc libéré en solution.

La dissolution des oxydes de fer par réduction augmente lorsque l'activité des électrons augmente c'est-à-dire lorsque le potentiel d'oxydo-réduction du milieu diminue. La réduction peut se faire par des réactifs chimiques réducteurs synthétiques ou naturels tels que le dithionite ou l'hydroquinone mais également par photochimie et surtout par voie bactérienne. La réduction par photochimie est initiée lors de l'apport d'énergie par transfert de charge dans les groupes Fe(III)-OH de surface. Des ligands, tels que l'oxalate ou le citrate, impliqués dans la dissolution par complexation peuvent, après avoir été activés photochimiquement, réduire les oxydes de fer dissous. Un exemple de réduction par photochimie est la formation d'ions Fe²⁺ dans les eaux de surface comme étant le résultat d'alternance jour-nuit avec une augmentation diurne de la concentration en Fe²⁺ [45].

La réduction biologique des oxydes de fer fait intervenir des microorganismes ferri-réducteurs vivant en milieu anaérobie [46]. Les oxydes de fer servent d'accepteurs terminaux dans leur chaîne respiratoire.

I.10.7. Comparaison de l'efficacité des mécanismes de dissolution

Banwart *et coll.* ont montré qu'à pH 3, le taux de dissolution de l'hématite était plus important par réduction que par complexation et enfin par protonation (un facteur de 350 entre la

réduction et la protonation) [47]. De même, le taux de dissolution de la goethite par réduction microbienne était 400 fois plus important que par protonation.

A pH neutre, la dissolution par protonation était extrêmement lente alors que la réduction en particulier en présence de ligands complexants était beaucoup plus efficace.

La réduction est donc le mécanisme majeur de dissolution des oxydes de fer et du transport du fer dans les écosystèmes.

Cependant, la substitution métallique peut avoir une influence sur les mécanismes de solubilité des oxydes de fer. Ainsi, les effets de substitution sur la dissolution de la goethite sont plus importants pour des températures comprises entre 20 et 50°C. L'aluminium n'a pas de conséquence sur la dissolution photochimique de la goethite dans l'oxalate à pH 2,6 [44], alors que l'on observe une diminution de la dissolution de la goethite et de l'hématite de synthèse substituées en Al dans un mélange réducteur composé de dithionite/citrate/bicarbonate [48]. Le Cr(III) stabilise la goethite et la préserve d'une dissolution par protonation alors que celle-ci est favorisée lors d'une substitution par le Mn, Al, Ni et Co [49,50].

I.10.8. Propriétés optiques d'absorption de l'hématite dans l'UV et le visible

L'appréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique. La structure électronique des cations Fe^{3+} composant l'hématite est $[Ar] 3d^5$. Dans l'atome isolé non lié, 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 donc toutes au même niveau d'énergie. Lorsque l'atome est placé dans un environnement octaédrique, les six ligands (O^{2-} dans le cas de l'hématite) créent un champ électrostatique entraînant une levée de dégénérescence des orbitales 3d (figure I.6-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 (figure I.6-b).

La structure électronique des ligands O^{2-} est $[He] 2s^2 2p^6$. Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux énergétiques inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe^{3+} (figure I.6-b).

ainsi, la structure de bande de l'hématite a-t-elle été décrite comme suit [51,52]. La bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides (t_{2g} et e_g) du fer alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies du fer ($(t_{2g})^3$ et $(e_g)^2$) et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant majoritairement situées à un niveau énergétique inférieur (figure I.6-b). 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 [53]. L'absorption à cette longueur d'onde serait faible car elle implique une transition localisée interne au fer de type d-d interdite. Des transitions plus intenses de type transfert de charge entre les orbitales non liantes de l'oxygène et les orbitales du fer ont également lieu.

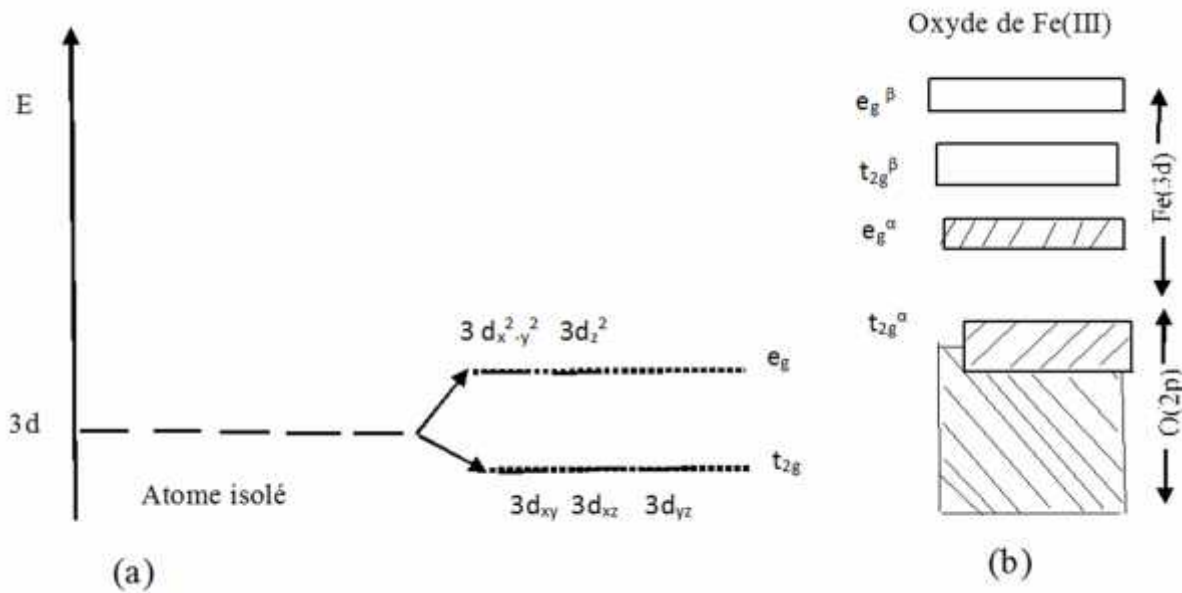


Figure I.6: Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique (a) et structure de bande de l'hématite (b) [54].

Le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est en fait composé de plusieurs bandes d'absorption dans les domaines de l'UV et du visible [53,55,56]. Marusaket *coll.*[53] ont étudié les propriétés d'absorption de couches minces d'hématite orientées selon la direction hkl (110). Dans l'UV, des bandes d'absorption situées à environ 223, 257, 315 et 375 nm ont été rapportées. Dans le visible, des bandes situées à environ 420, 490, 535 et 600 nm ont été observées. Les auteurs ont noté un bon accord entre leurs résultats expérimentaux et les transitions électroniques de l'hématite calculées par la méthode « Self-consistent field X scattered wave » (SCF-X), par Tossel et *coll.* [57].

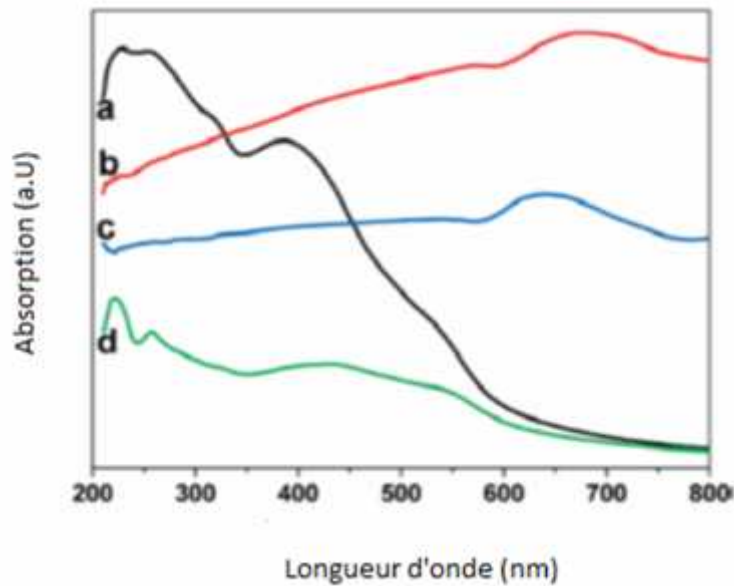


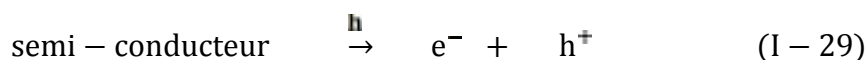
Figure I.7: Spectres d'absorption UV-visible de particules d'hématite de différentes tailles et formes (a: nanoparticules, b: microsphères mésoporeuses, c: microcubes, d: nanotiges poreuses) [56].

I.10.9. Réactivités photochimique des oxydes de fer

I.10.9.1. Introduction à la photocatalyse

Les oxydes semi-conducteurs sont caractérisés par une bande de valence pleine et une bande de conduction vide, séparés par une large bande interdite. L'agitation thermique n'est pas suffisante pour induire une conductivité. Par contre lorsqu'un photon d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite est absorbé par le semi-conducteur, un électron e^- est promu de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant une vacance positive h^+ dans la bande de valence (Eq-I.29).

L'hématite est caractérisée par une bande gap de 2,2 eV. La génération des paires électron trou peut donc initiée par une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 560 nm ce qui correspond à une illumination dans le visible.



Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu suite à la création de cette paire électron-trou. L'électron et le trou formés peuvent se recombiner à la surface de la particule ou bien migrer séparément à la surface de la particule et réagir avec les molécules adsorbées.

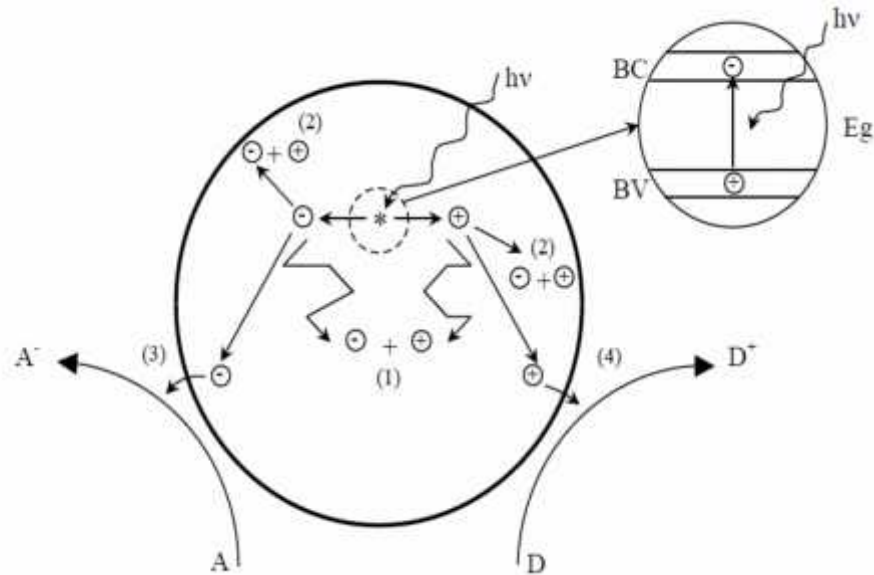
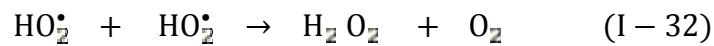
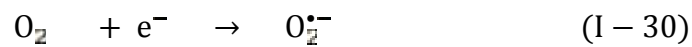


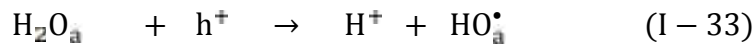
Figure I.8: Activation d'un semi-conducteur par un photon d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite [23].

Si ils migrent à la surface de la particule:

- ❖ L'électron excité réagit avec de l'oxygène et forme le radical superoxide $O_2^{\bullet-}$. En milieu acide, le radical superoxide peut finalement se transformer en radical hydroperoxyde qui par dismutation donne le H_2O_2 et l' O_2



- ❖ Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur (Eqs I-33 à I-35) pour former le radical hydroxyle HO^{\bullet} [58], espèce instable et très réactive et des produits intermédiaires notés R^{\bullet} . Le radical hydroxyle est un oxydant agressif capable de dégrader différentes molécules organiques par destruction de liaisons carbone carbone et carbone hydrogène.



Les oxydes et les oxyhydroxydes de Fe(III) subissent des réactions photochimiques. La dégradation du 2,6-diméthylphenol en présence de la goethite sous irradiation à 365 nm a été observée par Mazellier et Bolte mais ils n'ont pas observé la formation du Fe(II) ou le Fe(III) dans la solution, ce résultat a montré que probablement la dégradation se fait par l'attaque des trous positifs de la bande de valence de la goethite [59]. Par ailleurs Cunningham et coll. ont observé la formation des radicaux hydroxyle durant l'irradiation d'une suspension de goethite (-FeOOH) [60].

En photocatalyse, les propriétés de surface du semi-conducteur jouent un rôle important dans l'activité et la sélectivité, tandis que ses niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydoréduction des réactifs déterminent si une réaction est possible ou non [61].

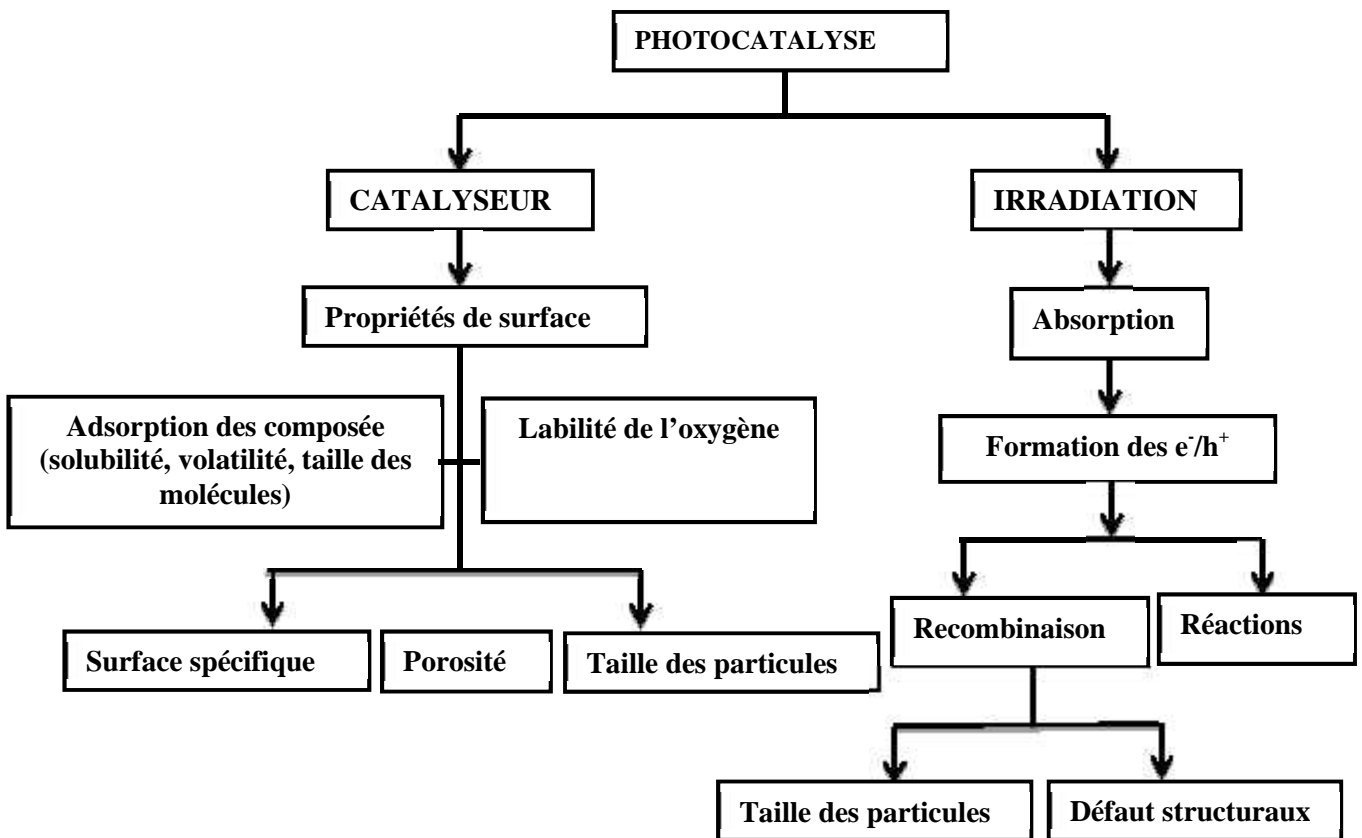


Figure I-9: Schéma synoptique de la photocatalyse

Les sites de surface affectent les quantités et les types d'adsorption des réactifs et des produits intermédiaires ou finals, les mobilités, la dissociation ou l'activation des liaisons chimiques, la production des radicaux intermédiaires, l'existence éventuelle de réactions réversibles. Les caractéristiques de ces sites dépendent du prétraitement du photocatalyseur et des conditions de réaction.

L'absorption des rayons excitateurs est aussi un paramètre important qui est fonction entre autre, de la taille des particules, de la quantité de photocatalyseur, du type de réacteur. De ce fait il est très difficile de tirer des conclusions générales concernant l'influence des paramètres tels que la surface spécifique (ou la taille des particules) et la porosité.

Certains auteurs ont lié l'activité photocatalytique aux propriétés des oxydes de Fe (III) [63-65] par ailleurs d'autres auteurs trouvent que la dégradation d'un polluant par effet photocatalytique avec un oxyde de fer (III) dépend fortement de la structure chimique de ce polluant [66]. Bandara et coll. ont observé la dégradation du 2,4-dichloropénol photoinduite par l'hématite [67] alors que Kormann et coll. n'ont observé aucune dégradation de l'acide chloroacétique avec le même oxyde [68]. L'activité photochimique des oxydes de Fe(III) a été rapportée aussi par Faust et Hoffmann [69] et par Pehkonen et coll. [70]. Faust et Hoffmann ont expliqué le mécanisme de l'activité photochimique des oxydes par un mécanisme de transfert de charge (LMCT) entre le polluant adsorbé à la surface de l'hématite Fe_2O_3 et le Fe(III) auquel le polluant est attaché [69].

Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux HO^\bullet , pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ [71]. Le tableau I.9 donne l'énergie et la position de la bande gap de certains photocatalyseurs.

Tableau I.9: Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [71].

Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)	Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)
ZnS	3,7	ZnO	3,2
TiO ₂ (rutile)	3,0	TiO ₂ (anatase)	3,2
WO ₃	2,7	CdS	2,4
Fe ₂ O ₃	2,2	-Fe ₂ O ₃	3,1

I.10.9.2. Principaux paramètres influençant la photocatalyse

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytiques ont fait l'objet de nombreuses études [72,73]. En dehors de ces trois facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique sont: l'oxygène dissous, la température, le pH, la présence de composés inorganiques ou de métaux dissous...etc

❖ Influence de la concentration en catalyseur

La concentration en catalyseur est déterminante surtout pour les systèmes à catalyseur en suspension. Dans ce cas, elle doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement [74]. Il existe un optimum pour chaque cas. Cet effet de masse de catalyseur a été également démontré par Xugang Wang avec une limite à $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de maghémite ($\text{-Fe}_2\text{O}_3$), au delà de laquelle ils ont remarqué un ralentissement de la dégradation du 2-mercaptobenzothiazole [75]. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par la perte de lumière par diffusion.

❖ Influence de la concentration initiale du polluant

L'oxydation des composés organiques par photocatalyse dépend également de la concentration initiale des composés. Si la concentration initiale est trop importante, le catalyseur peut être saturé, ce qui est un facteur d'inhibition de formation des radicaux hydroxyle.

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [76]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [77]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis et coll. [78] pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- ❖ A 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 V est proportionnelle au taux de recouvrement θ de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur [79] (figure I.10).

$$V = - \frac{dc}{dt} = K\theta = K \frac{Q_e}{Q_m} \quad (I - 36)$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q = \frac{K \cdot Q_m \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (I - 37)$$

Le taux de recouvrement θ s'écrit :

$$\theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} = \frac{Q}{Q_m} \quad (I - 38)$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$V = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (I - 39)$$

V : vitesse de la réaction ($\mu\text{mol/L/min}$)

θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat

k : constante cinétique de dégradation ($\mu\text{mol/L/min}$)

K : constante d'adsorption du substrat (L/mmol)

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mmol/L)

Pour des faibles concentrations en polluants, $K \cdot C_e$ devient négligeable devant 1 ($K \cdot C_e \ll 1$), 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 I.40

$$V = K \cdot C_e = k \cdot K \cdot C_e \quad (I - 40)$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $KC_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro [76,80].

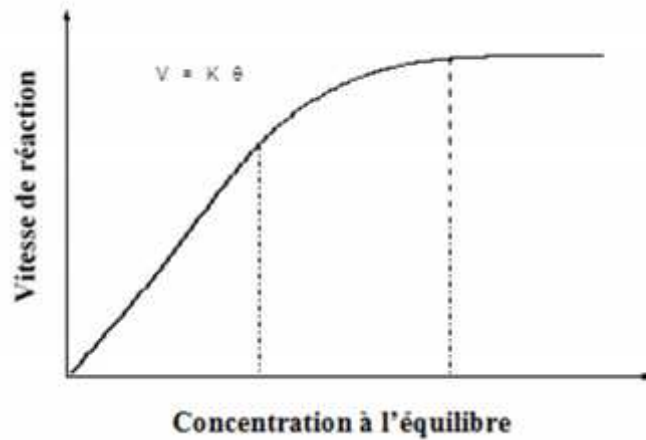


Figure I.10: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [64].

❖ Influence du pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE).

Si le pH de la suspension est inférieur au pzc, la surface du semi-conducteur est chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Si le pH de la suspension est supérieur au pzc, la surface est chargée négativement et attire les cations. Fang bai li et *coll.* ont étudié la dégradation du bis-phénol A en présence de la lepidocrocite à différents pH, ils ont observé que la photodégradation est plus rapide à pH 11,45 qu'à pH 4,56 et 2,43 alors qu'en milieu basique le catalyseur et le polluant avaient la même charge négative. Ils ont attribué cela au fait que le pH influe sur le niveau de fermi du semi-conducteur (nEF^*), ce dernier se trouve entre la bande de valence et la bande de conduction, en milieu basique, son déplacement et sa diminution favorise la séparation de la paire électron trou positif avec le transfert de l'électron à l'oxygène et par conséquent la formation des radicaux hydroxyle sera importante [81].

❖ Influence de l'oxygène

L'oxygène est un élément majeur, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges (h^+/e^-) étant un facteur limitant l'efficacité

photocatalytique, la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'équation de Langmuir-Hinshelwood permet de décrire en général la dépendance de la constante apparente de vitesse de dégradation des molécules organiques en fonction de la pression partielle de l'oxygène (P_{O_2}) présent dans le milieu réactif :

$$K_{app} \approx \frac{K_O P_O}{1 + K_O P_O} \quad (I - 41)$$

où K_{app} est la constante de vitesse apparente;

K_{O_2} est la constante de vitesse d'adsorption de l'oxygène.

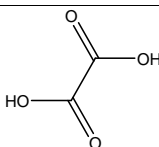
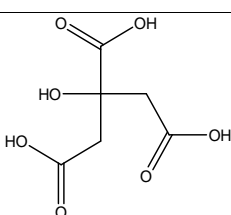
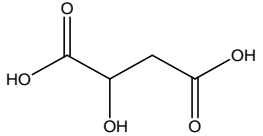
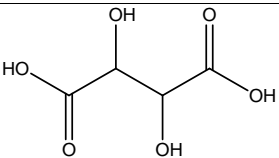
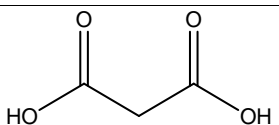
I.11. La photolyse des complexes organiques de Fe(III)

La photodégradation des polluants peut également être induite par un complexe de fer d'origine organique, notamment par les complexes polycarboxyliques et aminopolycarboxyliques de fer. L'intérêt de ce procédé (fer-carboxylate) réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaires comme source d'énergie gratuite, la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement de pH et sans l'ajout du peroxyde d'hydrogène (source principale des radicaux hydroxyle).

I.11.1. Les acides polycarboxyliques

Dans les conditions typiques d'un milieu aquatique naturel, les oxyhydroxydes et oxyde de Fe(III) sont généralement peu solubles. La concentration de Fe(III) soluble en équilibre avec ces solides est très faible. La dissolution du fer va cependant dépendre du pH du milieu, plus le pH est bas et plus la quantité de fer soluble sera importante, mais également les ligands forts tels que les carboxylates peuvent induire la dissolution des oxydes de Fe(III) présents en suspension ou dans les sédiments. En effet, en présence de composés tels que les acides mono ou di-carboxyliques, beaucoup d'auteurs ont observé une photodissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et considéré une oxydation du composé organique complexant [81]. Pour ces raisons les oxyhydroxydes de fer sont parmi les composants les plus chimiquement réactifs de la matière en suspension dans le compartiment aquatique [60]. Tous ces phénomènes ont une influence sur le cycle du fer dans l'environnement. Le tableau I.10 présente la structure chimique de quelques acides carboxyliques ainsi que les valeurs des pKa.

Tableau I.10: Structures chimique et valeurs des pKa de quelques acides polycarboxyliques [82].

Composé	formule	Structure chimique	pKa ₁	pKa ₂
Acide oxalique	C ₂ H ₂ O ₄		1,2	4,3
Acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇		3,13	4,76 pKa ₃ : 6,40
Acide malique	C ₄ H ₆ O ₅		3,46	5,10
Acide tartrique	C ₄ H ₆ O ₆		3,04	4,37
Acide malonique	C ₃ H ₄ O ₄		2,83	5,69

I.11.2. Propriétés photochimiques des complexes Fe(III)-carboxylate

Les complexes formés entre les ligands organiques et le fer ont une absorption qui s'étend jusque dans le domaine du visible. Ils pourront donc subir sous irradiation solaire un mécanisme de photooxydoréduction impliquant, comme dans le cas des complexes aqueux, un transfert de charge entre le ligand et le métal. L'absorption de la lumière par ces complexes va conduire à la formation d'espèces radicalaires qui vont être capables d'attaquer et de dégrader d'autres composés chimiques présents dans le milieu.

Faust et Zepp ont étudié les propriétés photochimiques des complexes de Fe(III) en présence de l'oxalate, malonate et citrate [83]. Le schéma général du mécanisme de la photodégradation des complexes ferriques carboxylate est présenté en figure I-11

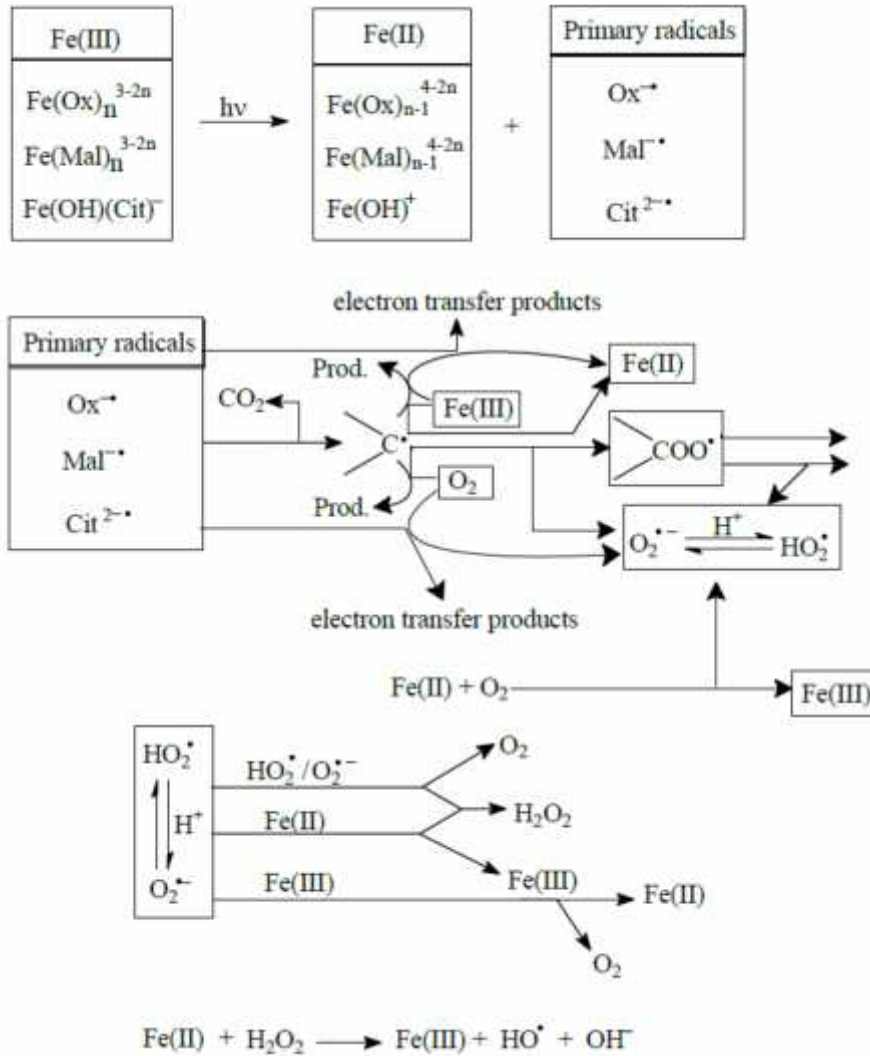


Figure I-11: Photolyse des complexes Fe(III)-polycarboxylate [83].

Ce processus passe tout d'abord par la formation de radicaux oxalate (ox[•]), citrate (cit^{2••}) et malonate (mal[•]) issus de l'irradiation des complexes de Fe(III). L'évolution de ces radicaux dépend alors de plusieurs facteurs tels que la concentration en oxygène, la concentration en Fe(II)...etc. D'après le schéma proposé, on peut dire que ce cycle photochimique (Fe(III)/Fe(II)) va jouer un rôle très important dans l'environnement. Il représente notamment une source non négligeable de CO₂, O₂ et H₂O₂.

Le tableau I.11 présente les valeurs des rendements quantiques de formation du Fe(II) mesurées à 365 nm pour des complexes formés entre Fe(III) et différents acides carboxyliques aliphatiques. Les rendements quantiques de production de Fe(II) sont très élevés dans le cas des complexes oxalate et tartrate, puisqu'ils sont supérieurs à 1 [82].

Tableau I.11: Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques] [82].

Acides organiques	(Fe(II)) à 365 nm
Acide formique	0,05-0,55
Acide maléique	0,2-0,29
Acide oxalique	1,0-1,2
Acide tartrique	1,1
Acide malonique	0,026
Acide malique	0,510
Acide citrique	0,589

L'efficacité catalytique des oxydes de fer en présence des acides carboxyliques est influencée par plusieurs paramètres, tels que la concentration de l'acide carboxylique, la longueur d'onde, le pH de la solution et le type et la surface spécifique de l'oxyde de fer. Safarzadeh et *coll.* ont conclu qu'un pH compris entre 2,5 et 3,0 est optimal dans le système oxyde de fer (III) / Oxalate / UV [84]. Cet intervalle de pH permet d'éviter la précipitation du fer.

La nature du ligand est également parmi les facteurs les plus importants pour la dégradation des polluants organiques par la réaction de type photo-Fenton like. Fang Bai li et *coll.* ont observé que l'acide oxalique est plus efficace pour la dégradation du Bisphenol A (BPA) que d'autres acides tels que l'acide citrique, tartrique, malique [81], les acides carboxyliques doivent être sous forme anion pour pouvoir former des complexes avec les oxydes de fer et également absorber la lumière pour générer les espèces radicalaires qui sont responsables de la dégradation.

Fahmida et *coll.* ont étudié la dégradation du bleu de méthylène en présence de l'acide oxalique et de la maghemite - Fe₂O₃ calcinée à 400 °C sous différentes longueurs d'onde. Ils ont observé que la lumière visible (> 420 nm) est moins bien efficace que les irradiations UV-A pour la dégradation du bleu de méthylène ils ont attribué ça à la faible absorption du complexe Fer-oxalate à la lumière visible [85].

I.11.3. Procédé oxyde de fer – oxalate- UV

Plusieurs travaux ont montré que l'irradiation des oxyhydroxydes de fer en présence de l'acide oxalique peut initier une réaction de photo-Fenton like [59,86]. Le Fer(III)-oxalate absorbe une large gamme de longueurs d'ondes (200-500 nm) et permet une utilisation plus efficace de l'émission dans les régions de l'UV proche et du visible que dans le cas du procédé photo-Fenton classique pour lequel les complexes aqueux n'absorbent que dans l'UV avec des maximum d'absorbance dans l'UV-B ou l'UV-C.

Q Lan et coll. ont étudié la dégradation du Pentachlorophénol (PCP) dans le système oxyde de fer-oxalate sous irradiation UVA, ils ont constaté que l'acide oxalique a une forte tendance de s'adsorber à la surface d'hématite que la goethite, ce qui rend l'hématite plus active photochimiquement que la goethite. La dégradation du PCP est nettement meilleure à pH 3,5, ainsi que la formation de H₂O₂, la valeur optimale de la concentration de l'acide oxalique est de 1,2 mM, la dégradation est due aux radicaux hydroxyle [86].

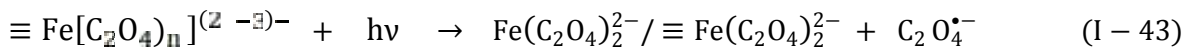
Dans le procédé oxyde de fer/ acide oxalique / UV, toutes les réactions impliquant le fer peuvent avoir lieu à la surface de l'oxyhydroxyde de Fe(III) ou bien en solution. Le signe () symbolise la surface du catalyseur. Le processus peut être résumé par la suite de réactions suivantes :

- ❖ L'adsorption de l'acide oxalique à la surface des oxydes de fer entraîne la formation

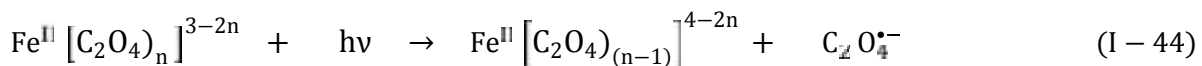
du complexe $\equiv \text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4]_n^{(2-3)-}$ selon (Eq. I-42)



- ❖ Sous irradiation, le complexe $\equiv \text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4]_n^{(2-3)-}$ subit une photooxydoréduction intramoléculaire, qui conduit à la formation des espèces radicalaires C₂O₄^{•-} (Eq. I-43)



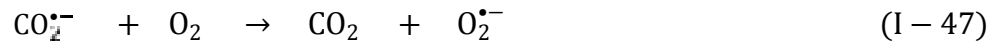
- ❖ Ce phénomène se passe également en solution (Eq. I-44)



- ❖ Le radical C₂O₄^{•-} se décompose rapidement en formant le radical CO₂^{•-} et CO₂



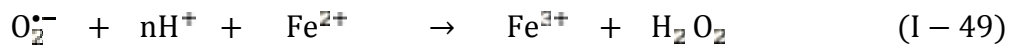
- ❖ Ensuite, les radicaux formés $C_2O_4^{\bullet-}$ et $CO_2^{\bullet-}$ vont réagir avec l'oxygène en formant l'anion superoxyde selon les réactions suivantes :



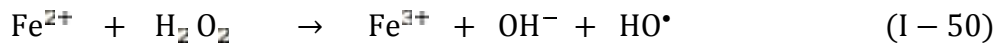
Le Fe^{3+} réagit avec l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ pour former les ions ferreux Fe^{2+} et l'oxygène moléculaire O_2



- ❖ Le Fe^{2+} réagit avec le $O_2^{\bullet-}$ en milieu acide pour former le H_2O_2 et le Fe^{3+}

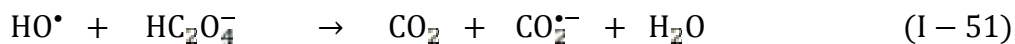


- ❖ Le Fe^{2+} réagit rapidement avec H_2O_2 pour former des radicaux HO^{\bullet} selon la réaction de Fenton.



Le radical hydroxyle HO^{\bullet} généré par cette réaction a un pouvoir oxydant très puissant, ce pouvoir oxydant très élevé lui confère la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques. Les possibles réactions des $^{\bullet}OH$ sont les suivantes :

- Avec le substrat.
- Avec les produits de dégradation.
- Avec l'oxalate.



L'application de différents types d'oxydes de fer en présence de l'acide oxalique pour l'élimination des composés organiques en solution aqueuse a été largement étudiée. Plusieurs auteurs ont montré l'existence d'un pH optimal dans l'intervalle 3 – 4 pour le système oxyde de fer / Oxalate / UV [86,87]. Le procédé devient moins efficace lorsque le pH augmente même si une dégradation des composés est constatée à pH = 6,5. L'intérêt de ce procédé

réside principalement dans l'utilisation des rayonnements solaires et la mise en œuvre de l'oxydation sans ajustement de pH. La dégradation des composés dépend également de la concentration de l'acide oxalique et du type des oxydes de fer [86-88].

Balmer et Sulzberger ont étudié l'influence de la concentration en oxalate et du pH de la solution sur la photoactivité du complexe fer-oxalate. Ils ont remarqué la formation d'espèces très photoactives de di et tri-oxalates lorsque la concentration d'oxalate en solution aqueuse est de 180 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Les espèces Fe^{3+} sont essentiellement présentes sous la forme $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ dans ce système. Ces espèces sont plus photolysables que les ions ferriques Fe^{3+} c'est pourquoi les polluants se dégradent mieux en présence de l'oxalate. Par ailleurs, ils ont montré l'effet du pH sur la dégradation sous irradiation de l'atrazine en présence du complexe fer-oxalate. Ils ont mis en évidence que la vitesse de disparition de l'atrazine augmente dans cet ordre de pH : $7,5 < 5,6 < 3,2 < 4,3$ en présence de 18 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ d'oxalate et par conséquent le pH et la concentration d'oxalate en solution aqueuse influencent et contrôlent la spéciation des complexes de Fe(III) et ainsi la vitesse de photolyse via ces complexes [89].

I.12. L'activation du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer

I.12.1. Système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en phase homogène

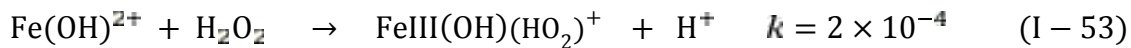
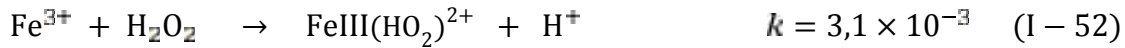
Dans le système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en milieu acide le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est décomposé catalytiquement par les ions ferriques Fe^{3+} . Le mécanisme réactionnel cité par de nombreux auteurs implique la formation des radicaux hydroxyle HO^\bullet et hydroperoxyde HO_2^\bullet [90,91] comme il est indiqué sur le tableau suivant :

Tableau I-12: Mécanismes de décomposition de H_2O_2 par Fe^{3+} [90]

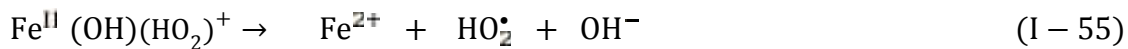
Réactions	k ($\text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	63
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \times 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$2,4 \times 10^4$

Des études spectrophotométriques ont montré que la réaction de H_2O_2 avec Fe^{3+} conduit essentiellement à la formation du complexe Fe(III)-hydroperoxy $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$. A forte concentration en H_2O_2 , la formation des complexes diperoxo a été suggérée [90].

Des études menées en milieu perchlorate à pH compris entre 1 et 3, ont mis en évidence la formation de deux complexes Fe(III)-hydroperoxy [92] de formule suivante: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+$:



La formation de ces deux complexes est très rapide, l'équilibre est atteint en quelques secondes après avoir mis en réaction Fe^{3+} et H_2O_2 . Une fois les complexes Fe(III)-hydroperoxy formés ils se décomposent en Fe^{2+} et HO_2^\bullet comme suit:



La vitesse de décomposition du Fe(III)-hydroperoxy n'est pas connue cependant elle est estimée à $1,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 30°C [93]. Les radicaux libres générés lors de ces procédés: $\bullet\text{OH}$ et HO_2^\bullet réagissent avec les micropolluants organiques conduisant à leurs minéralisations.

I.12.2. Photo-Fenton like en phase hétérogène

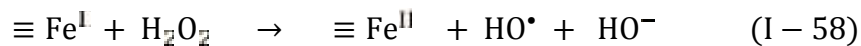
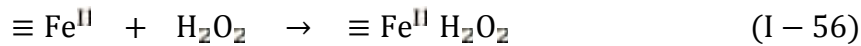
L'effet photoinducteur en présence des oxydes de fer (III) est loin d'être aussi efficace en terme de dégradation des molécules organiques de ce fait plusieurs auteurs se sont orientés vers l'activation du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer [94-96].

L'inconvénient majeur du procédé photo-Fenton homogène est la nécessité de travailler à faibles valeurs de pH. Un pH de 2,8 a été fréquemment trouvé comme valeur optimale [97,98]. En effet, à ce pH la précipitation n'a pas encore eu lieu et l'espèce dominante de fer en solution est $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3 et 5, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant une faible activité catalytique. Ainsi, Garrido-Ramí et coll.[99] ont rapporté que le système photo-Fenton like hétérogène n'implique pas le control du pH comme le système photo-Fenton

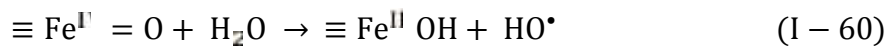
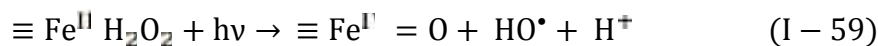
homogène, plusieurs auteurs ont rapporté également que la photodégradation des polluants peut se produire à pH neutre [62,100].

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques. Le mécanisme de décomposition de H₂O₂ dans la réaction de Fenton hétérogène est encore bien moins connu qu'en système homogène. La plupart des auteurs considèrent que la décomposition de H₂O₂ suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène [91,101].

Selon le mécanisme proposé par Kwan et coll.[102] pour expliquer la formation des radicaux [•]OH à la surface des oxydes de fer, la réaction est initiée par la formation d'un complexe précurseur entre le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et les groupes Fe(III) à la surface de l'oxyde, passant par un état excité (I-56 à I-58).



En général la réduction du Fe^{III} en Fe^{II} est l'étape limitante (Eq. I-57) dans les réactions Fenton like et également la concentration du peroxyde d'hydrogène adsorbé à la surface qui influence le taux de production des radicaux hydroxyle [91]. La présence de l'irradiation par les rayons UV améliore fortement la production de ces radicaux (Eq. I-59, I-60) [103].



D'autres auteurs ont suggéré que le processus de décomposition du peroxyde d'hydrogène se produit à travers une chaîne de réactions décrites par Haber et Weiss en milieu acide [101,104,105]. L'oxydation des composés organiques durant la décomposition du peroxyde d'hydrogène a été attribuée à la production des radicaux hydroxyle provenant de la réaction de H₂O₂ avec le Fe(II) (figure I-12, réactions: I-61 à I-68)

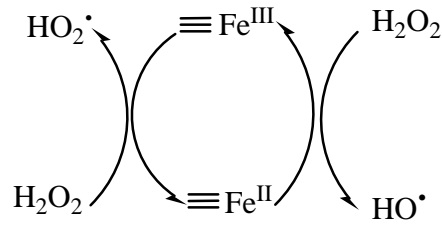
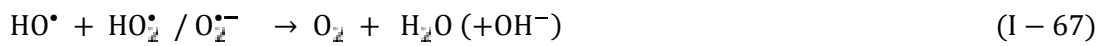
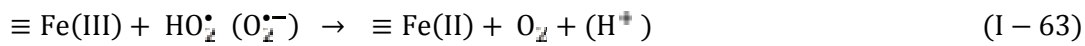
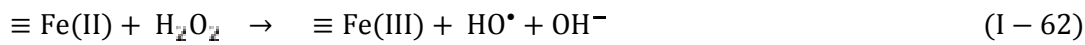
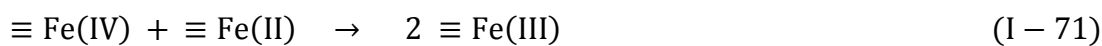


Figure I-12: mécanisme proposé par Haber et weiss [105]



Par ailleurs, plusieurs auteurs ont suggéré que la décomposition de H₂O₂ à la surface des oxydes de fer se produit principalement par un mécanisme non radicalaire d'où la décomposition du peroxyde d'hydrogène en O₂ et H₂O par un transfert de 2e⁻ (figure I-13, Eqs (I-69 à I-71) [106]. La principale réaction par cette voie est la décomposition de H₂O₂ en O₂ et H₂O sans la formation des •OH.



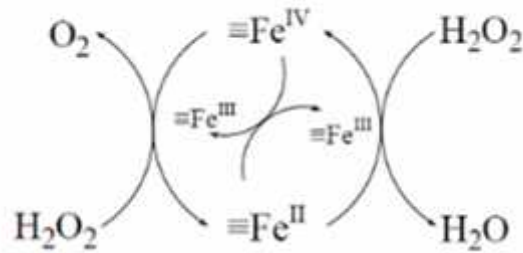


Figure I-13: mécanisme non radicalaire.

I.12.2.1. Paramètres influençant le procédé

L'efficacité catalytique des minerais de fer dans la réaction de Fenton est influencée par plusieurs paramètres, tels que la concentration de peroxyde d'hydrogène, le type et la surface spécifique du minerai, le pH de la solution et les caractéristiques des polluants.

❖ Concentration d'oxydant

L'influence de la concentration d'oxydant sur la cinétique a été étudiée par plusieurs auteurs [107,108] et leurs conclusions peuvent se résumer par le fait qu'il existe une plage de concentrations optimales pour le peroxyde d'hydrogène: une concentration trop faible conduit à une réduction de la vitesse de réaction, une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyle à réagir préférentiellement avec H₂O₂ (Eq. I-72) plutôt qu'avec le polluant.



Wu et *coll.* ont étudié la dégradation de diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence de la goethite. Ils ont également observé que pour une même concentration en diméthylsulfoxyde une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène accélérât la cinétique d'oxydation ainsi que l'efficacité du traitement. Ils expliquent ce résultat par le fait que les radicaux OH^\bullet non consommés par le DMSO sont alors piégés par H₂O₂ en excès qui entraîne la formation de radicaux hydroperoxyde beaucoup moins réactifs [107]. C'est donc un phénomène très semblable à celui observé en Fenton homogène.

❖ **Effet de la température**

La réaction de Fenton est améliorée en augmentant la température, avec un effet plus prononcé aux températures entre 5°C et 20°C. À mesure que la température augmente au dessus de 40 - 50°C la décomposition accélérée de H₂O₂ en oxygène et eau diminue l'efficacité d'utilisation de H₂O₂.

❖ **Effet du pH**

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par les oxyhydroxydes de fer (hématite, goethite,...) a été étudiée dans une large gamme de pH :

En milieu acide le processus semble être contrôlé par un cycle redox à la surface du fer dissous (Fe(II) / Fe(III)), ces derniers proviennent de la dissolution des oxydes de fer [109,110] conduisant ainsi à des réactions de type Fenton homogène.

En s'approchant d'un pH neutre, la solubilité du minerai de fer diminue beaucoup et la dégradation du composé organique n'implique que des réactions hétérogènes, conduisant surtout ici à une décomposition non contributive de H₂O₂.

A pH neutre l'application du procédé oxyde de fer / H₂O₂ pour l'oxydation de polluants est limitée par la très faible efficacité stœchiométrique de la production des [•]OH. La faible efficacité est souvent attribuée à la production des [•]OH à la surface des oxydes de fer qui est inaccessible aux polluants ([•]OH est piégé par la surface des oxydes de fer) [62].

Par ailleurs l'activation du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer peut produire à des espèces oxydantes ayant une valence élevée tel que le Fe (IV) [111]. Cependant il n'existe que peu de données sur la structure exacte et la réactivité de cet oxydant lié à la surface. En solution les espèces Fe (IV) sont moins réactives que les [•]OH et ne peuvent pas réagir avec les composés aromatiques [112].

En 2008 Liou et Lu, ont utilisé la goethite comme catalyseur dans la dégradation du 2,4,6-trinitrophénol et du picrate d'ammonium par oxydation Fenton en milieu acide (pH 2,8). Ils ont constaté que l'augmentation de la vitesse d'oxydation à faible pH est attribuée à la meilleure solubilité des espèces Fe(III), conduisant ainsi à des réactions de type Fenton homogène [96].

Luca Demarchis et *coll.* ont étudié la dégradation du phénol par oxydation photo-Fenton en présence d'hématite (synthétisée sous différentes formes cubique, sphérique et ovoïde) dont la taille des particules est de quelques centaines de nm à quelques micromètres. Le taux de dégradation le plus élevé est observé à des valeurs de pH entre 3 et 4. En outre, bien que les plus petites particules d'hématite ont une interface de contact plus grande entre le solide et la solution, aucune relation n'a été trouvée entre la taille et photoactivité [94]. En effet les

petites particules permettent la diffusion de la lumière ce qui pourrait interférer avec l'absorption et diminuer par conséquent leur photoactivité. Au contraire, les échantillons les plus actifs sont ceux qui ont montré une meilleure solubilité des espèces Fe(III) en Fe(II).

Par ailleurs, Certains auteurs ont indiqué que la dégradation des polluants organiques dans le système oxydes de fer/H₂O₂ peut être nettement accélérée à des pH neutres sous irradiation UV. En effet, à ce pH les oxydes de fer présentent une très faible solubilité et la dégradation des polluants n'implique que des réactions hétérogènes, conduisant à une décomposition non contributive de H₂O₂. Dans ce cas, les interactions électrostatiques entre la surface du catalyseur et les composés organiques deviennent importantes [100].

I.13. Traitement des chlorophénols par les procédés d'oxydation avancée

I.13.1. Généralités

Les chlorophénols sont introduits dans l'environnement par les activités humaines. En raison de leurs propriétés anti-microbiennes à large spectre, les chlorophénols ont été utilisés comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectants. Ils sont en outre utilisés dans la synthèse des herbicides, fongicides et insecticides [109]. Les chlorophénols peuvent aussi être générés comme sous-produits résultant de l'incinération des ordures ménagères, du blanchiment des pâtes à papiers ou lors de la désinfection avec le chlore des eaux destinées à la consommation humaine [113]. A cause de leurs origines multiples, les chlorophénols peuvent se trouver dans les eaux souterraines, les eaux usées et les sols [114] et souvent dans la chaîne trophique avec des degrés de pollution bas [115].

Seulement une petite fraction (5 %) des chlorophénols : 2-CP, 2,4-DCP, et 2,4,6-TCP présents dans l'environnement est dispersée dans l'atmosphère. Ces rejets atmosphériques principalement associés à la fabrication et à l'utilisation des chlorophénols peuvent aussi provenir de l'incinération de résidus chlorés. La majeure partie (85 %) de ces chlorophénols est retrouvée dans les eaux de surfaces.

I.13.2. Toxicité des chlorophenols

Le nombre et la position des atomes de chlore a une influence sur la toxicité des chlorophénols. Ceux possédant des atomes de chlore en position 2 par rapport au groupe OH du phénol sont relativement peu toxiques (certainement à cause de l'encombrement stérique que cause l'atome de chlore au groupe hydroxyle) et très peu stables par rapport aux isomères

substitués en position 3 [116]. Plus il y a d'atomes de chlore sur le phénol, plus le chlorophénol correspondant est toxique à condition qu'il soit soluble.

La toxicité dépend aussi du pH: en milieu acide, les chlorophénols sont sous forme moléculaire plus toxiques et entraînent ainsi la destruction des membranes biologiques. En milieu neutre ou basique, ils sont peu toxiques à cause de la prédominance de la forme ionique [109]. Une fois introduits dans l'environnement, les chlorophénols se retrouvent en grande partie dans les eaux; seule une petite quantité se retrouve dans l'air où elle est oxydée par le rayonnement solaire. Les chlorophénols s'adsorbent fortement dans les sols acides et riches en matières organiques. Dans les eaux de surface, ils s'incorporent aux sédiments par adsorption. Ils peuvent ainsi persister pendant plusieurs années. Par l'action de certains micro-organismes présents dans ces milieux, ils se retrouvent dans l'environnement.

Aux concentrations voisines de 0,1µg/L, les chlorophénols engendrent un goût et une odeur désagréables dans les eaux destinées à la consommation humaine [117]. Leur concentration limite dans ces eaux est fixée à 10 µg /L.

Tableau I-13: Toxicité des quelques dérivés phénoliques

Composés	Seuil de toxicité dans l'eau (mg.L ⁻¹)
Phénol	-
2-chlorophénol	1,72
3-chlorophénol	3,47
4-chlorophénol	1,16
2,4-dichlorophénol	2,96
Pentachlorophénol	-
Hydroquinone	0,639
Résorcinol	-
pyrocatechol	-

I.13.3. Propriétés physicochimiques des chlorophénols

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore. Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (point de

fusion allant de 33 à 191 °C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9 °C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, par exemple le pentachlorophénol a une solubilité de 9,6 mg.L⁻¹ à 20°C. Leur pression de vapeur est faible dans le cas des composés de poids moléculaire élevé. Leur solubilité dans l'eau qui est faible peut être accrue par la formation de leurs sels de sodium ou de potassium. Le pentachlorophénol est le plus rémanent des chlorophénols.

I.13.4. Les effets sur la santé

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins des animaux de laboratoire et, à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux. Ils sont fixés par les glucuronides et les sulfates dans le foie. Le 2,3,5,6-tétrachlorophénol est métabolisé en une substance plus toxique, la tétrachloro-p-hydroquinone. Les chlorophénols sont éliminés à l'état libre principalement dans l'urine, et une proportion beaucoup plus faible est éliminée dans les matières fécales.

L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés cause des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse et d'ataxie, des convulsions et des évanouissements. Par contre, l'intoxication aiguë par le pentachlorophénol se caractérise par les symptômes suivants : faiblesse générale, fatigue, ataxie, maux de tête, anorexie, sudation, hyperpyrexie, nausées, ... pouvant conduire jusqu'à la mort (la dose mortelle de pentachlorophénol chez l'homme par ingestion est de 29 mg.kg⁻¹ p.c).

Dans notre étude nous avons choisi le 2,4-chlorophénol (2,4-DCP) comme un modèle des chlorophénols.

I.13.5. Le comportement du 2,4-DCP

❖ dans l'eau

Lorsqu'il atteint les eaux de surface, le 2,4-dichlorophénol a une forte tendance à s'adsorber sur les particules en suspension. La phase demeurant libre dans l'eau se volatilise dans l'atmosphère, des demi-vies de 70 à 514 jours, obtenues par modélisation, ont été rapportées. D'autres études de modélisation ont montré que la demi-vie du 2,4-dichlorophénol dans les systèmes aquatiques variait respectivement de 94 à 306 jours, selon la prise en considération ou non du compartiment "sédiment" dans le modèle.

❖ **Dans les sols**

Lorsqu'il est présent dans le sol, le 2,4-dichlorophénol a une mobilité faible à modérée. Compte tenu de sa constante de Henry, la volatilisation du 2,4-dichlorophénol à partir de sols humides constitue un processus de transfert important. Pour les mêmes raisons, la volatilisation à partir d'un sol sec est relativement faible. Dans les sols alcalins (pH = 10), le 2,4-dichlorophénol sera présent sous forme principalement ionisée donc dissociée, ce qui réduit son adsorption sur le matériel particulaire, à l'inverse, dans des sols acides, l'adsorption sera plus élevée, ce qui limitera sa mobilité.

L'adsorption sur les particules de sol est gouvernée par le pH et le pourcentage d'ions oxydes [118]. Compte tenu du pKa de 7,8 à 20°C, le 2,4-dichlorophénol est sous forme ionisée à pH 10 et sous forme non dissociée à pH < 7. La forme ionisée ne s'adsorbe pas sur les sols organiques neutres ou chargés négativement. Il en est de même pour la forme non-ionisée [119].

❖ **Dans l'air**

Compte tenu de sa pression de vapeur, le 2,4-dichlorophénol émis dans l'atmosphère n'est présent que sous forme de vapeur. En cas de précipitations, le 2,4-dichlorophénol peut être entraîné par la pluie et s'introduire dans les compartiments terrestres (sols, eau et sédiments).

I.14. Résultats antérieurs relatifs à la photodégradation du 2,4-DCP

Les chlorophenols constituent une classe importante de polluants organiques et ont été étudiés depuis de longues années. Le 2,4-DCP est un composé fréquemment choisi dans les travaux de recherche sur les réactions photocatalytiques. La photochimie de ce polluant a débuté par des études réalisées par photolyse directe en solution aqueuse [120] et se dirige actuellement vers l'utilisation des procédés d'oxydation avancée entre autre l'ozonation [121], le photo-Fenton [122], la photocatalyse [123,124]. Cependant très peu de travaux ont été réalisés sur la dégradation du 2,4-DCP en présence des oxydes de fer.

T. Sehili et *coll.* ont étudié la dégradation du 2,4-dichlorophénol en suspension aqueuse en présence de ZnO (2 g.L⁻¹). L'irradiation de la solution à 365 nm conduit à la formation de plusieurs sous-produits qui ont été analysés par une HPLC couplée à la GC/MS. Un mécanisme réactionnel a été proposé. La principale réaction initiale est l'hydroxylation en position ortho et para par rapport au groupement OH du phénol. Les principaux sous-produits identifiés étaient la chlorohydroquinone et le 3,5-dichlorocatéchol, la formation du

4-chlorocatéchol et du chlorohydroxybiphényle comme produits minoritaires a été également observée.

L'ajout de l'Ethanol comme inhibiteur des radicaux hydroxyle confirme l'implication de ces oxydants dans la dégradation du 2,4-DCP à 70 % tandis que les trous positifs formés à la surface de ZnO sont responsables de 30 % de la dégradation [125].

Le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) étant un produit de dégradation du 2,4-D, k. Djebbar et T. Sehili ont cherché à analyser la cinétique de cette transformation en étudiant la dégradation du 2,4-Dichlorophénoxy acétique acide (2,4-D) dans des suspensions aqueuses de ZnO et de TiO₂. Ces auteurs ont identifié la chlorohydroquinone et le 2,4-DCP comme produits majoritaires dans la dégradation du (2,4-D). L'ajout des ions chlorure ou bicarbonate dans le milieu réactionnel ralentit le taux de photodégradation du 2,4-D par piégeage des radicaux hydroxyle. L'inhibition partielle de la cinétique de photodégradation par l'éthanol est attribuée à l'implication des radicaux [•]OH dans la première étape de la réaction [126]. Ils ont avancé le mécanisme de dégradation suivant (figure I-14).

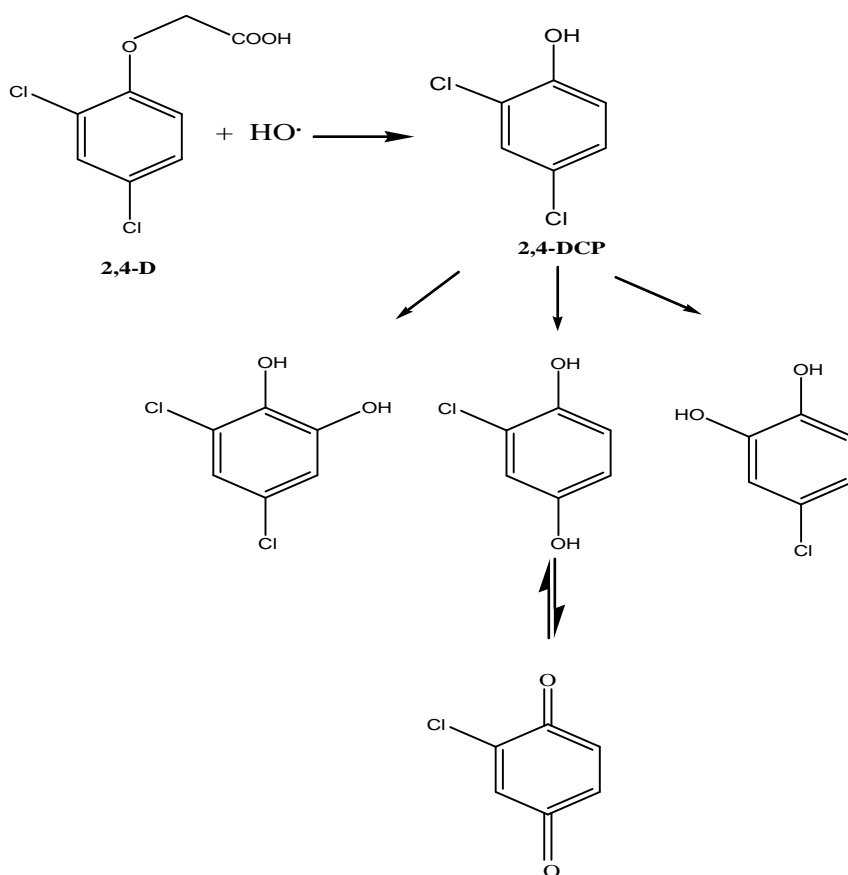


Figure I-14: Mécanisme de la dégradation du 2,4-D (majoritaire) [126].

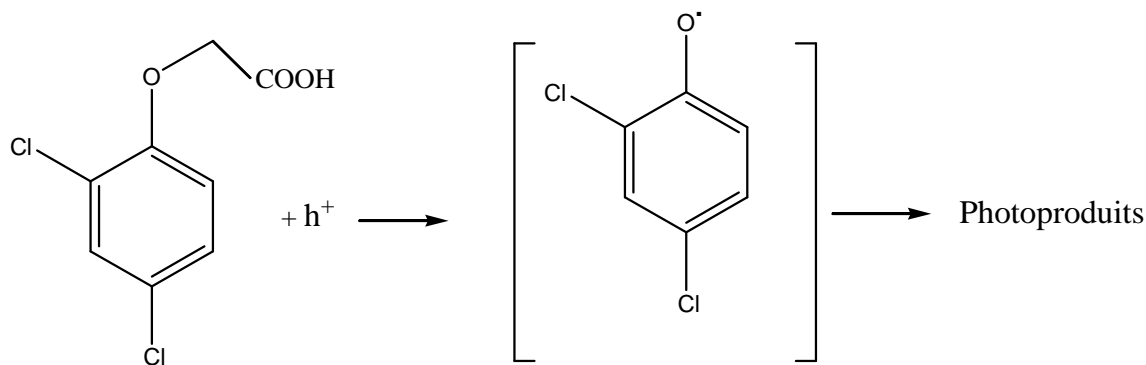


Figure I-15: Mécanisme de la dégradation du 2,4-D (minoritaire) [126].

Bandara et *coll.* ont étudié la photodégradation de quelques dérivés phénoliques chlorés mono, di, tri-chlorophénols en présence d'hématite - Fe₂O₃ sous la lumière visible visant en premier lieu l'identification des produits intermédiaires formés ou ceux considérés comme produits terminaux stables. Ils ont identifié le 2-chlorocatechol, 1,2-catechol, 2-hydroxy- 1,4-catechol, 2-hydroxy- 1,4-benzoquinone et 1,4-benzoquinone. Dans le système hématite / lumière visible, le 2,4-DCP est le polluant le plus facile à dégrader comparativement aux autres dérivés phénoliques chlorés utilisés, la photodégradation suit l'ordre suivant : 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) < 2,3-dichlorophenol (2,3-DCP) < 2-chlorophenol (2-CP) < 2,4-DCP. De plus la dégradation est nettement meilleure en présence de la goethite que l'hématite. Par ailleurs, la minéralisation est totale en présence de TiO₂ alors qu'elle est partielle en présence d'hématite [67].

Lejin Xu et *coll.* ont étudié la dégradation du 2,4-DCP dans le système Fenton-like (Fe₃O₄ magnétique nanoparticules /H₂O₂). Ils ont observé que la dégradation totale du 2,4-DCP (100mg/L) est obtenue en 180 minutes ainsi que la réduction du COT est de 51% pour une solution initialement à 1.0 g.L⁻¹ MNPs, H₂O₂ 12 mM. pH 3, T= 30°C). Plusieurs sous-produits ont été identifiés par l' HPLC/UV : 2-chlorohydroquinone, 2-chlorobenzoquinone, 4,6-dichlororesorcinol. Après plusieurs hydroxylations, l'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation de l'acide maleique, fumarique qui vont être dégradés à leur tour en petites molécules organiques tels que l'acide acétique et formique [127].

Les travaux de lei wang et *coll.* portant sur la dégradation du 2,4-DCP photoinduite par les complexes Fe(III)-carboxylate (tartrate, citrate, pyruvate) en phase homogène ont démontré que la dégradation suit l'ordre suivant: Fe(III)-tartrate < Fe(III)-citrate < Fe(III)(OH)²⁺ <

Fe(III)-pyruvate. Dans ces systèmes le rendement de formation des ions ferreux suit l'ordre inverse à part le Fe(III)-pyruvate qui a montré une forte formation des ions ferreux.

Ils ont identifié par la HPLC /ES /MS les produits intermédiaires suivants : le 4-chlorophénol, le chlorocatechol / chlorohydroquinone et le 4,6-dichlororesorcinol. Pour des temps d'irradiations plus longs, ils ont observé que la disparition des produits intermédiaires se poursuit par l'apparition d'acides de petits poids moléculaire tels que l'acide oxalique, l'acide formiqueils ont avancé le mécanisme de dégradation suivant (figure I-16) [128].

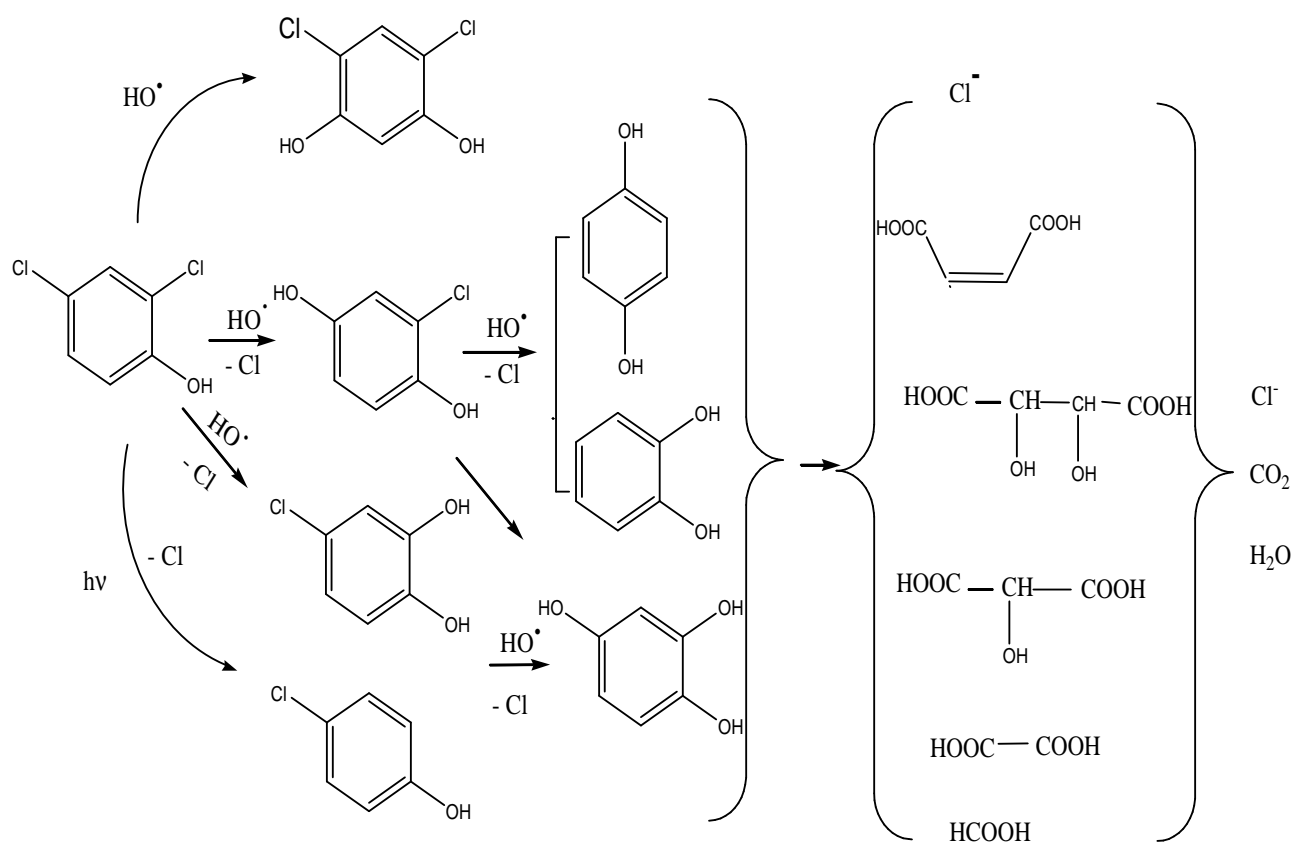


Figure I-16: Mécanisme de dégradation du 2,4-DCP [128].

W.Chu et coll. ont trouvé que la dégradation du 2,4-DCP dépend fortement de la concentration initiale des ions ferriques (Fe^{3+}) dans le procédé photo-Fenton like en phase homogène ($Fe^{3+}/H_2O_2/UVC$). L'identification des intermédiaires réactionnels a été faite par la LC/MS: chlorohydroquinone, 4-chlorocatechol, 2-chloro-1,4-benzoquinone, 3,5-dichlorocatechol, 2,4-dichlororesorcinol, 4,6-dichlororesorcinol, 3,5-dichloro-2-hydroxy 1,4-benzoquinone [129].

Références bibliographiques

- [1] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, 9 (1987) 335-352.
- [2] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today*. 53 (1999) 51-59.
- [3] A. Goi, *Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation: Tallinn University of Technology Press*, 2005.
- [4] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, Wet air oxidation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 34 (1995) 2-48.
- [5] R.G. Zepp, D.M. Cline, Rates of direct photolysis in aquatic environment, *Environmental Science & Technology*. 11 (1977) 359-366.
- [6] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical reviews*. 95 (1995) 735-758.
- [7] H. Yatmaz, C. Wallis, C. Howarth, The spinning disc reactor–studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor, *Chemosphere*. 42 (2001) 397-403.
- [8] H. Maeda, K. Ikeda, K. Hashimoto, K. Ajito, M. Morita, A. Fujishima, Microscopic observation of TiO₂ photocatalysis using scanning electrochemical microscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*. 103 (1999) 3213-3217.
- [9] G. Crini, P.M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique vol. 339: Presses Univ. Franche-Comté*, 2007.
- [10] R. Sauleda, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light, *Applied Catalysis B: Environmental*. 29 (2001) 135-145.
- [11] J. Boyce, Spectroscopy in the vacuum ultraviolet, *Reviews of Modern Physics*. 13 (1941) 1-57.
- [12] J.A. Samson, *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*, ed: Wiley, New York, 1967.
- [13] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*. 63 (2008) 515-582.
- [14] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des*

- polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 22 (2009) 535-564.
- [15] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 22 (2009) 535-564.
- [16] Y. Li, Y. Lu, X. Zhu, Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron, *Journal of hazardous materials*. 132 (2006) 196-201.
- [17] M. Lapertot, C. Pulgarín, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, L. Pérez-Estrada, I. Oller, *et al.*, Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, *Water research*. 40 (2006) 1086-1094.
- [18] A. Moncayo-Lasso, R.A. Torres-Palma, J. Kiwi, N. Benítez, C. Pulgarin, Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, *Applied Catalysis B: Environmental*. 84 (2008) 577-583.
- [19] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment, *Water research*. 43 (2009) 661-668.
- [20] M. Ormad, J. Ovelleiro, J. Kiwi, Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2, 4-dichlorophenol using low energy light: identification of intermediates, *Applied Catalysis B: Environmental*. 32 (2001) 157-166.
- [21] C.G. Joseph, G.L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review, *Ultrasonics Sonochemistry*. 16 (2009) 583-589.
- [22] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres. I, *Bios*. 23 (1992) 67-70.
- [23] E. Land, M. Ebert, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Transactions of the Faraday Society*. 63 (1967) 1181-1190.
- [24] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$ in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17 (1988) 513-886.
- [25] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*. 93 (1993) 671-698.
- [26] C.V. Sonntag, H.P. Schuchmann, peoxyl radicals in aqueous solution. In *peroxyl radicals*, , J. Wiley and sons, new york ed., 1997.

- [27] C.V. Sonntag, H.P. Schuchmann, elucidation of peroxy radicals reactions in aqueous solution with radiation chemistry technology *angew. Chem. Int. ed. eng. ed.* 30(1991).
- [28] S.O. Pehkonen, Y. Erel, M.R. Hoffmann, Simultaneous spectrophotometric measurement of iron (II) and iron (III) in atmospheric water, *Environmental science & technology.* 26 (1992) 1731-1736.
- [29] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted iron(III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 26 (1992) 944-951.
- [30] N. Neveux, N. Aubertin, R. Gerardin, O. Evrard, "Stabilized Ferrates (VI): synthesis method and applications," in *Chemical Water and Wastewater Treatment III*, ed: Springer, (1994) 95-103.
- [31] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, Wiley-VCH, Weinheim ed., 1991.
- [32] J.P. Jolivet, L'interface oxyde-solution, Chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde'. Inter Edition. CNRS Editions, Paris 1994.
- [33] R. Cornelle, U. Schwertmann, *The iron oxides*. Wiley-VCH GmbH & Co, KGaA.(2003).
- [34] B. Rusch, "Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minérale / solution.," UFR sciences et Techniques de la matière et des procédés, Ecole doctorale SESAMES, Nancy, Université Henri Poincaré – Nancy 1. PhD, 2010.
- [35] E.A. Jenne, Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides, *ADVANCES IN CHEMISTRY*, NO 73, PP 337-387, 1968. 51 P, 6 FIG, 1 TAB, 257 REF.(1968).
- [36] U. Schwertmann, "Iron oxides in the laboratory preparation and characterization Second," ed: Edition Germany Wiley-VCH, 2000.
- [37] J. Majzlan, A. Navrotsky, U. Schwertmann, Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim \text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim \text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $-\text{Fe}_2\text{O}_3$, *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 68 (2004) 1049-1059.
- [38] J.R. Bargar, G.E. Brown Jr, G.A. Parks, Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption

- products and surface functional groups on iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61 (1997) 2639-2652.
- [39] U. Schwertmann, J. Friedl, H. Stanjek, From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite, *J. Colloid Interface Sci.* 209 (1999) 215-223.
- [40] C. R.M, S. U, *The iron oxides*, VCH Verlag, Weinheim ed., 1996.
- [41] G. V, "Adsorption des métaux lourds sur les oxydes magnétiques vers les procédés magnétiques de décontamination et d'expertise des sites pollués.," Thèse de doctorat université de droit d'économie et des sciences d'Aix Marseille III, 1999.
- [42] W. Stumm, G. Furrer, The dissolution of oxides and silicates, Examples of surfacelcoordinationlcontrolled kinetics. *Aquatic Surface Chemistry WileylInterscience.*(1987) 197-219.
- [43] W. Stumm, G. Furrer, E. Wieland, B. Zinder, "The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates," in *The chemistry of weathering*, ed: Springer, (1985) 55-74.
- [44] R.M. Cornell, P.W. Schindler, Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. *Clays and Clay Minerals*, 27 (1987) 402-410.
- [45] D. McKnight, B. Kimball, K. Bencala, Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream, *Science*. 240 (1988) 637-640.
- [46] D.R. Lovley, Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction, *Microbiological reviews.* 55 (1991) 259-287.
- [47] S. Banwart, S. Davies, W. Stumm, The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite ($\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by ascorbate, *Colloids and Surfaces.* 39 (1989) 303-309.
- [48] J. Torrent, U. Schwertmann, V. Barron, The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite, *Clay Miner.* 22 (1987) 329-337.
- [49] Lim-Nunez, R., Gilkes, R.J., 1987. Acid dissolution of synthetic metal-containing goethites and hematites. In: Schultz, L.G., Van Olphen, H., Mumpton, F.A. (Eds.), *Proc. Int. Clay Conf. Denver (1985)*. Clay Min. Soc. Bloomington, Indiana, pp. 197–204
- [50] U. Schwertmann, Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant and soil.* 130 (1991) 1-25.
- [51] J.F. de Lima, R.F. Martins, C.R. Neri, O.A. Serra, ZnO: CeO₂-based nanopowders with low catalytic activity as UV absorbers, *Applied Surface Science.* 255 (2009) 9006-9009.

- [52] Z. Zhang, C. Boxall, G. Kelsall, Photoelectrophoresis of colloidal iron oxides 1. Hematite (α -Fe₂O₃), Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 73 (1993) 145-163.
- [53] L.A. Marusak, R. Messier, W.B. White, Optical absorption spectrum of hematite, α -Fe₂O₃ near IR to UV, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 41 (1980) 981-984.
- [54] D.M. Sherman, Electronic structures of iron (III) and manganese (IV)(hydr) oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments, Geochimica et Cosmochimica Acta. 69 (2005) 3249-3255.
- [55] E.A. Cloutis, K.A. McCormack, J.F. Bell, A.R. Hendrix, D.T. Bailey, M.A. Craig, *et al.*, Ultraviolet spectral reflectance properties of common planetary minerals, Icarus. 197 (2008) 321-347.
- [56] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, Hematite (α -Fe₂O₃) with various morphologies: ionic liquid-assisted synthesis, formation mechanism, and properties, ACS nano. 3 (2009) 3749-3761.
- [57] J. Tossell, D. Vaughan, K. Johnson, Electronic structure of ferric iron octahedrally coordinated to oxygen, Nature. 244 (1973) 42-45.
- [58] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, Water Research. 35 (2001) 1022-1028.
- [59] P. Mazellier, M. Bolte, Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 132 (2000) 129-135.
- [60] K.M. Cunningham, M.C. Goldberg, E.R. Weiner, Mechanisms for aqueous photolysis of adsorbed benzoate, oxalate, and succinate on iron oxyhydroxide (goethite) surfaces, Environmental science & technology. 22 (1988) 1090-1097.
- [61] P. Pichat, M. Fox, M. Fox, M. Channon, Photoinduced electron transfer, Part D, Cap. 6 (1988).
- [62] R.L. Valentine, H.A. Wang, Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide, Journal of environmental engineering. 124 (1998) 31-38.
- [63] J.X. Ravikumar, M.D. Gurol, Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand, Environmental science & technology. 28 (1994) 394-400.

- [64] S. H. Kong, R.J. Watts, J. H. Choi, Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide, *Chemosphere*. 37 (1998) 1473-1482.
- [65] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides, *Water Research*. 35 (2001) 2291-2299.
- [66] M. P, these universitaire Blaise Pascal, clément –Ferrand., 1997.
- [67] J. Bandara, J. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, 2. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: comparison with titanium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*. 34 (2001) 321-333.
- [68] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α - Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 48 (1989) 161-169.
- [69] B.C. Faust, M.R. Hoffmann, Photoinduced reductive dissolution of α -iron oxide (α - Fe_2O_3) by bisulfite, *Environmental science & technology*. 20 (1986) 943-948.
- [70] S.O. Pehkonen, R.L. Siefert, M.R. Hoffmann, Photoreduction of iron oxyhydroxides and the photooxidation of halogenated acetic acids, *Environmental science & technology*. 29 (1995) 1215-1222.
- [71] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications—a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77 (2002) 102-116.
- [72] D. Robert, A. Piscopo, J.V. Weber, Selective solar photodegradation of organopollutant mixtures in water, *Solar Energy*. 77 (2004) 553-558.
- [73] Y. Paz, Preferential photodegradation—why and how?, *Comptes Rendus Chimie*. 9 (2006) 774-787.
- [74] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J. M. Laîné, Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*. 26 (2000) 153-171.
- [75] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, S. Zhou, Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the α - Fe_2O_3 /oxalate suspension under UVA light irradiation, *Journal of hazardous materials*. 153 (2008) 426-433.
- [76] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*. 53 (1999) 115-129.
- [77] C.N. Satterfield, Mass transfer in heterogeneous catalysis: The MIT Press, 1970.
- [78] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environmental science & technology*. 19 (1985) 480-484.

- [79] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. Jimenez, A. Justo, A. Gonzalez-Elipe, J. M. Herrmann, *et al.*, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental*. 7 (1995) 49-63.
- [80] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*. 26 (2000) 193-206.
- [81] F. B. Li, J. J. Chen, C. S. Liu, J. Dong, T. x. Liu, Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol A, *Biology and fertility of soils*. 42 (2006) 409-417.
- [82] E.M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, F.J. Beltrán, Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*. 89 (2009) 214-222.
- [83] B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science & Technology*. 27 (1993) 2517-2522.
- [84] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*. 31 (1997) 787-798.
- [85] F. Gulshan, S. Yanagida, Y. Kameshima, T. Isobe, A. Nakajima, K. Okada, Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution, *Water research*. 44 (2010) 2876-2884.
- [86] Q. Lan, F. B. Li, C. X. Sun, C. S. Liu, X. Z. Li, Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination, *Journal of hazardous materials*. 174 (2010) 64-70.
- [87] F. Li, X. Li, X. Li, T. Liu, J. Dong, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, *Journal of colloid and interface science*. 311 (2007) 481-490.
- [88] C. Liu, F. Li, X. Li, G. Zhang, Y. Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 252 (2006) 40-48.
- [89] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environmental Science & Technology*. 33 (1999) 2418-2424.

- [90] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling, *Environmental Science & Technology*. 33 (1999) 2726-2732.
- [91] W.P. Kwan, B.M. Voelker, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems, *Environmental science & technology*. 37 (2003) 1150-1158.
- [92] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Water Research*. 33 (1999) 2929-2936.
- [93] C. Walling, A. Goosen, Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates, *Journal of the American Chemical Society*. 95 (1973) 2987-2991.
- [94] L. Demarchis, M. Minella, R. Nisticò, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 307 (2015) 99-107.
- [95] M. C. Lu, Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite, *Chemosphere*. 40 (2000) 125-130.
- [96] M. J. Liou, M. C. Lu, Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials*. 151 (2008) 540-546.
- [97] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*. 26 (1992) 944-951.
- [98] A. Safarzadeh-Amiri, J. Bolton, S. Cater, The use of iron in advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 1 (1996) 18-26.
- [99] E. Garrido-Ramírez, B. Theng, M. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review, *Applied Clay Science*. 47 (2010) 182-192.
- [100] W.P. Kwan, B.M. Voelker, Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems, *Environmental science & technology*. 38 (2004) 3425-3431.
- [101] S. S. Lin, M.D. Gurol, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications, *Environmental Science & Technology*. 32 (1998) 1417-1423.

- [102] W.P. Kwan, "Kinetics of the Fe (III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results," Massachusetts Institute of Technology, 1999.
- [103] J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao, C.Y. Jimmy, Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/ -FeOOH, *Applied Catalysis B: Environmental*. 39 (2002) 211-220.
- [104] B.R. Petigara, N.V. Blough, A.C. Mignerey, Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils, *Environmental science & technology*. 36 (2002) 639-645.
- [105] F. Haber, J. Weiss, "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1934 (332-351).
- [106] Y. Ng Lee, R.M. Lago, J.L.G. Fierro, J. Gonzalez, Hydrogen peroxide decomposition over Ln_{1-x}AxMnO₃ (Ln, Applied catalysis. A, General. 215 (2001) 245-256.
- [107] J. Wu, M. Muruganandham, J. Yang, S. Lin, Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH, *Catalysis Communications*. 7 (2006) 901-906.
- [108] H. Mechakra, T. Sehili, M. Kribeche, A. Ayachi, S. Rossignol, C. George, Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 317 (2016) 140-150.
- [109] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*. 47 (2004) 219-256.
- [110] W.P. Kwan, B.M. Voelker, Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environmental science & technology*. 36 (2002) 1467-1476.
- [111] A. Voegelin, S.J. Hug, Catalyzed oxidation of arsenic (III) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: an in situ ATR-FTIR study, *Environmental science & technology*. 37 (2003) 972-978.
- [112] C.R. Keenan, D.L. Sedlak, Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen, *Environmental science & technology*. 42 (2008) 1262-1267.
- [113] U.G. Ahlborg, T.M. Thunberg, H.C. Spencer, Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism, and environmental impact, *CRC Critical Reviews in Toxicology*. 7 (1980) 1-35.

- [114] R. Wegman, H. Van den Broek, Chlorophenols in river sediment in the Netherlands, *Water Research*. 17 (1983) 227-230.
- [115] J. Paasivirta, J. Särkkä, T. Leskijärvi, A. Roos, Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains, *Chemosphere*. 9 (1980) 441-456.
- [116] M. Grimwood, R. Mascarenhas, Proposed environmental quality standards for 2-, 3- and 4-chlorophenol and 2, 4-dichlorophenol in water: Environment Agency, 2000.
- [117] V. Veschuere H.K. (1983). *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*.
- [118] J. Artiola-Fortuny, W.H. Fuller, Humic substances in landfill leachates: I. humic acid extraction and identification, *Journal of Environmental Quality*. 11 (1982) 663-669.
- [119] R.L. Johnson, S.M. Brillante, L.M. Isabella, J.E. Houck, J.F. Pankow, Migration of Chlorophenolic Compounds at the Chemical Waste Disposal Site at Alkali Lake, Oregon–2. Contaminant Distributions, Transport, and Retardation, *Ground Water*. 23 (1985) 652-666.
- [120] G. Baum, T. Oppenländer, Vacuum-UV-oxidation of chloroorganic compounds in an excimer flow through photoreactor, *Chemosphere*. 30 (1995) 1781-1790.
- [121] M. Trapido, A. Hirvonen, Y. Veressinina, J. Hentunen, R. Munter, Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols, (1997).
- [122] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovó, D.F. Modé, Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process, *Chemosphere*. 48 (2002) 385-391.
- [123] W.Z. Tang, C. Huang, Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions, *Water Research*. 29 (1995) 745-756.
- [124] S. Sabhi, J. Kiwi, Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts, *Water Research*. 35 (2001) 1994-2002.
- [125] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, Photocatalysed transformation of chloroaromatic derivatives on zinc oxide IV: 2,4-Dichlorophenol, *Chemosphere*. 22 (1991) 1053-1062.
- [126] K. Djebbar, T. Sehili, Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Titanium Dioxide and Zinc Oxide in Aqueous Solution, *Pestic. Sci*. 54 (1998) 269-276
- [127] L. Xu, J. Wang, Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*. 123 (2012) 117-126.

- [128] L. Wang, C. Zhang, H. Mestankova, F. Wu, N. Deng, G. Pan, *et al.*, Photoinduced degradation of 2,4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates, *Photochemical & Photobiological Sciences*. 8 (2009) 1059-1065.
- [129] W. Chu, C. Kwan, K. Chan, S. Kam, A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation, *Journal of hazardous materials*. 121 (2005) 119-126.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination du substrat utilisé.

II.1. Produits chimiques et réactifs

2-chlorophenol (99% Aldrich), 4-chlorophenol (99% Aldrich), 2,4-dichlorophenol (Aldrich), Peroxyde d'hydrogène (Labosi, 30 %), Acide perchlorique (Merck, 60 %), Hydroxyde de sodium (Prolabo >97%), Tertiobutanol (Prolabo, 99%), Ether diéthylique, Isopropanol (Prolabochromanorm >97%), Acide oxalique, Acide citrique, Acide tartrique (99,5% , Prolabo), Acide malique (99%, Biochem, Chemopharma).

II.2. Produits pour dosages chimiques

1- Mesure de la Demande chimique en oxygène (DCO)

Sulfate de mercure HgSO_4 (99% BiochemChemopharma); Sulfate d'argent Ag_2SO_4 Sigma Aldrich; Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100 % Prolabo).

2- Dosage du Fe (II)

Acide sulfurique (97% VWR Prolabo Chemicols); 1,10-phénantroline (Fluka > 99%); Acétate de sodium (Prolabo > 99%).

3- Dosage du peroxyde d'hydrogène

Chlorure de titane (TiCl_4), Sigma Aldrich, Fluka analytical.

4- Produits pour analyse

Acétonitrile, qualité chromatographique, (Carlo Erba Reagenti), Méthanol (99,9 % Carlo Erba), Eau ultra-pure.

II.3. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (millipore). Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre de type HANNA équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH entre 4-7 ou 7-10).

II.3.1. Solutions pour dosage du Fe(II)

1. Tampon acétate de sodium (pH = 4,5)

Le tampon acétate de sodium a été préparé par mélange de 600 ml d'une solution 1N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complété à 1 litre avec de l'eau pure.

2. Solution mère de 1,10-phénantroline (1 g.L^{-1})

1.0 g de la 1,10-phénantroline a été diluée dans 1000 ml d'eau à température ambiante et maintenue à l'abri de la lumière. Une agitation est maintenue jusqu'à une dissolution complète.

II.3.2. Solutions pour dosage du peroxyde d'hydrogène

1. Solution acide de chlorure de titane.

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

II.3.3. Solutions pour la mesure de la DCO

1. Solution acide de sulfate d'argent

0,66 g de sulfate d'argent cristallisé a été dissoute dans 100 ml d'acide sulfurique concentré (36 N).

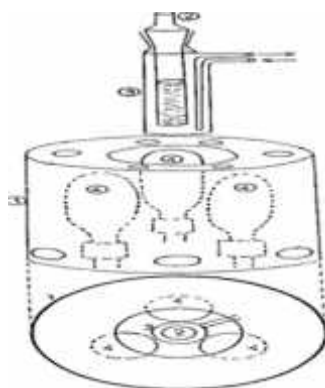
2. Solution de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3} \text{ M}$)

2,4518 g de dichromate de potassium a été dissoute dans 1000 ml d'eau à température ambiante, isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

II.4. Dispositifs d'irradiation

II.4.1. Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. La lampe UV utilisée est une lampe Philips HPW 125 émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante), est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en pyrex de diamètre 2 cm est placé au centre, entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement de la solution. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation (figure II.1). L'intensité lumineuse à 365 nm est mesurée à l'aide d'un radiomètre $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ (figure II.2).



- 1-Miroir cylindrique
- 2-Réacteur
- 3-Chemise de refroidissement
- 4-Lampe Philips HPW 125 W
- 5-Spectre des lampes

Figure II.1: Dispositif d'irradiation à 365 nm (système à 1 lampe)

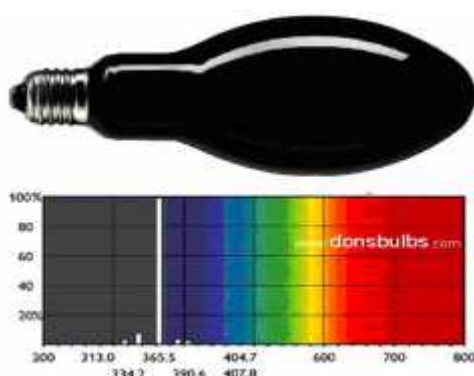


Figure II.2: Spectre d'émission de la lampe

II.4.2. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

Le dispositif utilisé dans ce cas, est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (figure II-3). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (figure II-4). Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs: éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

- 1 - Lampe
- 2- Cylindre à base elliptique
- 3- Réacteur en Pyrex
- 4- Agitateur
- 5- Robinet de remplissage

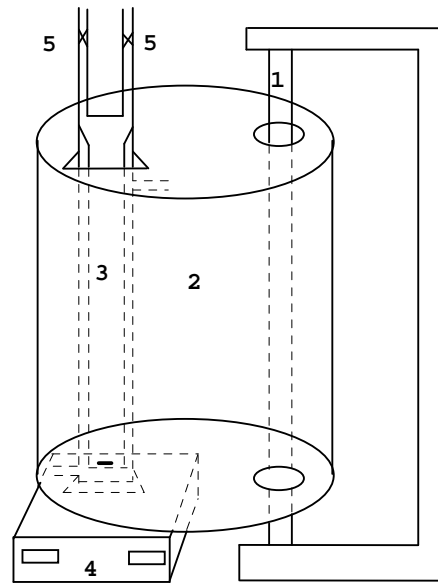


Figure II-3: Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

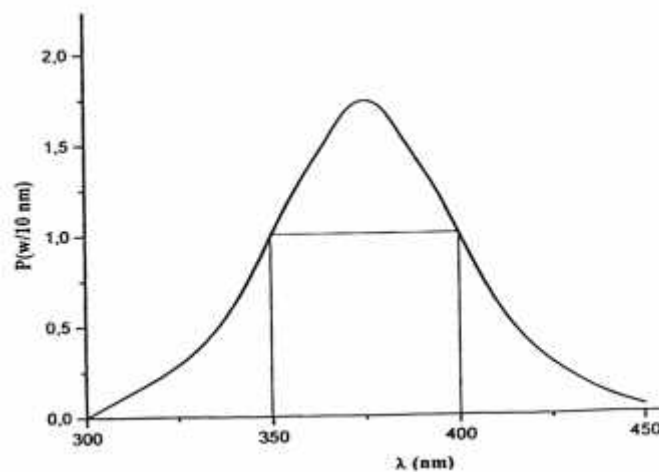


Figure II-4: Spectre d'émission de la lampe polychromatique

II.4.3. Irradiation en lumière naturelle

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans une station solaire du laboratoire LSTE durant les mois de Juillet, Aout 2014 pendant des journées ensoleillées (latitude N, 600 m au-dessus du niveau de la mer). Les réacteurs cylindriques en Pyrex sont posés verticalement. L'intensité lumineuse a été mesurée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W de

Vilber équipé de sondes centrées sur 254 et 365 nm et positionnées à hauteur de l'échantillon. La largeur spectrale de la bande de détection de chaque sonde est d'environ 2 nm.

II.5. Désoxygénation des solutions

La technique utilisée pour la désoxygénation des solutions a été réalisée par barbotage en continu à l'azote. Le temps de barbotage diffère en fonction du volume de solution: 30 minutes pour un volume supérieur à 10 mL.

Lors des irradiations en enceinte (volume de 50 mL), nous avons d'abord utilisé un barbotage à l'azote pendant 30 minutes, suivi d'un barbotage en continu à l'azote durant toute la durée de l'expérience.

II.6. Dégradation photocatalytique du 2,4-dichlorophénol

Dans les réactions de photodégradation du 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP), le volume de la solution à irradier est de 50 ml, le pH de la suspension 2,4-DCP/NIO (non ajusté) est de 8,4. La concentration initiale du 2,4-DCP est de 163 mg.L⁻¹ (soit 10⁻⁴ M). La concentration optimum en photocatalyseur déterminée dans le réacteur à recirculation est égale à 1 g.L⁻¹.

Dans la première partie, la détermination des caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés est primordiale pour la suite de l'étude. La spectrophotométrie va permettre de déterminer les coefficients d'extinction molaire pour choisir les longueurs d'onde d'irradiation adéquates. Elle va également permettre de mettre en évidence l'existence ou non des différentes formes ioniques de la molécule.

II.7. Démarche expérimentale

Au cours de ce travail, le 2,4-DCP a été choisi comme représentant de la famille des chlorophénols. Pour cela, la démarche suivie a été sensiblement la même.

Un volume de 50 mL et d'une solution aqueuse du polluant (2,4-DCP) est utilisé à une concentration initiale de 10⁻⁴ M et à température ambiante. Les solutions ont été préparées dans de l'eau ultra pure. Une quantité de 0,05g de l'oxyde de fer (NIO) est ajoutée à cette solution de 50 mL, ce qui correspond à une concentration en NIO de 1g/L.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 30 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à t= 0 minute. La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. Ces échantillons

sont filtrés à travers des filtres Millipore (porosité 0,45 μ m) afin d'éliminer le catalyseur et analyser la solution.

Lors de l'irradiation de systèmes complexe-polluant, nous avons suivi systématiquement la disparition des composés de départ par chromatographie liquide à haute performance, la formation des ions ferreux Fe(II) et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) a été suivie par spectrophotométrie. Les produits issus de la photodégradation (photoproduits) ont été identifiés principalement par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse UPLC/MS. Nous avons principalement utilisé comme technique la co-injection des produits authentiques commerciaux quand cela était possible.

II.8. Méthodes d'analyse

II.8.1. Analyses par spectrophotométrie UV-Visible

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.

Les spectres d'absorption des solutions sont été enregistrés par un spectrophotomètre "EVOLUTION 201" piloté par un ordinateur informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.8.2. Chromatographie liquide à haute performance CLHP

Afin de suivre la cinétique de disparition du 2,4-DCP et évaluer qualitativement la formation des photoproduits, un appareil de chromatographie liquide à haute performance (CLHP) a été utilisé. Il est de type Shimadzu à barrette diodes, utilisé seulement pour la détermination des spectres UV-Visible des photoproduits.

L'appareil est constitué :

- D'un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable modèle SPD-M10A VP à barrettes diode.
- D'un contrôleur modèle SCL-10A VP.
- De deux pompes modèle LC 8A.

- D'une colonne analytique de type NUCLEOSIL 100-5 C18 de longueur 25 cm et de 4,6 mm et d'une colonne préparative de type NUCLEOSIL 100-10 C18 de longueur 25 cm et de 20 mm.

Le système est contrôlé par un logiciel « Class VP5 » pour la mémorisation et le traitement des chromatogrammes. L'éluant utilisé est un mélange d'eau et de méthanol dont les pourcentages étaient ajustés à 40% et 60 % respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics.

II.8.3. Analyses par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

Les analyses UPLC-MS ont été effectuées à l'université de Lyon, France.

La Chromatographie Liquide à Ultra Haute Pression (UHPLC, Dionex 3000, Thermo Scientific, USA) couplée à un Spectromètre de masse Thermo-scientific Q-Exactive composé de quadripôles et d'un analyseur Orbitrap et équipé de sources electrospray opérant dans le mode d'ionisation négatif a été utilisée pour identifier les sous-produits. La colonne utilisée est de type Waters Acquity HSS T3 (1.8 μ m, 100 Å \times 2.1mm).

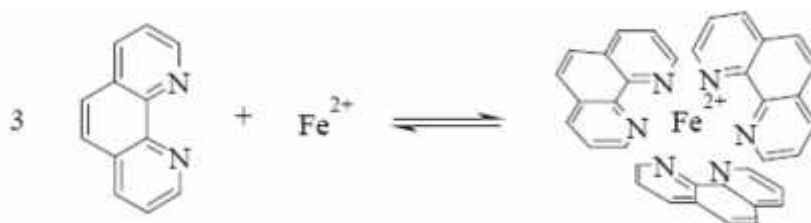
Les phases mobiles utilisées pour la séparation chromatographique étaient constituées de 100 % d'eau (phase A) et d'acétonitrile (phase B), et contenaient toutes deux 0,1 % d'acide formique. L'élution chromatographique a été réalisée selon les conditions de gradient indiqué comme suit. Le débit de phase mobile a été fixé à 0,3 mL/min. Nous avons fait un gradient pendant 22 min, en augmentant le pourcentage de l'éluant B de 1% (à 2 min) jusqu'à 100% (à 11 min). Les analyses HPLC/MS ont été effectuées à l'université Coruna A en Espagne.

II.9. Méthodes de dosage

II.9.1. Dosage du Fe(II)

- Méthode à la 1,10-phénanthroline.

Lors de l'irradiation de solutions contenant des espèces de Fe(III), il y a formation de Fe(II) ; pour doser cette quantité de Fe(II), nous avons utilisé la méthode basée sur la formation d'un complexe stable rouge-orangé entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline selon la réaction suivante :



Le protocole expérimental de cette technique consiste à mettre dans une fiole jaugée de 25 ml :

- 2,5 ml de tampon acétate (pH = 4,5).
- 2,5 ml de 1,10-phénanthroline (1g.L^{-1}).
- 0,5 ml de l'échantillon.

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure jusqu'à 25 ml.

Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions dont les concentrations en Fe(II) étaient connues (figure II.5). Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure pour que tous les ions ferreux réagissent. La lecture de l'absorbance s'effectue à 510 nm. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{510} = 11314,54\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. La concentration en Fe(II) de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{510} \times 25}{0,5 \ell \times v_{510}}$$

A : Absorbance

Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et égal à $11180\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ [1].

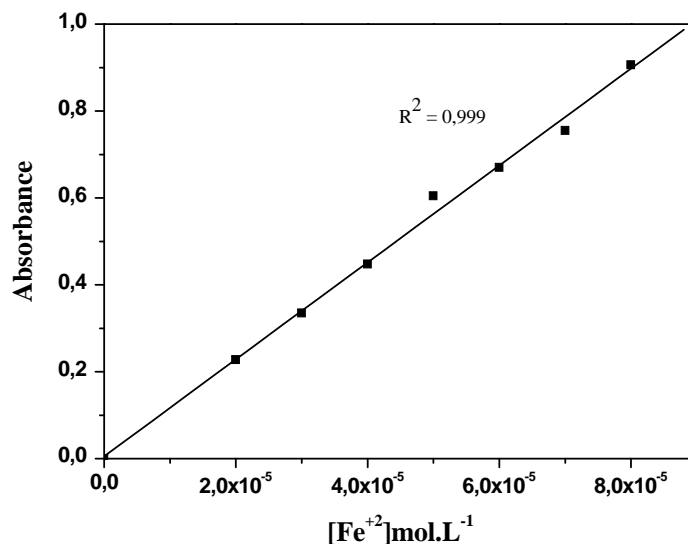


Figure II.5: Courbe d'étalonnage du Fe(II)

II.9.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel

- **Méthode au chlorure de titane**

Nous avons déterminé la concentration du peroxyde d'hydrogène résiduel par la méthode au chlorure de titane qui présente une gamme de concentration adaptée à notre cas (10^{-5} à 10^{-2} mol/L).

Le principe de cette technique est basé sur la formation d'un complexe jaune par la réaction des ions Ti^{4+} avec le peroxyde en milieu acide pour produire l'acide pertitanique (H_2TiO_4) est formé selon la réaction:



La formation de couleur jaune est presque immédiate et demeure très stable à température ambiante.

Le protocole expérimental de cette technique consiste de mettre, dans une fiole jaugée de 25ml :

- 2 ml d'une solution acide de chlorure de titane.
- 2 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N)
- 5 ml de l'échantillon à analyser.

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure.

Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ 10 min pour que tout le peroxyde d'hydrogène réagisse. La lecture de l'absorbance s'effectue à 410 nm. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{410} = 665 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (figure II.6).

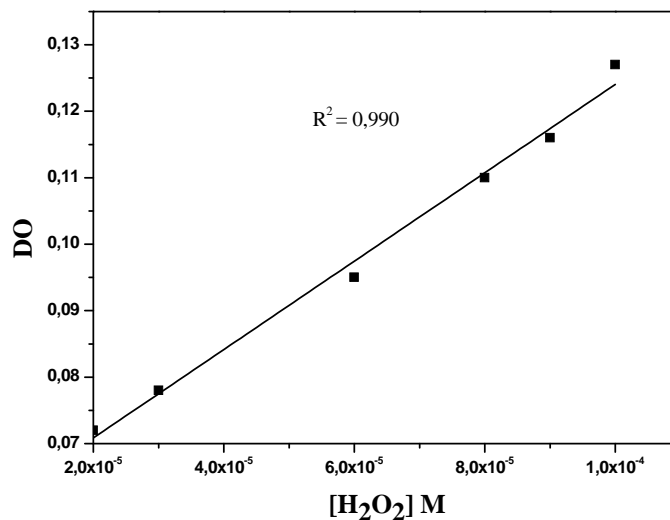


Figure II.6: Courbe d'étalonnage de H₂O₂.

La concentration de H_2O_2 est calculée par la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{(A_{\text{blanc}} - A_{\text{solution}})_{410} \times 25}{5 \ell \cdot v_{410}}$$

II.9.3. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO est la quantité d'oxygène consommé par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies. Ce test est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique. Ce dosage n'est significatif et les résultats ne peuvent être comparés que si le mode opératoire suivi est toujours strictement le même.

L'intérêt de la DCO réside dans la facilité de mise en œuvre de la méthode, dans sa normalisation (AFNOR T90-101).

Les échantillons sont prélevés au cours de l'irradiation à des intervalles de temps bien déterminés. Ainsi 2 mL de l'échantillon sont oxydés en milieu acide à chaud (148°C) en présence du bichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) pendant 2 heures. Le sulfate d'argent est utilisé comme catalyseur d'oxydation quant au sulfate de mercure, il permet de complexer les ions chlorures. Le bichromate (solution de couleur orange) oxyde les composés organiques avec formation d'ions chromique (de couleur verte).

Le protocole d'analyse est le suivant :

Introduire dans des tubes bien nettoyés et séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité) :

- 3 ml de la solution acide.
- 0,1g de sulfate de mercure.
- 2 ml d'échantillon.
- 1 ml de dichromate de potassium.

Après fermeture hermétique et homogénéisation, la minéralisation des solutions est assurée par un bloc chauffant de modèle WTW.CR3200 pendant 2h à 148°C. Mesurer l'absorbance correspondante à chaque solution préparée ci-dessus par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 440 nm, relative à la longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium.

La droite d'étalonnage, représentant la DCO, en fonction de l'absorbance est représentée sur la figure II.7.

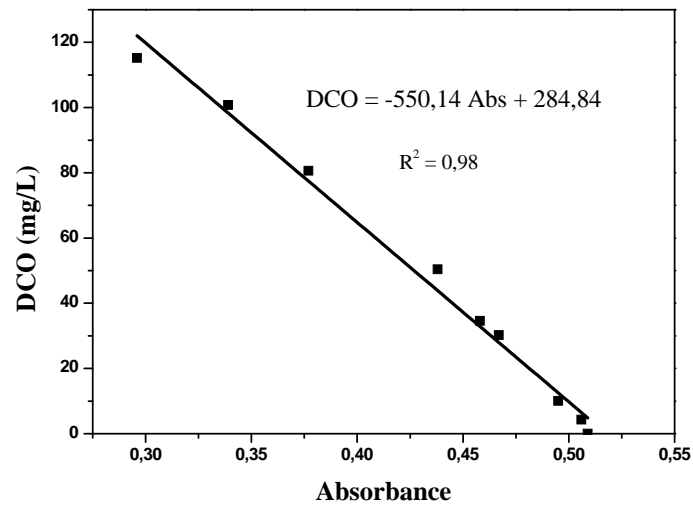


Figure II.7: Courbe d'étalonnage de la DCO

Références

- [1] S. Gartiser, L. Brinker, T. Erbe, K. Kummerer, R. Willmund, Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG, Acta hydrochimica et Hydrobiologica. 24 (1996) 90-97.
- [2] P. Baldoni-Andrey, "Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton," École nationale supérieure d'ingénieurs (Poitiers), 2001.

CHAPITRE III

DEGRADATION DU 2,4-DICHLOROPHENOL

PHOTOINDUITE PAR L'OXYDE DE FER NATUREL

III- Dégradation du 2,4-dichlorophénol photoinduite par l'oxyde de fer naturel

Cette partie est consacrée à la caractérisation de l'oxyde de fer naturel (NIO) et sur l'impact photochimique qu'il peut engendrer sur la dégradation du 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP).

La caractérisation analytique de cet oxyde de fer a été effectuée précédemment dans notre groupe [1,2,3]. Après avoir broyé les dépôts de fer, la poudre obtenue a été caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX), analyse aux rayons X à dispersion d'Énergie (EDX), la spectroscopie UV-Visible, La Microscopie électronique à balayage (MEB), la surface spécifique et le volume total des pores ont été mesurés par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller).

Avant de procéder aux irradiations, nous allons en premier lieu décrire le comportement de cet oxyde de fer en solution aqueuse en étudiant l'influence des acides organiques, inorganiques et également l'impact de la lumière sur la solubilité du fer. Nous décrirons ensuite l'étude de la dégradation du 2,4-DCP photoinduite par l'oxyde de fer à 365 nm et notamment l'influence de quelques paramètres sur le cours de la réaction photochimique tels que la longueur d'onde, le pH, la concentration du catalyseur et la température. Pour toutes les expériences, nous nous intéressons à la disparition du polluant en fonction du temps d'irradiation et les produits intermédiaires formés au cours du processus d'oxydation.

III.1. Caractérisation de l'oxyde de fer naturel

Les dépôts de fer provenant du gîte de fer de Chaabet -El - Ballout situé dans le Nord-Est Algérien ont été broyés, lavés avec de l'eau ultra pure et séchés à l'étuve à 45 °C, par la suite nous avons procédé à la caractérisation de ce minéral.

Les principales caractéristiques physicochimiques de cet oxyde de fer sont déterminées par :

- ❖ **La diffraction de rayons X (XRD):** L'identification des phases cristallographiques a été réalisée par un diffractomètre RX de marque D8 Advance Bruker NXS.

Le diffractogramme a révélé que les poudres du minéral correspondent à l'hématite (Fe_2O_3) avec la présence de très faibles traces de goethite [3].

- ❖ **La surface spécifique (Brunauer, Emmet et Teller (BET))**

Des expériences de physisorption de l'azote à 77,4 K ont permis de déterminer l'aire et le volume poreux par mesures de BET en utilisant un sorptiomètre (Quantachrome). La valeur de la surface spécifique égale à 79 m^2/g , le volume total des pores est de 0,08927 cm^3/g [3].

- ❖ **La Microscopie électronique à balayage (MEB):** La morphologie de la surface des échantillons de l'oxyde de fer a été observée par un microscope électronique à balayage de type HITACHI S-3400. Le diamètre moyen des particules de l'oxyde de fer naturel est de 1,46 μm [2].
- ❖ **L'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX):** elle donne la composition chimique en fonction des pourcentages massique. Ces analyses ont été faites dans des zones différentes de la poudre du minerai, elles révèlent que le fer et l'oxygène sont les constituants majoritaires avec des pourcentages respectivement égaux à 50 % et 38 %. Des traces de carbone, Aluminium, Silicium, Potassium, Calcium, Manganèse et Cuivre ont été aussi détectées (tableau III.I) [1]. Il est à noter que le silicium et l'aluminium forment des liaisons fortes avec l'oxygène afin de produire la silice SiO_2 et l'alumine Al_2O_3 . Ces impuretés n'ont aucune influence sur l'activité photocatalytique du minerai. Selon Fang Bai-li et coll. l'alumine Al_2O_3 et la silice SiO_2 ne sont pas actifs photochimiquement car ils n'absorbent pas la lumière au-delà de 200 nm à cause de leur large bande gap [4].

Tableau III.1 la composition élémentaire de NIO [1].

Elément	C	O	Al	Si	Ca	Mn	Fe
Concentration	7.4 \pm 2.3	38 \pm 2	0.5 \pm 0.1	1.53 \pm 0.31	2.1 \pm 0.3	1.5 \pm 0.25	50 \pm 3
%							

❖ **Les propriétés optiques d'absorption de la poudre de l'oxyde de fer**

L'hématite est caractérisée par l'énergie de la largeur de bande gap de 2,18 eV [5]. La génération des paires électrons trous positifs (e^-/h^+) peut donc être initiée par une source lumineuse de longueur d'onde inférieure à 600 nm ce qui permet évidemment l'utilisation des rayonnements solaires comme source d'énergie gratuite dans le but de dégrader les polluants organiques persistants.

III.2. Comportement de l'oxyde de fer naturel (NIO) en solution aqueuse

III.2.1. A pH libre

Les hydroxydes de fer contiennent approximativement 60 à 80% de fer, ce dernier étant lié de façon quasi-covalente à des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles. Il s'agit de structures cristallines dans lesquelles le fer est sous formes oxydées Fe(III), donc très stable.

Afin de mieux comprendre le comportement de l'oxyde de fer naturel (composé majoritairement d'hématite) en solution aqueuse, nous avons placé une solution aqueuse contenant 1g.L^{-1} de ce minerai sous agitation continue pendant trois jours dans le noir et à température ambiante. Après chaque prélèvement, une filtration de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un filtre millipore $0,45\ \mu\text{m}$ (figure III.1).

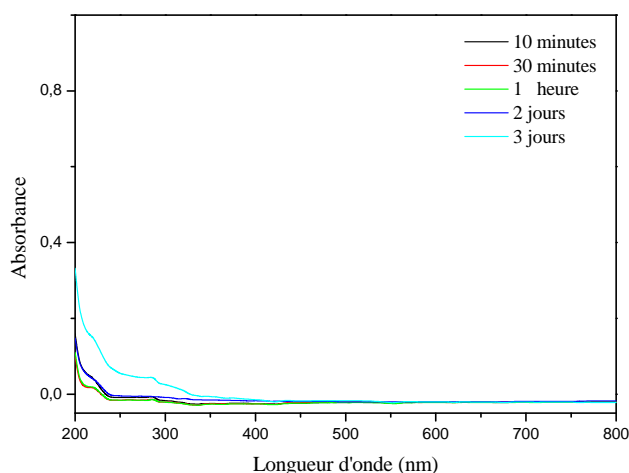


Figure III.1: Evolution du spectre UV-Visible de la solution aqueuse de NIO 1g.L^{-1}
pH = 8,4, T=22°C.

Aucune absorbance appréciable n'a été observée au niveau des spectres. En outre la présence du Fe(III) dans les filtrats à différents temps d'agitation n'a jamais pu être mise en évidence. Ceci confirme la stabilité et la non dissolution de NIO à pH libre (8,4).

Par ailleurs de nombreuses études ont montré qu'en phase aqueuse la dissolution du fer était favorisée par la présence des acides inorganiques à des pH acides (dissolution par protonation) [6] et par la présence des acides polycarboxyliques (complexation) [7,8].

Zinder et *coll.* ont comparé l'effet de l'oxalate et des protons sur la dissolution de la goéthite pour des valeurs de pH entre 3 et 6, ils ont obtenu des vitesses de dissolution 30 fois plus rapides par complexation organique que par protonation de la surface [9]. Pour cela, nous

avons réalisé quelques expériences afin d'étudier l'impact des acides organiques et inorganiques sur la solubilité du fer.

III.2.2. Dissolution par protonation (en présence de l'acide inorganique)

Pour mettre en évidence la dissolution de NIO en présence de l'acide chlorhydrique, le mode opératoire est le suivant: dans un bécher on introduit 100 ml d'eau, on ajoute ensuite sous vive agitation 0,1g de NIO et quelques gouttes de l'acide chlorhydrique (0,5 M) jusqu'à ce qu'on atteint le pH désiré. De même pour une concentration de 1 M de HCl. Les solutions sont maintenues sous agitation continue pendant sept jours dans le noir et à température ambiante. La figure III.2 présente l'évolution spectrale de NIO en présence des deux concentrations utilisées de l'acide chlorhydrique.

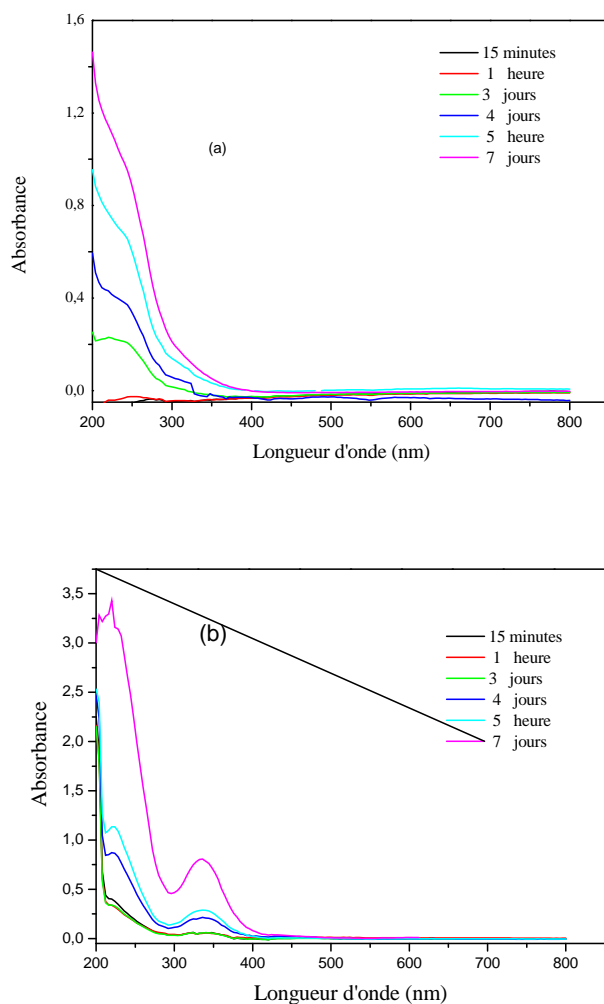


Figure III.2: Evolution du spectre UV-Visible de NIO (1g.L⁻¹)
a) milieu acide (0,5 M de HCl) [3], b) en milieu fortement acide (1 M de HCl, pH<1) [2].

Les spectres UV-Visible montrent une évolution de l'absorbance au fur et à mesure du temps d'agitation, cela est marqué surtout en figure b, ceci pourrait être attribué à la formation de nouvelles espèces de Fe^{3+} . En milieu acide, la principale réaction est l'adsorption du proton H^+ à la surface. Le proton polarise donc la liaison entre Fe-O et entraîne son affaiblissement conduisant ainsi à la libération du Fe(III) en solution. Martin et *coll.* ont constaté qu'il faut avoir une forte concentration en proton à la surface du minéral, pour pouvoir déstabiliser les liaisons Fe-O dans le cristal, ainsi faciliter sa dissolution [10].

III.2.3. Dissolution par complexation (en présence des acides carboxyliques)

Sous irradiation artificielle

Il est connu que certains acides carboxyliques, en particulier les polyacides forment des complexes stables avec le fer, qui en l'absence d'irradiation UV/Vis inhibent la réaction en immobilisant le métal sous une forme inactive. Cependant des travaux sur la dissolution d'hydroxydes de fer en présence du flux lumineux ont mis en évidence un second mécanisme de dissolution réductive, s'appuyant toujours sur la formation d'un complexe en surface du minéral Fe(III)-L, mais impliquant dans un second temps la réduction du fer en surface, facilitant ainsi la dissolution du complexe Fe(III)-L. La présence d'oxalate, mais également celle d'autres ligands organiques, comme, le citrate, tartrate permettrait la photo-réduction du Fe(III) en Fe(II) en agissant comme donneur d'électrons.

Afin d'étudier l'impact de la complexation organique sur la dissolution du fer, les principaux acides utilisés pour cette étude sont l'acide oxalique, tartrique, malique et malonique (acides dicarboxyliques) et l'acide citrique (tricarboxylique). La concentration initiale de ces acides égale à 5mM. Le Fe(II) provenant de la photoréduction des complexes Fe(III)-carboxylate a été suivi par dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline.

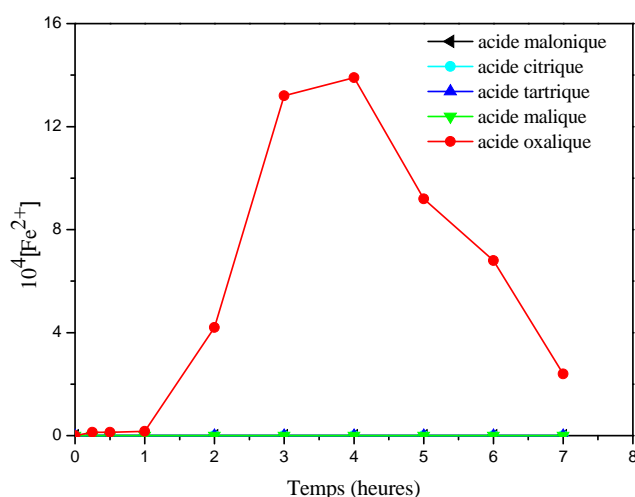


Figure III.3: Influence des acides carboxyliques ($5 \cdot 10^{-3}$ M) sur la dissolution de NIO sous irradiation UV (365 nm), $T=22^{\circ}\text{C}$.

Il ressort de la figure III.3 que, seul l'acide oxalique contribue à la photodissolution de NIO dans nos conditions expérimentales. On peut noter que la concentration maximale en Fe(II) a atteint $1,4 \cdot 10^{-3}$ M en 4 heures d'irradiation. En présence des acides citrique, malique, tartrique, malonique et malique, la concentration du Fe(II) est inférieure à la limite de détection.

La photodissolution est due au fait que les molécules de l'acide oxalique s'adsorbent fortement à la surface du catalyseur (NIO) et occupent ses sites actifs en formant le complexe Fe(III)-oxalate. Le mécanisme d'absorption du photon par le complexe Fe(III)-oxalate est le résultat du transfert d'un électron du composé organique (acide oxalique) vers l'ion ferrique, ce qui induit à sa réduction sous forme de fer ferreux.

Par ailleurs S. Belaidi et *coll.* ont étudié l'effet de la concentration de l'acide oxalique et du pH sur la photodissolution de NIO [2]. Ils trouvent que d'une part la quantité dissoute de fer suit une relation quasi-linéaire avec la concentration en oxalate en solution et d'autre part que pour une même concentration d'oxalate la quantité de fer dissous est très supérieure en condition acides (pH 2.3 par rapport à pH 3, 4.5, 6.7 et 11).

Ces mêmes résultats ont été obtenus par Xu et *coll.* [11]. Ils expliquent cette observation par le fait que le nombre de complexes fer-oxalate en surface de l'hématite augmente avec la concentration en oxalate et que ce nombre de complexes est plus faible à pH 5 qu'à pH 2,4 du fait de la forme mono- ou bi-dendate (un-deux atomes donneurs des électrons) de l'oxalate.

Ils notent également qu'à fortes concentrations en oxalate, la dissolution atteint un seuil correspondant à la saturation du nombre de complexes pouvant se former en surface.

En présence de lumière solaire

Les études de la dissolution de l'oxyde de fer en présence des acides carboxyliques ont été également réalisées sous exposition à la lumière solaire (figure III.4). L'acide oxalique a le plus fort potentiel de dissolution comparativement aux autres acides carboxyliques, après 1h d'exposition aux rayonnements solaires, la concentration maximale en Fe(II) atteint $8,8 \cdot 10^{-4}$ M puis disparaît au bout de 3h. Ces résultats confirment la formation du complexe Fe(III)-oxalate et son absorption à la lumière solaire. La concentration du Fe(II) est inférieure à la limite de détection en présence des autres acides carboxyliques.

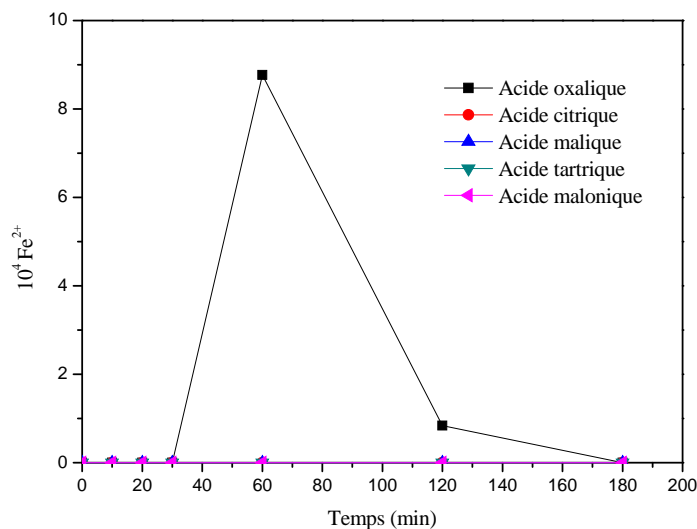


Figure III.4: Influence des acides carboxyliques sur la dissolution de NIO sous irradiation solaire.

L'évolution spectrale lors de la photolyse du Fe(III)-oxalate sous illumination solaire a été suivie également. Tout au long de l'exposition à la lumière solaire, d'importants changements sur le spectre d'absorption de la solution peuvent être notés :

- Une augmentation de l'absorbance, liée à la formation du complexe Fe(III)-oxalate, apparaît entre 250 nm et 400 nm, est suivie d'une diminution de l'absorbance dans le

même intervalle, traduisant une diminution continue de la concentration du complexe. En effet, après le passage par un état excité, le Fe(III)-oxalate se photolyse facilement générant par la suite des espèces radicalaires.

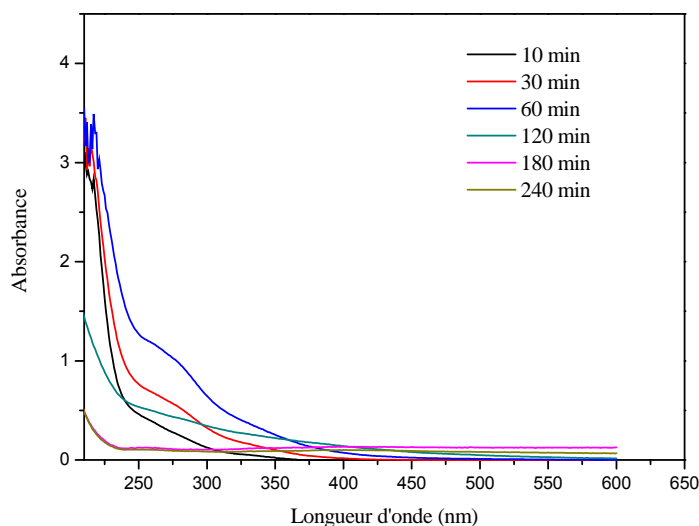


Figure III.5: Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange NIO-oxalate (1g.L^{-1} , 5 mM) sous illumination solaire

Afin d'être de bon complexant du fer, les acides carboxyliques doivent être sous forme anionique donc il faut tenir compte de la valeur de leur pKa, lorsque l'acide carboxylique est sous forme protonée, donc non liant, il ne forme pas de complexe avec les oxydes de fer.

O. Abida et *coll.* rapportent que la photoréactivité des complexes fer-oxalate et fer-citrate en phase homogène est plus importante en présence d'un composé chimique par rapport à celle observée quand le complexe est seul en solution et que le processus photoredox est favorisé en présence d'une molécule tierce pouvant réagir avec les espèces primaires générées à partir du complexe [12]. Ceci est en accord avec nos résultats puisque on a observé la photodissolution des complexes fer-carboxylate (oxalate, citrate, tartrate et malate) en présence du 2,4-DCP au cours de leur exposition à la lumière solaire (ces résultats seront détaillés dans le chapitre IV).

Conclusion

- NIO est très stable à pH libre de la solution aqueuse (pH=8.4), les résultats obtenus ne montrent aucune solubilité du fer.
- Les vitesses de dissolution sont plus rapides par complexation organique que par protonation de la surface. En présence des acides inorganiques, le proton polarise la liaison entre le fer et l'oxygène (Fe-O) et entraîne son affaiblissement conduisant ainsi à la libération du fer en solution.
- Afin d'être de bon complexant du fer, les acides carboxyliques doivent être sous forme anion dans la phase aqueuse et doivent également absorber la lumière pour faciliter le détachement du fer. Parmi les acides carboxyliques utilisés, l'acide oxalique a le plus fort potentiel de dissolution sous irradiation artificielle et solaire. Ce type de dissolution se caractérise par la formation d'un complexe organoferrique en surface qui permet par transfert d'électron la réduction ou le détachement du Fe(III) de surface en Fe(II) plus soluble et qui est libéré en solution.
- En présence de l'acide oxalique, la photodissolution de l'oxyde de fer dépend d'un certain nombre de paramètres tels que: le pH et la concentration en oxalate.

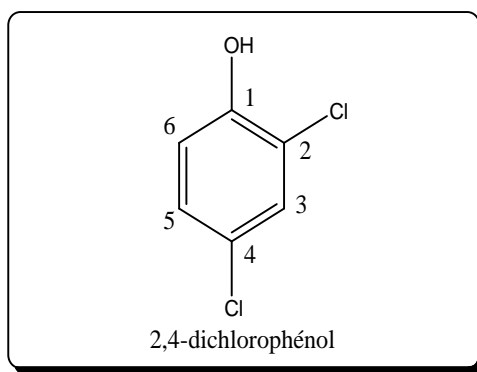
III.3. Etude photochimique du système 2,4-dichlorophénol– oxyde de fer naturel

Afin de tester l'activité photocatalytique de NIO, nous avons choisi le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) comme polluant modèle. Ce choix a été surtout dicté par le fait que ce composé est connu pour être très peu biodégradable. Sa phototransformation dans l'environnement est difficile puisque il absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm tandis que le spectre solaire est formé de radiations de longueurs d'onde comprises entre 290 nm et 800 nm.

Nous avons suivi la disparition de ce substrat sous irradiation monochromatique à 365 nm qui est une longueur d'onde représentative du spectre solaire et assez énergétique pour induire le transfert d'électron intramoléculaire dans les complexes de fer.

III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques du 2,4-DCP

Le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) est nommé aussi 2,4-dichlorohydroxybenzène, ou encore 4-Hydroxy-1,3-dichlorobenzène, sa formule brute est $C_6H_4Cl_2O$. La structure chimique est présentée ci-dessous.



A température ambiante, le 2,4-dichlorophénol est un solide incolore, blanc ou jaune pâle, en forme des cristaux ou d'aiguilles. Il a une forte odeur phénolique qui sert comme un bon indicateur de sa présence [13]. Cette odeur peut être sentie à des taux de 0,35mg/L dans l'eau [14] et de 1,4mg/m³ dans l'air [15]. Les propriétés physico-chimiques du 2,4-dichlorophénol sont mentionnées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques du 2,4-DCP

Composé	2,4- dichlorophénol
Propriétés	
Aspect	Solide sous forme de cristaux
Formule brute	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
Masse molaire (g/mol)	163
pKa	7,91[15]
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	4,5
Point d'ébullition (°C) à pression normale	210
Point de fusion (°C)	42-43
Densité	1,383

III.3.2. Propriétés spectroscopiques de 2,4-DCP

Les solutions mères du 2,4-DCP sont préparées à une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ (163 mg.L⁻¹), cette concentration correspond à peu près à la limite de solubilité des produits dans l'eau. La solubilité du 2,4-DCP dans l'eau a été évaluée à 4,5 g.L⁻¹ à 20°C.

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du 2,4-DCP (10^{-4} M) à pH expérimental (pH= 6,2) est donné sur la figure III.6, il présente deux bandes bien distinctes. Elles correspondent à des transitions différentes selon l'énergie lumineuse absorbée. La première bande dont le coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{226\text{nm}}$ évalué à 6650 L.mol⁻¹.cm⁻¹, correspond à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Elle met vraisemblablement en jeu les électrons des noyaux aromatiques. La seconde bande d'absorption, de plus basse énergie, a un coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{284\text{nm}}$ évalué à 2180 L.mol⁻¹.cm⁻¹ elle est certainement due à une transition de type n $\rightarrow \pi^*$. Cette seconde bande d'absorption semble être caractéristique de la partie C-OH du 2,4-dichlorophénol.

Les solutions du 2,4-DCP sont stables thermiquement : il n'y a pas de dégradation de 2,4-DCP en absence de lumière et à la température ambiante.

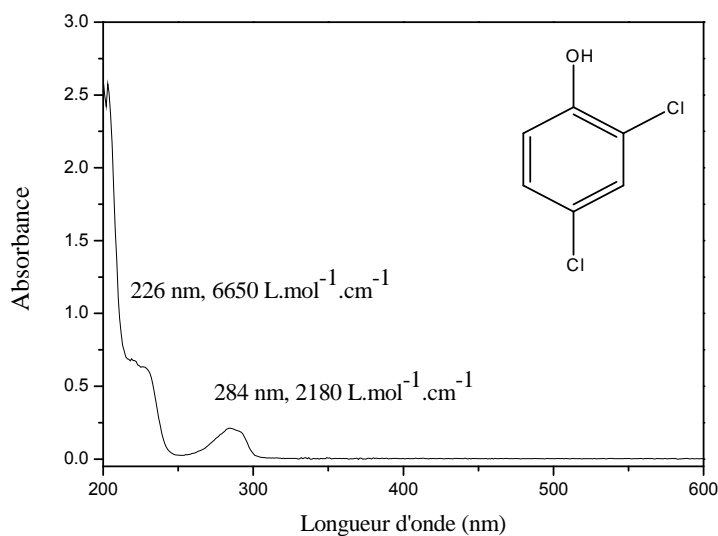


Figure III.6: Spectre UV-visible du 2,4-DCP (10^{-4} M, pH=6, T=22°C) en solution aqueuse.

III.3.3. Influence du pH

L'augmentation du pH entraîne la déprotonation du 2,4-DCP et le passage à l'ion chlorophénolate, c'est ce qu'on appelle: l'effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption de la molécule vers les plus grandes longueurs d'onde).

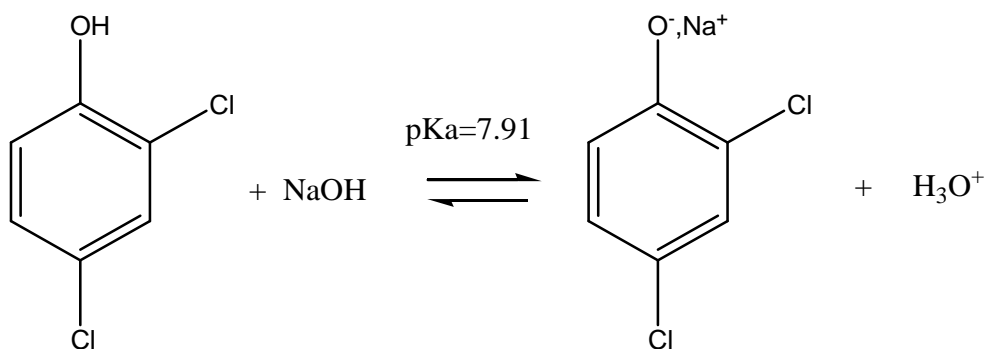


Figure III.7: Equilibre de la protonation du 2,4-DCP en solution aqueuse

Cet équilibre (figure III.7) a été clairement mis en évidence par l'étude de l'évolution du spectre d'absorption du 2,4-DCP en fonction du pH. Cette évolution dans le domaine de pH 2,7–9 montre un déplacement du maximum d'absorption de 284 nm à 306 nm avec un coefficient d'absorption molaire estimé à $15600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ lorsque le pH augmente. On peut ainsi obtenir les spectres d'absorption associés aux formes moléculaire et anionique (figure III.8).

Il est à noter que la forme anionique présente un recouvrement plus important avec le spectre d'émission solaire.

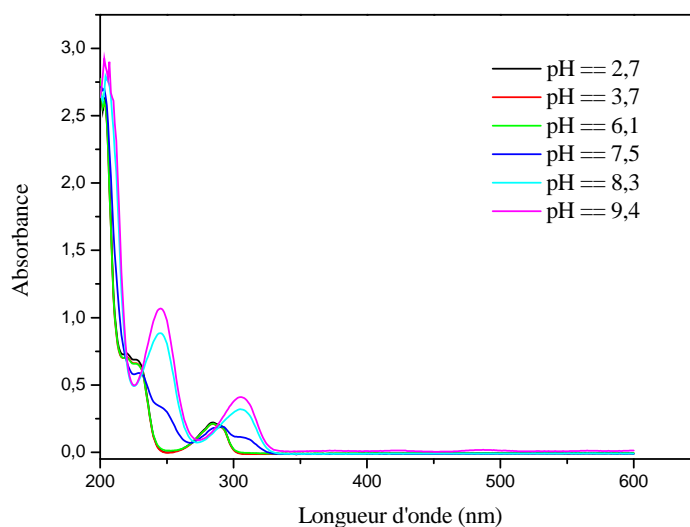


Figure III.8: Evolution du spectre UV-Visible du 2,4-DCP (10^{-4} M) à différentes valeurs de pH.

Lorsque le pH est inférieur au pka du 2,4-CP, la forme moléculaire est prédominante par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique qui prédomine. Le pka qui correspond à la déprotonation de la fonction phénol est égal à 7,91[16].

III.3.4. Etude thermique du système 2,4-DCP – oxyde de fer naturel

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique, elle est le siège d'une interaction molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Cette étude a pour objectif de vérifier si le substrat (2,4-DCP) subit ou non une adsorption à la surface de NIO, elle permet également de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption (état de saturation du semi-conducteur par le substrat) et d'accéder ainsi aux constantes d'équilibre d'adsorption. Pour se faire, des suspensions NIO / 2,4-DCP (1g.L^{-1} - 10^{-4}M) ont été agitées pendant 2 heures à température ambiante, Les réactions ont systématiquement été conduites à l'abri de la lumière pour éviter toute réaction de photolyse.

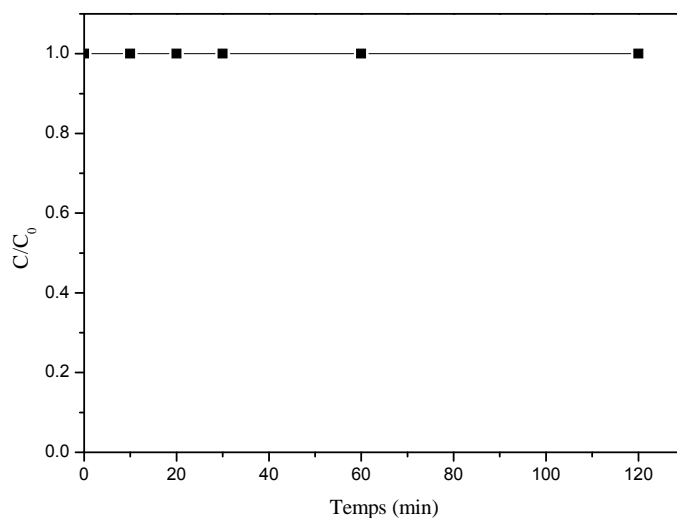


Figure III.9: Cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) en présence d'une suspension de NIO (1g.L^{-1}) et en absence de la lumière, pH = 8,4. T=22 °C

D'après les résultats, aucune disparition du 2,4-DCP en présence de l'oxyde de fer et à l'abri de la lumière n'a été observée dans nos conditions expérimentales.

III.3.5. Dégradation photocatalytique

La dégradation du 2,4-DCP photoinduite par NIO a été étudiée sous irradiation monochromatique, l'émission des lampes est filtrée par un globe noir qui laisse principalement passer la raie à 365 nm (environ 87,5% de l'énergie) et de façon mineure les raies situées à 313 nm (2%), 334 nm (6,5%), 405 nm (2,7%) et 434 nm (1,3%). Le suivi de la dégradation par spectrophotométrie UV montre que ce type d'analyse n'est pas envisageable pour enregistrer l'évolution de la concentration en 2,4-DCP du fait de la formation d'intermédiaires qui absorbent dans le même domaine de longueur d'onde que le substrat, masquant ainsi la disparition de ce dernier. De ce fait, nous avons été amenés à suivre l'étude de la disparition du 2,4-DCP par la CLHP.

Pour faire apparaître l'efficacité du processus photocatalytique, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation de 2,4-DCP. D'après la figure III.10 le taux de dégradation de 2,4-DCP est de 39% au bout de 6 heures d'irradiation à 365 nm. En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre

d'absorption. Elle se produit quand le polluant absorbe lui-même la lumière dans le même domaine de longueur d'onde d'émission des lampes.

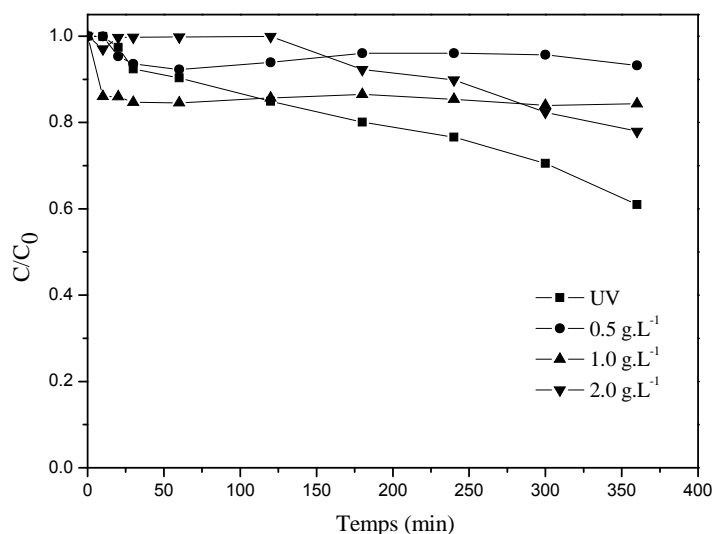


Figure III.10: Cinétiques de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) en absence et en présence de NIO, $\lambda = 365$ nm, $T=22$ °C.

Lorsque l'on ajoute la poudre de NIO le taux de dégradation chute à 7 ; 16 et 22% pour 0.5; 1 et 2 g.L⁻¹ de minerai respectivement, alors qu'en absence de NIO la dégradation est de 39%. Cela est dû au fait que :

- i- les particules de NIO forment un écran limitant les interactions entre le polluant à dégrader et la lumière.
- ii- la faible dissolution de NIO à pH 8,4 (pH libre de la suspension).

D'autres part on peut noter que la concentration de 1g.L⁻¹ de NIO a été considérée comme une concentration optimale et a été retenue dans les essais ultérieurs de la transformation photocatalytique du 2,4-DCP.

III.3.6. Influence du pH

Le pH de la solution influence la charge de surface des oxydes de fer, le point de charge nulle pzc de NIO se situe autour de pH=8,3 [2]. Si le pH de la suspension est inférieur au pzc, la surface est globalement chargée positivement et inversement. En fait la charge de surface

influence principalement l'adsorption du polluant sur la surface. Il est évident que si le polluant et la surface portent la même charge, l'adsorption sera très faible.

Nous avons effectué alors des irradiations de suspensions NIO-2,4-DCP ($1 \text{ g.L}^{-1} - 10^{-4} \text{ M}$) à 365 nm en milieu fortement acide et basique (valeurs inférieures et supérieures au pzc), l'ajustement de la solution se fait par l'ajout de l'acide perchlorique (HClO_4) ou de la soude (NaOH).

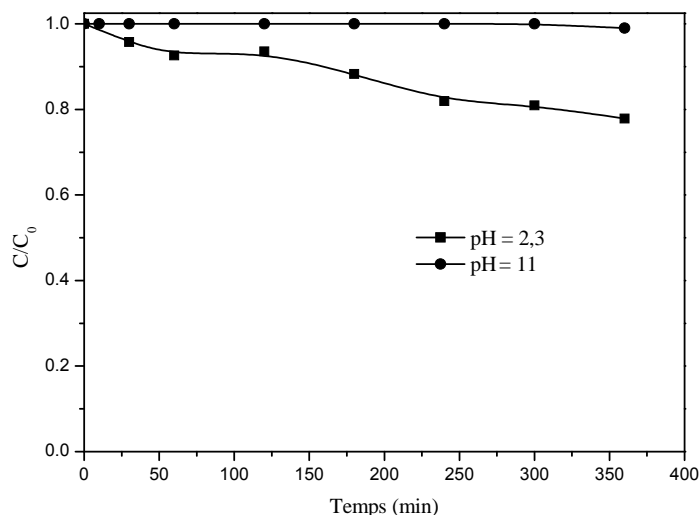
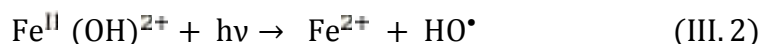


Figure III.11: Effet du pH sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) en présence d'une suspension de NIO (1 g.L^{-1}), $T = 22^\circ\text{C}$.

D'après les courbes représentant la cinétique de disparition du 2,4-DCP en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH nous constatons que le pH influence peu la cinétique de dégradation du 2,4-DCP, cependant elle est bien meilleure en milieu acide, elle est de 23% à $\text{pH} = 2,3$ et diminue voire s'annule lorsqu'on augmente la valeur du pH à 11. Cette diminution de la cinétique de dégradation de 2,4-DCP en milieu basique peut s'expliquer par une répulsion entre la charge de surface négative de NIO et la charge négative des ions de 2,4-DCP.

En milieu acide également ($\text{pH}=2,3$), le 2,4-DCP est sous forme moléculaire et la surface de NIO est positive, l'effet de l'adsorption sera donc négligeable. On peut expliquer que cette légère amélioration de la dégradation résulte de la photodissolution de NIO (formation des ions ferriques Fe^{3+} qui sous irradiation UV supérieure à 300 nm génèrent les ions ferreux Fe^{2+} et les radicaux hydroxyle selon l'équation (III.2)):



Cependant la faible photodissolution de l'oxyde de fer dans la solution ($3 \cdot 10^{-5}$ M d'après la figure III.12) conduit à une faible formation des espèces radicalaires HO^\bullet , ce qui influe sur l'efficacité de la dégradation du 2,4-DCP. Dans la littérature le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyle provenant de l'absorption des ions ferriques aux irradiations UV (Eq. III.2) est très faible, il est de l'ordre de 0,017 à 360 nm [17-19].

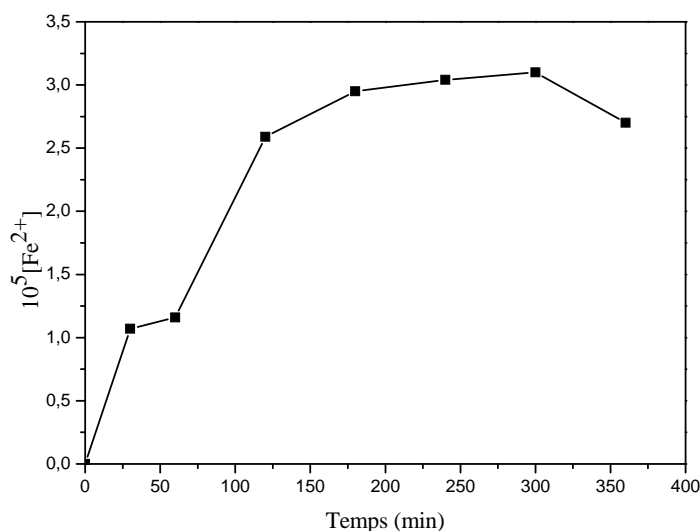


Figure III.12: Formation du fer(II) dans le système 2,4-DCP – NIO – (10^{-4} M-1 g.L⁻¹) sous irradiation à 365 nm, pH=2, T=22°C.

III.3.7. Effet de la température

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la photodégradation du 2,4-DCP dans le système NIO/UV dans la gamme de température de 20°C à 50°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.13.

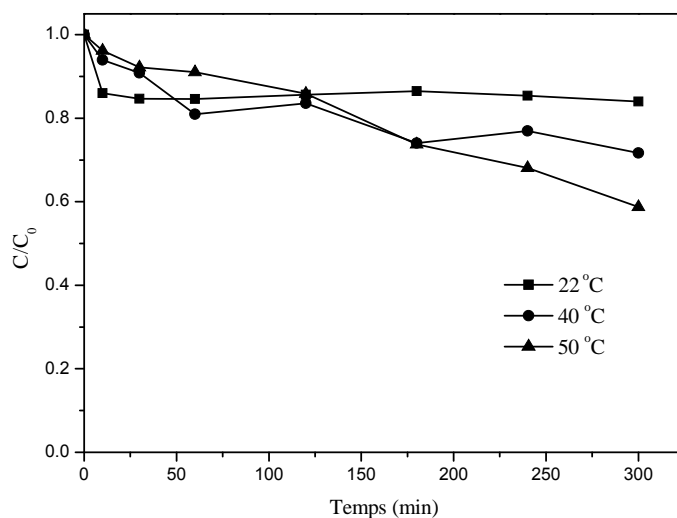


Figure III.13: Effet de la température sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) en présence d'une suspension de NIO (1 g.L^{-1}) pH = 8,4.

Il apparait sur la figure III.13 que lorsque l'on augmente la température de 20°C-50°C la cinétique de photodégradation augmente, le taux de dégradation passe de 16 à 40% en cinq heures d'irradiation, cependant le processus de dégradation reste lent. Par ailleurs l'analyse du Fe^{2+} ne montre aucune formation de cet élément dans la solution.

D'après la littérature, la température joue un rôle mineur dans les réactions photocatalytiques car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est faible. Cependant, de forts changements de température entraineront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation. En conclusion, plus la température augmente, plus l'adsorption du 2,4-DCP à la surface de NIO augmente.

III.3.8. Influence de la longueur d'onde

La longueur d'onde de la source lumineuse joue évidemment un rôle important dans la photocatalyse, une partie a été menée sous irradiation UV émise par des lampes artificielles (lampes fluorescentes et monochromatiques) et l'autre partie a été faite par exposition directe du réacteur aux rayons solaires. Une réaction de photolyse du 2,4-DCP est également réalisée afin d'évaluer la part de la photolyse dans l'élimination de ce substrat lors du procédé de traitement par photocatalyse. Les expériences sous illumination solaire ont été réalisées sur la

plate forme du laboratoire LSTE sur le site du campus universitaire (longitude $36^{\circ}20'$, latitude $= 6^{\circ}37'$) pendant des journées très ensoleillées. Le flux photonique est de $1,9 \text{ mw.cm}^{-2}$ $\lambda = 365 \text{ nm}$. Il est à noter que dans nos conditions la température de la solution augmente rapidement au cours de l'irradiation et atteint des valeurs, voisines de 42°C .

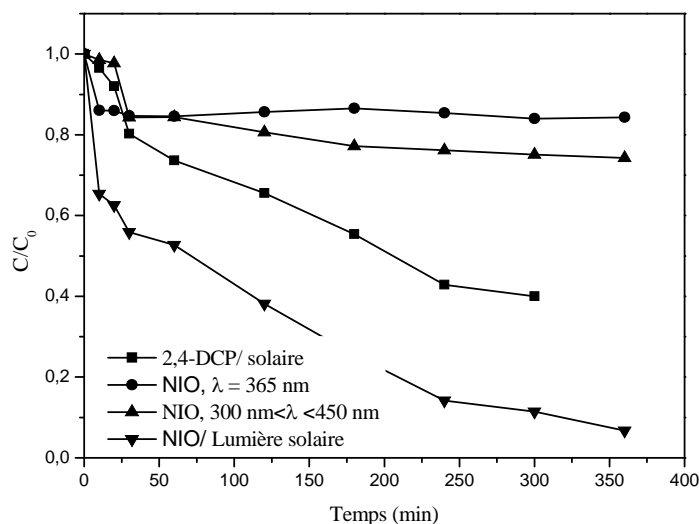
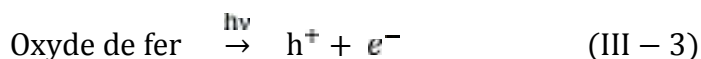


Figure III.14: Influence de la longueur d'onde sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP 10^{-4} M en présence d'une suspension de NIO (1 g.L^{-1}), $\text{pH} = 8,4$

On s'attendait à ce que la photodégradation dépende de la longueur d'onde et de l'intensité lumineuse. Généralement une intensité élevée (nombre élevé de photons) mène à une dégradation importante des polluants organiques dans les réactions photochimiques. Comme il apparaît sur la figure III.14 NIO ne présente aucune activité photocatalytique sous irradiation UV. Le taux de dégradation est assez faible en lumière monochromatique comme en polychromatique, il est respectivement égal à 16 % et 26%. Cela peut être expliqué par la recombinaison rapide de l'électron trou positif due à la faible absorption de la lumière par NIO et par conséquent la non production des radicaux hydroxyle sous irradiation UV.

En revanche, le taux de dégradation du 2,4-DCP seul est de 57 % au bout de 5 heures d'exposition à la lumière solaire. Cette dégradation est due à l'absorbance du substrat à la lumière du jour. L'ajout de NIO provoque une nette amélioration de la photodégradation, 90% du 2,4-DCP ont disparu après six heures d'exposition à la lumière solaire. Ces résultats confirment que NIO absorbe à de grandes longueurs d'onde.

L'énergie de la bande gap (interdite) de l'hématite est 2,18 eV. Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une irradiation lumineuse, il absorbe les photons qui ont une énergie au moins égale à celle de la bande gap. Des électrons migrent de la bande de valence à la bande de conduction créant ainsi des charges positives (trous positifs) dans la bande de valence [20,21]. Le catalyseur possède alors des sites d'oxydation et des sites de réduction, c'est un système redox.



En général, la dégradation photocatalytique en présence des oxydes de fer se produit suivant deux voies :

- 1- une attaque de la molécule par les radicaux hydroxyle générés à la surface du catalyseur.
- 2- une oxydation par les trous positifs formés à la surface du catalyseur.

Pour que l'oxydation du polluant par les trous positifs soit possible il est nécessaire que le polluant soit adsorbé sur le catalyseur. Or le 2,4-DCP ne s'adsorbe pas à la surface de NIO, on peut en conclure qu'il est dégradé majoritairement par les radicaux hydroxyle de l'interface solide/solution.

III.3.9. Etude analytique de la photodégradation du 2,4-DCP

Quand un composé organique est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous produits, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant la toxicité, la capacité d'adsorption et la résistance à la dégradation. Dans certains cas les sous produits peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le composé de départ lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces sous produits est largement inconnue, d'où l'importance de leur identification et de connaître les mécanismes de leur formation. L'identification des sous-produits de dégradation des composés organiques est primordiale dans le but de :

1. déterminer quels sont les composés formés dans le milieu.
2. mieux comprendre le mécanisme de dégradation pour révéler l'étape cruciale du processus globale.
3. proposer un mécanisme réactionnel de l'oxydation et de minéralisation induit par les radicaux hydroxyle.

Comme nous l'avons pu constater, le 2,4-DCP est presque totalement dégradé, en présence de NIO sous illumination solaire, au bout d'un temps acceptable. Cependant les chromatogrammes mettent en évidence que la disparition progressive de la molécule mère (2,4-DCP) est accompagnée de la formation des produits intermédiaires.

Le chromatogramme CLHP obtenu après 3 heures d'exposition du 2,4-DCP/NIO (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹) aux rayonnements solaires est présenté dans la figure III.15. Tous les sous produits sont élués avant le 2,4-DCP (temps de rétention = 13,53 min) indiquant des molécules probablement plus petites et/ou polaires que le substrat initial.

III.3.10. Interprétation des spectres de masses

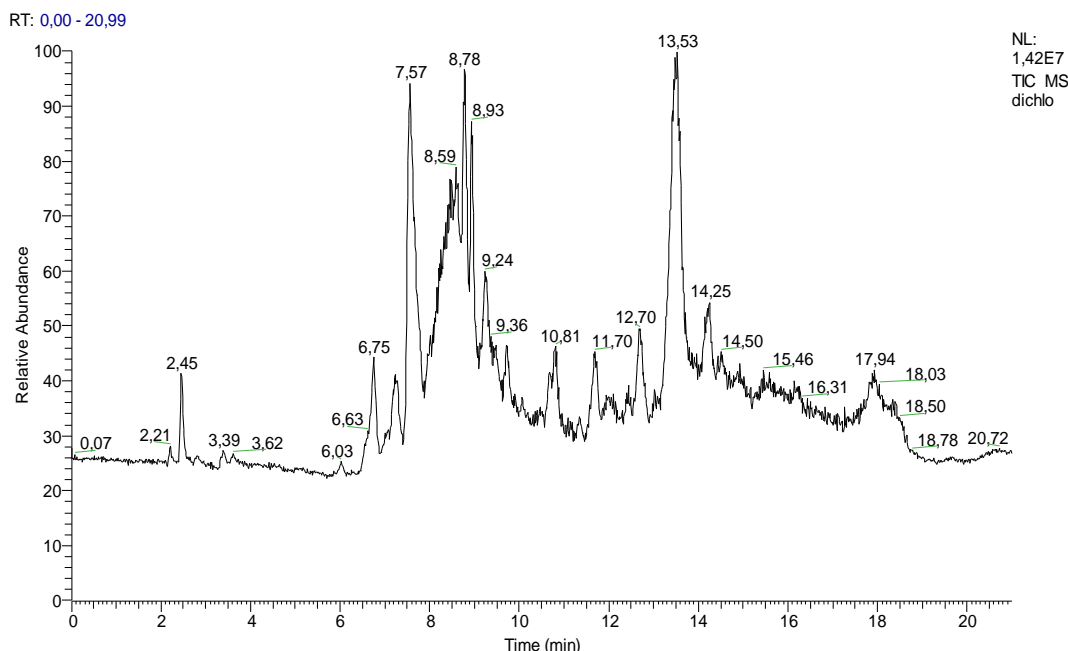
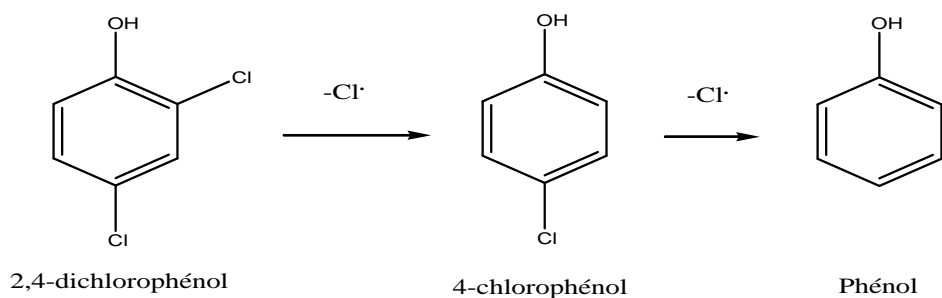


Figure III.15: Chromatogramme CLHP d'un mélange NIO/2,4-DCP irradié 3 heures sous illumination solaire [2,4-DCP] = 10^{-4} mol.L⁻¹ ; NIO 1g.L⁻¹.

Conditions d'élution : 40 % eau-60 % Acétonitrile, débit : 1 mL.min⁻¹.

Bien que nous n'ayons pas identifié tous les pics visualisés sur le chromatogramme HPLC-MS, certains sous-produits paraissent être composés de plusieurs cycles aromatiques sont des molécules qui peuvent se recombinaison entre elles. Il est à noter que la dégradation se produit par photolyse et par le biais des radicaux hydroxyle.

La photolyse du 2,4-DCP se traduit par rupture de la liaison C-Cl en position ortho par rapport au groupement OH entraine la formation du 4-chlorophénol qui à son tour perd un atome de chlore pour donner le phénol. Le 4-CP et le phénol ont été identifiés par comparaison avec les échantillons authentiques disponibles commercialement par comparaison de leurs temps de rétention (t_{ret}) et leurs spectres UV-Visible (voir annexe).



- ❖ le 4-chlorophénol se dimérise en dichloro dihydroxy biphenyl mais cet intermédiaire n'est pas détectable parce qu'il a été rapidement déshydrogéné à 4-chloro-2-(6-chloro-3-oxocyclohexa-1,4-dienyl) cyclohexa-2,5-dienone $m/z = 251 [M-H]^-$, $253 [M + 2-H]^-$, et $255 [M + 4-H]^-$ avec un fractionnement rapport de 9: 6: 1

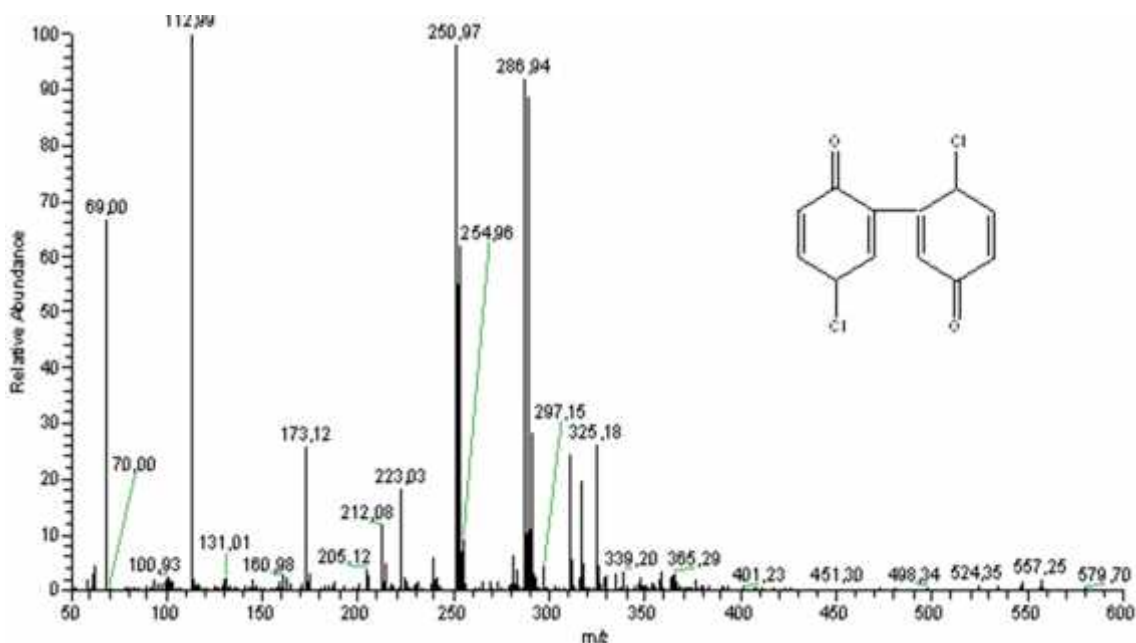


Figure III.16: Spectre de masse et structure moléculaire du sous-produit 4-chloro-2-(6-chloro-3-oxocyclohexa-1,4-dienyl) cyclohexa-2,5-dienone

- ❖ La dimérisation du phénol entraîne la formation de 2,4-dihydroxy-biphenyl ($m/z=186$).

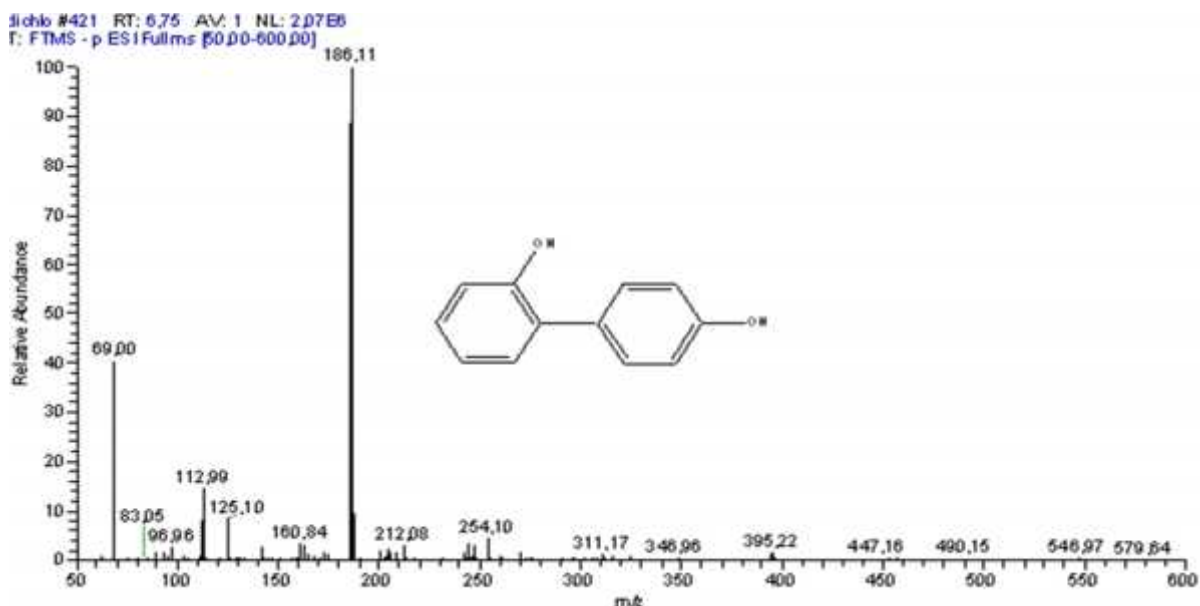


Figure III.17: Spectre de masse et structure moléculaire du sous-produit 2,4 -dihydroxy biphenyl.

- ❖ la photolyse du 2,4-DCP a pour conséquence de provoquer une rupture de la liaison C-Cl en position para avec libération de HCl. L'addition successive des radicaux hydroxyle entraîne la formation de l'acide 2-chloro-hexa-2,4-dienedioïque.

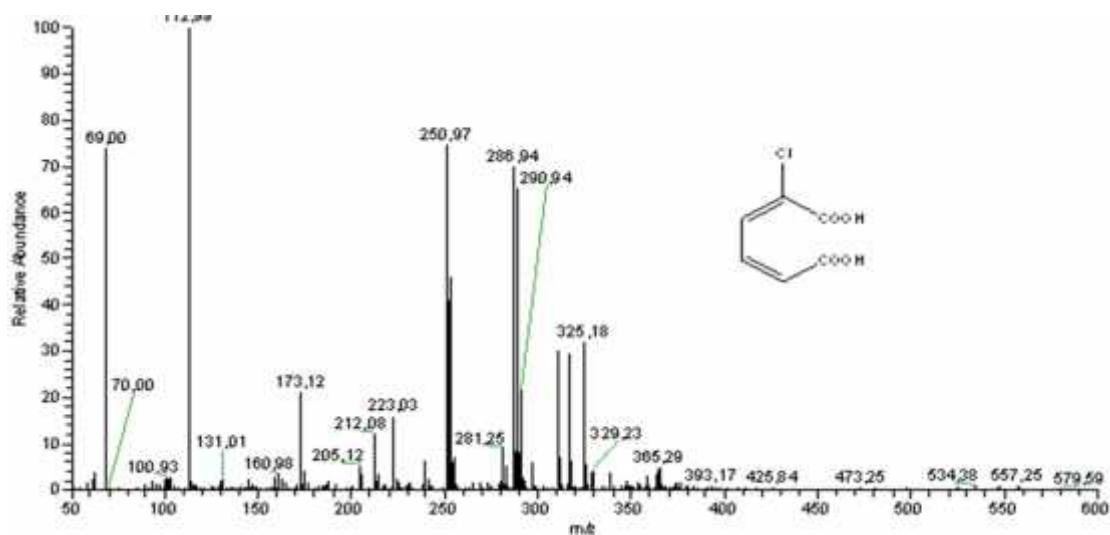
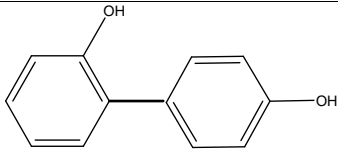
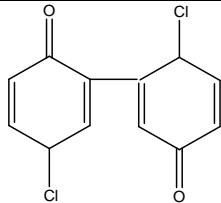
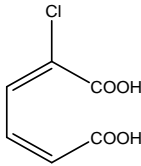


Figure III.18: Spectre de masse et structure moléculaire du sous-produit acide 2- chloro-hexa-2,4-dienedioïque

Les sous-produits du 2,4-DCP identifiés par CLHP/MS sont rassemblés dans le tableau III.5

Tableau III.5: Liste des composés identifiés par CLHP/MS au cours de la dégradation du 2,4-DCP dans le système oxyde de fer/lumière solaire

Temps de retention (min)	Intermédiaire	(m/z)	Structure
6,75	2,4 -dihydroxy-biphenyl	186	
8,93	4-chloro-2-(6-chloro-3-oxocyclohexa-1,4-dienyl) cyclohexa-2,5-dienone	251/253/255	
8,98	acide 2- chloro-hexa-2,4-dienedioïque	173/175	

III.3.11. Etude comparative de certains dérivés phénoliques chlorés

Pour mettre en évidence la position et le nombre des atomes de chlore des dérivés phénoliques chlorés sur le cours de la réaction dans le système NIO/lumière solaire. Des solutions aqueuses de quelques dérivés phénoliques chlorés tels que le 2-chlorophénol, le 4 chlorophénol et le 2,4-dichlorophénol (10^{-4} M) ont été exposés à la lumière solaire en présence de NIO (1 g.L^{-1}).

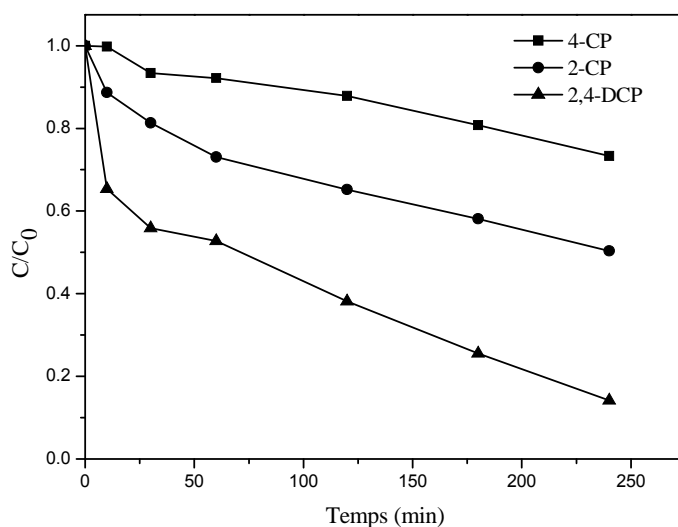


Figure III.19: Cinétiques de disparition de certains dérivés phénoliques chlorés dans le système NIO – lumière solaire (1 g.L⁻¹)

Bien qu'appartenant à la même famille des chlorophénols, le 2-CP, le 4-CP et le 2,4-DCP ont un comportement photochimique différent, ceci démontre bien que le nombre et la position de l'atome de chlore jouent un rôle majeur dans la photoréactivité. On peut noter que la dégradation du 2,4-DCP est presque accomplie en 4h d'exposition à la lumière solaire alors que la dégradation du 2-CP et le 4-CP nécessite un temps d'irradiation plus long. Le taux de disparition des polluants étudiés à différents temps diminue dans l'ordre suivant 2,4-DCP > 2-CP > 4-CP.

Ces résultats sont en bon accord avec Bandara et ses collaborateurs qui ont étudié la photodégradation des mono, di et trichlorophénols dans le système hématite/lumière visible. Ils ont observé que la cinétique de photodégradation est plus rapide pour le 2,4-dichlorophénol que pour les autres dérivés phénoliques mono, di et tri-chlorés. Le taux de dégradation suit l'ordre suivant : 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) < 2,3-dichlorophenol (2,3-DCP) < 2-chlorophenol (2-CP) < 2,4-DCP. Ils ont constaté que les radicaux hydroxyle ont une préférence pour attaquer à la position para du cycle aromatique [22].

Conclusions

- L'adsorption du 2,4-DCP à la surface de NIO est négligeable ce qui élimine la possibilité que la dégradation du 2,4-DCP ne se passe pas en présence des espèces formées à la surface de l'oxyde de fer (trous positifs).
- En présence de NIO, la cinétique de photodégradation du 2,4-DCP n'est que très peu affectée sous irradiation monochromatique à 365 nm, en raison d'un faible recouvrement entre le spectre d'émission de la lampe et le domaine d'absorption de NIO. En revanche en présence de la lumière solaire NIO peut jouer un rôle important sur le devenir des composés organiques dans l'eau. La photodégradation du 2,4-DCP a pu être obtenue par excitation de NIO aux rayonnements solaires.
- Dans la gamme de pH comprise entre 2 et 11. La photodégradation du 2,4-DCP à 365 nm est affectée par la faible dissolution de NIO en milieu acide.
- La cinétique de photodégradation est améliorée légèrement en augmentant la température.
- La photodégradation est effectuée par la photolyse et par l'action oxydante des radicaux hydroxyle.

Références bibliographiques

- [1] L.Mammeri, "Dégradation photocatalytique du 1-naphtol en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO_2 en solution aqueuse," université des Frères mentouri constantine 1, 2016.
- [2] S. Belaidi, "Dégradation des diméthylphénols (xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse," Université Frères Mentouri Constantine 1, 2015.
- [3] W. Remache, "Dégradation photochimique de dérivés phénoliques chlorés sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse", Université Frères Mentouri, Constantine 1, 2011.
- [4] F. Li, X. Li, C. Liu, T. Liu, Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation, *Journal of hazardous materials*. 149 (2007) 199-207.
- [5] H. Mechakra, T. Sehili, M. Kribeche, A. Ayachi, S. Rossignol, C. George, Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 317 (2016) 140-150.
- [6] P. Sidhu, R. Gilkes, R. Cornell, A. Posner, Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids, *Clays Clay Miner*. 29 (1981) 269-276.
- [7] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions, *Hydrometallurgy*. 44 (1997) 287-299.
- [8] B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science & Technology*. 27 (1993) 2517-2522.
- [9] B. Zinder, G. Furrer, W. Stumm, The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe (III) oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 50 (1986) 1861-1869.
- [10] S.T. Martin, Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides, *Environmental Catalysis*.(2005) 61-81.
- [11] N. Xu, Y. Gao, Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH, *Applied Geochemistry*. 23 (2008) 783-793.

- [12] A. O, Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique, Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2005.
- [13] D. AgroSciences. *2,4-dichlorophenol handling-safe guide (Dow AgroSciences limited liability compagny (LLC), USA)*.
- [14] H. R.D, The cause of tastes and odors in drinking water. , Water and Sewage Works. 104 (1957) 243-247.
- [15] J.H. Ruth, Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances. , American Industrial Hygiene Association Journal. 47 (1986) 141-151.
- [16] L. Wang, "Photodegradation of organic pollutants induced by FE(III)-carboxylate complexes in aqueous solutions," Blaise Pascal (2008).
- [17] P.L. Huston, J.J. Pignatello, Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction, Environmental science & technology. 30 (1996) 3457-3463.
- [18] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate, Environmental Science & Technology. 33 (1999) 2418-2424.
- [19] Y. Zuo, J. Hoigne, Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes, Environmental Science & Technology. 26 (1992) 1014-1022.
- [20] J.K. Leland, A.J. Bard, Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs, Journal of Physical Chemistry. 91 (1987) 5076-5083.
- [21] B.C. Faust, M.R. Hoffmann, D.W. Bahnemann, Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of alpha iron oxide (Fe₂O₃), The Journal of Physical Chemistry. 93 (1989) 6371-6381.
- [22] J. Bandara, J. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, 2. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: comparison with titanium oxide, Applied Catalysis B: Environmental. 34 (2001) 321-333.

CHAPITRE IV

ACTIVATION DE NIO PAR LES ACIDES CARBOXYLIQUES

ET LE PEROXYDE D'HYDROGENE

Nous avons vu dans le chapitre III, que l'oxyde de fer naturel (NIO) ne présente aucune activité catalytique sous irradiation UV (365 nm). Dans le but d'améliorer la cinétique de photodégradation à 365 nm, le Fe(III) complexe un certain nombre de molécules organiques, en particulier les (poly)acides carboxyliques. Ces complexes ferriques sont généralement stables dans l'obscurité. Ils ont des coefficients d'absorption dans le domaine du spectre visible plus élevés que ceux des complexes aqueux. Sous irradiation, ils se décomposent avec formation du peroxyde d'hydrogène qui permet *via* la réaction de Fenton d'avoir des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ plus réactifs et plus puissants en terme d'oxydation.

Dans cette première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation du 2,4-DCP dans le système NIO/acides carboxyliques/UV, nous décrivons donc :

- Le suivi cinétique de la disparition du 2,4-dichlorophénol et notamment les paramètres principaux qui peuvent influencer l'efficacité du système (NIO/acides carboxyliques/UV) tels que le pH, la concentration en substrat, la dose de NIO, la température, l'oxygène et également la présence des ions inorganiques tels que les carbonates, les sulfates et les chlorures, ces espèces se trouvent en quantité non négligeable dans les eaux naturelles et industrielles et peuvent influencer les réactions photocatalytiques.
- L'étude de l'implication des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la dégradation: utilisation de l'isopropanol comme inhibiteur de ces radicaux.
- L'identification des sous-produits dans le système Fe(III)-oxalate et suivi de la minéralisation par la demande chimique en oxygène.
- La proposition du mécanisme réactionnel de la dégradation du 2,4-DCP.

IV.1. Dégradation du 2,4-DCP en présence de l'oxyde de fer naturel et des acides carboxyliques

IV.1.1. Sous irradiation artificielle

Afin d'étudier l'effet des acides carboxyliques sur la photodégradation du 2,4-DCP à 365 nm. Une série d'expériences a été réalisée en ajoutant cinq acides carboxyliques oxalique, citrique, malique, malonique et tartrique (5mM) séparément au système 2,4-DCP/NIO (10^{-4}M - $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) à pH libre.

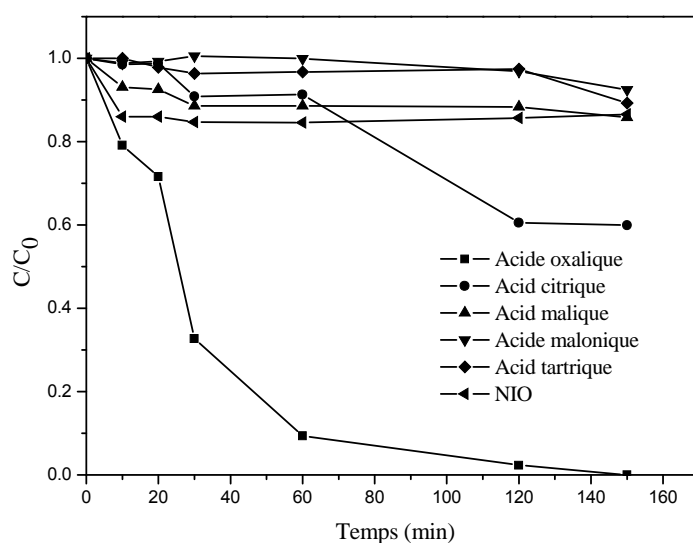


Figure IV.1: Influence des acides carboxyliques (5mM) sur la photodégradation du 2,4-DCP ($10^{-4}M$) en présence de NIO ($1g.L^{-1}$). $\lambda = 365$ nm

Parmi les acides carboxyliques utilisés, seul l'acide oxalique contribue à la photodégradation complète du substrat. La conversion totale du 2,4-DCP est accomplie en 150 minutes d'irradiation à 365 nm. Cette amélioration de la dégradation est attribuée à la formation du complexe fer(III)-oxalate qui sous irradiation UV génère les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène. En effet le peroxyde d'hydrogène entre en réaction avec les ions ferreux donnant lieu à la réaction de photo-Fenton et par conséquent à la formation des radicaux hydroxyle qui sont responsables de la dégradation du 2,4-DCP.

Une légère amélioration en présence de l'acide citrique a été observée. La présence des autres acides (malique, malonique et tartrique) n'a pas d'impact sur la dégradation du 2,4-DCP ce qui nous laisse constater que ces complexes n'absorbent pas la lumière UV dans nos conditions expérimentales, ils ne sont donc pas photodégradables ce qui rend difficile la formation de H_2O_2 , la photoréduction du Fe(III) en Fe(II) et par conséquent la formation des radicaux hydroxyle.

Par ailleurs, la capacité de complexation des ligands organiques avec les oxydes de fer résulte de leur acidité. D'après la littérature, le ligand idéal qui favorise la dissolution des oxydes de fer doit être un acide fort sous forme anion[1]. Ainsi, les ligands bi-dentates (deux atomes donateurs d'électrons) comme l'oxalate ($pK_{a1} = 1,25$; $pK_{a2} = 4,27$), sont donc de très bons complexants et forment des liaisons fortes en surface. L'acide oxalique joue alors à la fois le

rôle de ligand et de réducteur. Le ligand (oxalate) vient complexer le Fe(III) en surface, formant ainsi le complexe Fer-oxalate. L'absorption des photons par ce complexe entraîne le transfert de l'électron du composé organique (oxalate) vers l'ion ferrique. Dans ce cas, le ligand organique est dégradé et le Fe(II) libéré.

Les constantes de vitesse sont récapitulées dans le tableau IV.1. Les valeurs de k sont respectivement égales à $3,27 \times 10^{-2}$; $0,37 \times 10^{-2}$; $0,067 \times 10^{-2}$; $0,056 \times 10^{-2}$; $0,044 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ lors de l'addition de l'acide oxalique, citrique, malique, malonique et tartrique. La valeur de k suit l'ordre suivant : l'acide oxalique > citrique > malique > malonique > tartrique.

Tableau IV.1: Constantes de vitesses apparentes du 2,4-DCP dans le système NIO-carboxylate

Acides carboxyliques	Constantes de vitesse $k \text{ (min)}^{-1}$
Acide oxalique	$3,27 \times 10^{-2}$
Acide citrique	$0,37 \times 10^{-2}$
Acide malique	$0,067 \times 10^{-2}$
Acide malonique	$0,044 \times 10^{-2}$
Acide tartrique	$0,056 \times 10^{-2}$
NIO seul	$0,065 \times 10^{-2}$

Pour mettre en évidence la présence du Fe(II) et de H_2O_2 , nous avons suivi leur formation au cours de la réaction photochimique. Le dosage de H_2O_2 formé dans le milieu réactionnel est réalisé par la méthode de Frew au chlorure de titane (TiCl_4) qui est plus adaptée à notre cas en termes d'échelle de concentration [2]. Le Fe(II) provenant de la photodissolution du complexe Fe(III)-oxalate a été dosé lors de l'irradiation des solutions par complexation à l'orthophénantroline.

D'après la figure IV.2 la concentration du Fe(II) augmente rapidement dès le début de l'irradiation jusqu'à atteindre une concentration de 0,5mM, Par contre, nous n'avons détecté aucune trace de Fe(II) en absence de lumière ce qui laisse penser que le complexe lui-même ne se dégrade qu'en présence de la lumière. Une concentration maximale de $3,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en H_2O_2 a été détectée au bout de 150 minutes d'irradiation dans le système Fe(III)-oxalate.

En présence des autres acides carboxyliques (citrique, malique, tartrique et malonique), la présence des ions ferreux Fe(II) et du peroxyde d'hydrogène à différents temps d'irradiation n'a jamais pu être mise en évidence.

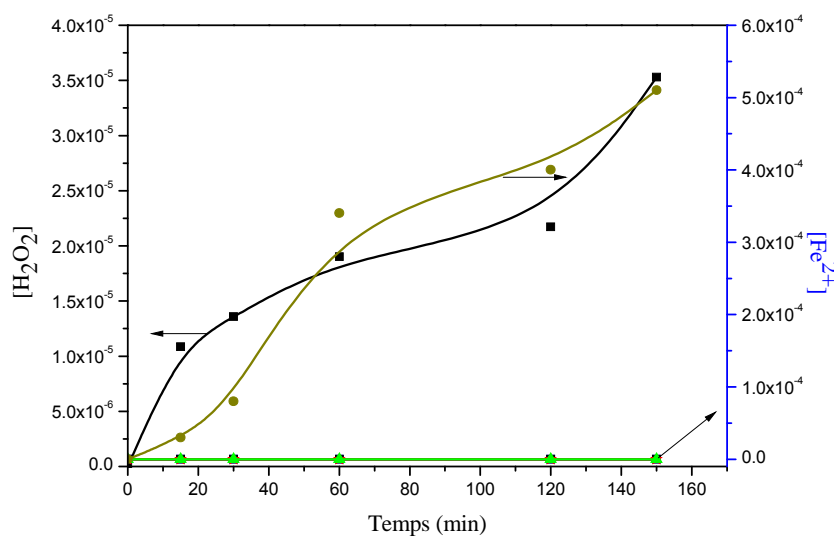


Figure IV.2: Formation du fer(II) et du peroxyde d'hydrogène dans le système 2,4-DCP /NIO /oxalate (10^{-4} M, 1g.L^{-1} – $5 \cdot 10^{-3}$ M), $\lambda = 365$ nm.

IV.1.2. Exposition en lumière solaire

Le système photo-Fenton est un procédé de traitement qui a un fort potentiel d'oxydation des composés non biodégradables de l'eau polluée. Dans le milieu aquatique l'efficacité de ce procédé est limitée par la présence du peroxyde d'hydrogène vu que ce dernier présente une faible stabilité et ne peut pas persister pour de longues durées (conversion en H₂O et O₂). Par ailleurs, les oxyhydroxydes de fer et les acides carboxyliques (oxalique, citrique...) sont présents en quantité non négligeable dans l'environnement, ensemble, ils peuvent initier le système photo-Fenton sans ajout du peroxyde d'hydrogène qui se forme in situ (source principale des $\cdot\text{OH}$).

Dégradation du 2,4-DCP dans le système acides carboxyliques/lumière solaire

Afin de vérifier la possibilité d'une photodégradation du 2,4-DCP dans le système NIO/acides carboxyliques/lumière solaire, nous avons en premier lieu testé la photodégradation en présence de ces acides seuls sans NIO. Pour se faire, une série d'expériences a été réalisée en ajoutant à une solution du 2,4-DCP (10^{-4} M) cinq acides carboxyliques (oxalique, citrique, tartrique, malique et malonique) avec des concentrations de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Le flux photonique est de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mw.cm}^{-2}$ à 365 nm, Il est à noter que l'intensité du rayonnement solaire varie avec de nombreux facteurs y compris l'altitude, la saison, l'ensoleillement. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.3

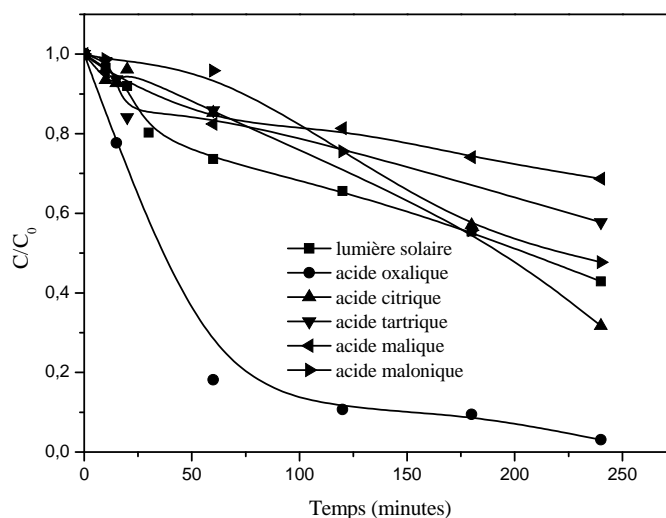


Figure IV.3: Influence des acides carboxyliques ($5 \cdot 10^{-3} M$) sur la photodégradation du 2,4-DCP ($10^{-4} M$) sous exposition en lumière solaire.

Le taux de dégradation du 2,4-DCP seul est de 57 % au bout de 4 heures d'exposition à la lumière solaire. L'ajout de l'acide tartrique, malique et malonique ne semble pas avoir d'effet sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP. Le taux de dégradation est toujours inférieur par rapport à la photolyse. En revanche, l'ajout des acides oxalique et citrique provoque une amélioration du taux de dégradation du substrat, ils sont respectivement égal à 98% et 69% après 4heures.

La littérature mentionne que l'irradiation des acides carboxyliques seuls (oxalique, citrique.....) conduit à l'oxydation des composés organiques en solution. L'agent responsable de cette réaction est supposé être le radical hydroxyle formé via la décomposition de H_2O_2 produit à son tour lors de la photolyse des acides carboxyliques oxalique et citrique en présence d'oxygène [3] selon les réactions suivantes :



🌞 Dégradation du 2,4-DCP dans le système NIO/acides carboxyliques/lumière solaire

En général les polycarboxylates (oxalate, malonate, citrate, ...) sont des agents complexants très forts du fer(III), ces complexes sous exposition à la lumière solaire subissent rapidement des réactions photochimiques. Pour mettre en évidence le rôle que peut jouer la lumière solaire sur l'activation des complexes Fe(III)-carboxylate dans la dégradation du polluant, des irradiations du 2,4-DCP dans le système NIO-carboxylate (1g.L^{-1} , $5 \times 10^{-3}\text{M}$) ont été réalisées (figure IV.4).

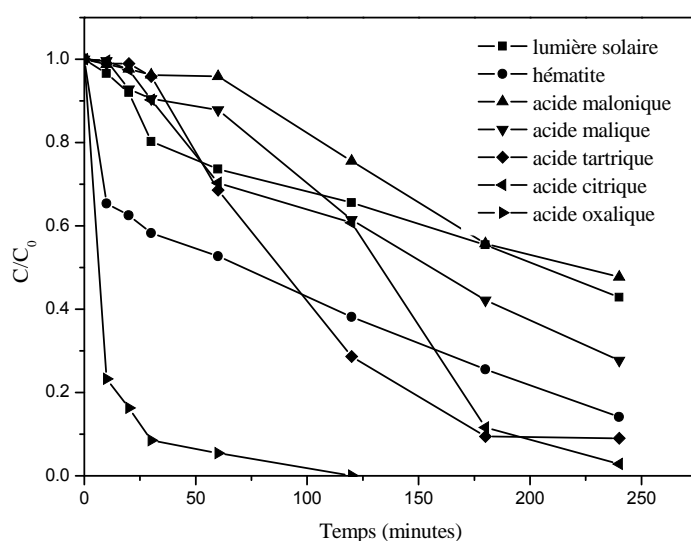


Figure IV.4: Influence des acides carboxyliques ($5 \times 10^{-3}\text{M}$) sur la photodégradation du 2,4-DCP (10^{-4}M) en présence de NIO (1g.L^{-1}) sous irradiation solaire.

En présence de 1g.L^{-1} de NIO, 86% du 2,4-DCP disparaissent en 240 minutes. Cette dégradation est due au recouvrement entre le spectre d'absorption de NIO et le spectre d'émission solaire ($> 290\text{ nm}$) indiquant ainsi la capacité de NIO à photoinduire la dégradation du polluant sous excitation directe.

En présence de NIO et les acides carboxyliques la photodégradation du 2,4-DCP est nettement meilleure en présence des rayonnements solaires, le taux de dégradation a atteint 100, 96, 90, 73 et 53% pour l'acide oxalique, citrique, tartrique, malique et malonique respectivement. D'après ces résultats nous constatons que les complexes formés absorbent fortement la lumière du jour. Sous irradiation solaire ils vont subir un mécanisme de photo-oxydoréduction impliquant, un transfert de charge entre le ligand (oxalate, citrate, tartrate et

malate) et le métal Fe(III). Ce dernier est réduit en Fe(II) et le ligand est oxydé générant par la suite l'anion superoxyde qui en milieu acide génère le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (Eq-IV.8). Une réaction entre le fer(II) et H₂O₂ peut alors avoir lieu conduisant à la formation des radicaux hydroxyle [•]OH qui vont être capables d'attaquer et de dégrader le 2,4-DCP.

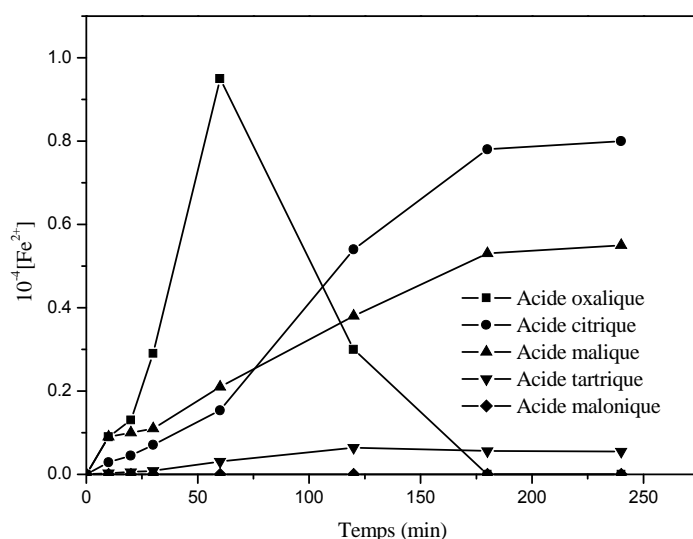
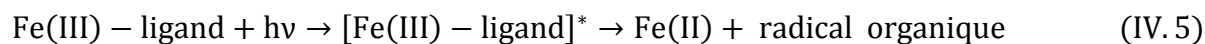
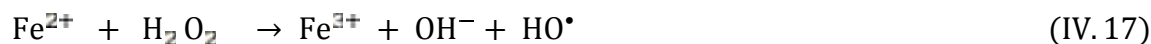
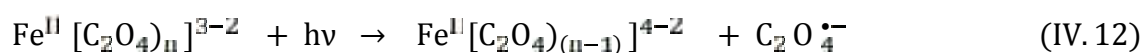
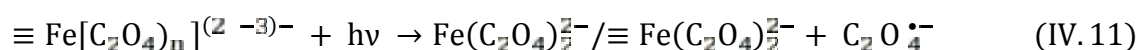
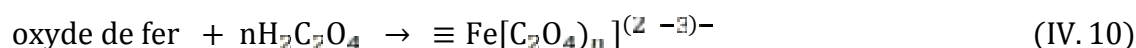


Figure IV.5: Formation du fer(II) dans le système 2,4-DCP /NIO /carboxylates (10⁻⁴ M, 1g.L⁻¹- 5×10⁻³ M), sous irradiation solaire.

Sur les 5 acides carboxyliques ayant un effet sur la dissolution du fer (figure IV.5), il apparaît que tous les ligands n'impactent pas la dissolution dans les mêmes proportions pour une même concentration (5.10⁻³M). Seul l'acide malonique a un effet négatif sur la dissolution de NIO. Aucune trace de Fe²⁺ n'a été détectée. Toute fois l'effet de la dissolution est plus prononcé pour l'acide oxalique qui libère plus de fer en solution que l'acide citrique, malique et tartrique.

Il apparaît avec nos résultats, que lorsqu'il y a un effet positif sur la quantité de fer dissous, cela s'accompagne d'une meilleure dégradation du 2,4-DCP ce qui fait que la réduction du Fe(III) est l'étape limitante des cycles photo-Fenton. Par ailleurs, la photoréduction des complexes Fe(III)-carboxylate a lieu à des longueurs d'onde plus élevées. Par conséquent, en présence d'irradiation par la lumière du soleil, ces complexes contribuent plus à la photoréduction.

Le processus photochimique en présence des oxydes de fer et de l'acide oxalique a été bien détaillé dans la littérature [5-7].



Comme nous l'avons pu constater, l'acide oxalique a entraîné une forte amélioration de la photodégradation du 2,4-DCP sous irradiation UV et solaire comparativement aux autres acides carboxyliques, Pour cette raison nous avons jugé utile d'étudier l'impact du couple oxyde de fer-acide oxalique sur le devenir du 2,4-DCP en solution aqueuse sous irradiation UV. Plusieurs paramètres sont pris en considération tels que la concentration du catalyseur, le pH, la longueur d'onde d'irradiation, la présence de composés inorganiques en solution (carbonates et bicarbonates) et la présence ou non de l'isopropanol. Ces expériences nous ont permis de proposer à la fin de cette partie un mécanisme réactionnel de dégradation du 2,4-DCP photoinduite par le complexe Fe(III)- oxalate.

IV.1.3. Effet de la concentration de l'acide oxalique

Avant d'entamer les irradiations nous avons placé les solutions sous agitation continue pendant 1 heure de temps dans le noir et à température ambiante, ce temps est largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de l'acide oxalique sur NIO et ainsi la

formation du complexe Fe(III)-oxalate. La transformation du 2,4-DCP par le système NIO / acide oxalique / UV a été réalisée avec une concentration initiale du mélange 2,4-DCP / NIO ($10^{-4}\text{M} - 1\text{g.L}^{-1}$) et des concentrations en acide oxalique allant de 1mM à $7 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

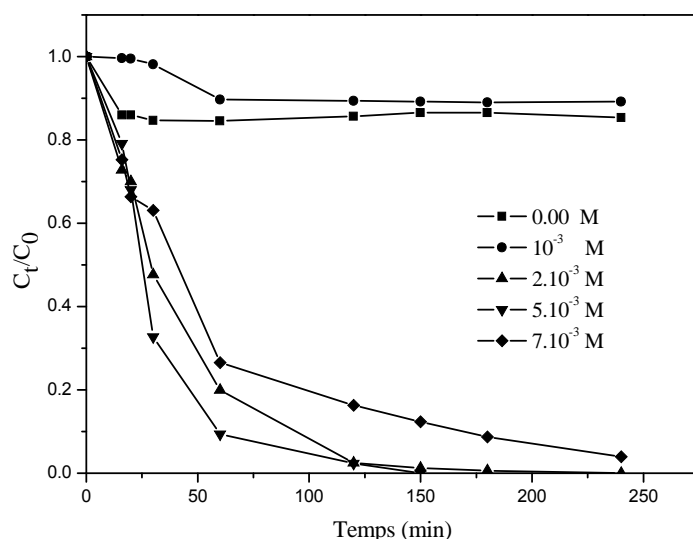


Figure IV.6: Effet de la concentration de l'acide oxalique sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4}M) en présence de NIO (1g.L^{-1}), $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$. $T=22^{\circ}\text{C}$

En augmentant la concentration de l'acide oxalique de 0 à $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, la constante de vitesse apparente k augmente jusqu'à atteindre une valeur de $0,33 \text{ min}^{-1}$ au-delà de $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ on observe un ralentissement du processus de dégradation donc une diminution de k . Les données expérimentales sont bien adaptées par une cinétique de pseudo-premier ordre et les constantes de vitesse apparentes (k_{app}) de la photodégradation du 2,4-DCP sont énumérées dans le tableau IV.2.

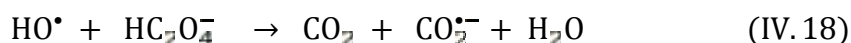
Tableau IV.2: Constantes de vitesses apparentes du 2,4-DCP dans le système NIO-oxalate

C_{ox} (M)	pH	$k_{\text{app}}(\text{min}^{-1})$	R^2	Pourcentage de dégradation (%) après 150 minutes
10^{-3}	2,7	-	-	11
2×10^{-3}	2,5	0,029	0,99	99
5×10^{-3}	2,2	0,033	0,95	100
7×10^{-3}	1,9	0,013	0,97	88

En augmentant la concentration en oxalate, le nombre de complexes fer-oxalate en surface de NIO augmente, ce qui est bénéfique pour la formation du Fe^{2+} , de H_2O_2 et par conséquent la production des radicaux hydroxyle.

Cependant l'effet négatif des concentrations élevées en oxalate peut s'expliquer par le fait que la dissolution des ions ferreux ($\text{Fe}(\text{II})$) atteint un seuil correspondant à la saturation du nombre de complexes pouvant se former en surface. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la concentration du Fe^{2+} et du Fe^{3+} sur la dégradation de polluants organiques dans le système photo-Fenton, ils ont constaté qu'un grand excès ou une faible concentration de ces ions peut affecter la dégradation [8]. En outre une concentration excessive en Fe^{3+} peut ralentir ou inhiber la formation de H_2O_2 (Eq.IV.16) [9].

Il est important aussi de signaler qu'une forte concentration en acide oxalique également devient un piègeur à radicaux hydroxyle selon l'équation (IV. 18). Le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par HC_2O_4^- peut devenir prédominant au détriment de l'oxydation du polluant [10].



IV.1.4. Formation des ions ferreux $\text{Fe}(\text{II})$

La figure IV.7 montre la variation de la concentration en Fe^{2+} lors de l'irradiation du mélange 2,4-DCP /NIO (10^{-4} M, 1g.L^{-1}) en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations initiales de l'acide oxalique (10^{-3}M - 7.10^{-3}M).

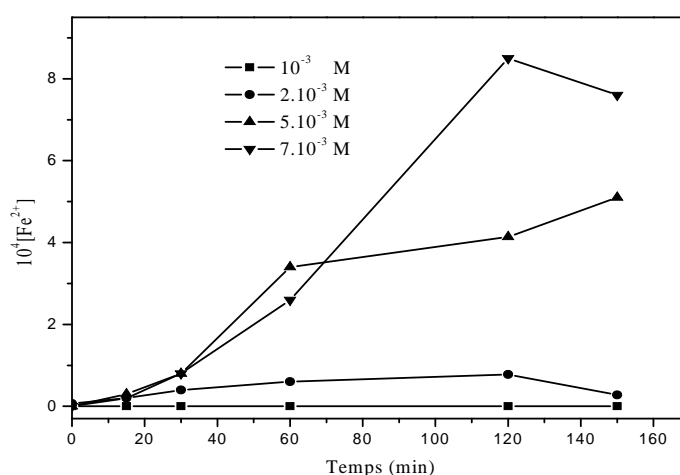


Figure IV.7: Formation du Fe^{2+} lors de l'irradiation du mélange 2,4-DCP /NIO (10^{-4} M – 1g.L^{-1}) en présence de différentes concentrations en acide oxalique.

Les résultats obtenus indiquent que la génération des ions ferreux Fe^{2+} sous irradiation UV dépend fortement de la concentration en oxalate. Évidemment, la concentration la plus élevée en oxalate mènerait à une forte concentration en Fe^{2+} . Comme on l'a déjà expliqué auparavant une forte concentration en fer n'est pas bénéfique pour la photodégradation des polluants organiques. La littérature mentionne qu'en présence de l'acide oxalique, les oxydes de fer se dissolvent rapidement en Fe^{3+} en absence de lumière, cependant la réduction du Fe^{3+} est un processus relativement trop difficile c'est pour cette raison qu'on ne peut pas détecter la formation des ions ferreux [9].

Par ailleurs, durant la réaction photochimique la concentration du Fe^{2+} augmente rapidement à cause de la photodissolution du complexe Fe(III)-oxalate ainsi que sa réduction en Fe^{2+} sous irradiation UV [5] (Eq.IV.12 et Eq.15). Après un certain temps, la concentration des ions ferreux commence à diminuer. Cela s'explique par le fait que les ions ferreux Fe^{2+} libérés dans la solution forment à leur tour des complexes avec l'oxalate formant ainsi le Fe(II)-oxalate. En outre Chengshuai Liu et *coll.* ont expliqué cette diminution par la précipitation des ions Fe^{2+} en $Fe(OH)_2$ à cause de l'augmentation du pH qui est due à la dégradation de l'acide oxalique [9].

IV.1.5. Formation du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un intermédiaire important dans les suspensions aqueuses d'oxyde de fer et d'oxalate sous irradiation UV puisque il est la source principale des radicaux hydroxyle. Il est principalement produit par la réaction de Fe^{2+} avec l'anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ / $\cdot OOH$ formé lors de la décomplexation du ligand oxalate (Eq.IV.16) et la dismutation du $O_2^{\cdot-}$ / $\cdot OOH$ en présence de l'oxygène O_2 [6,11,12].

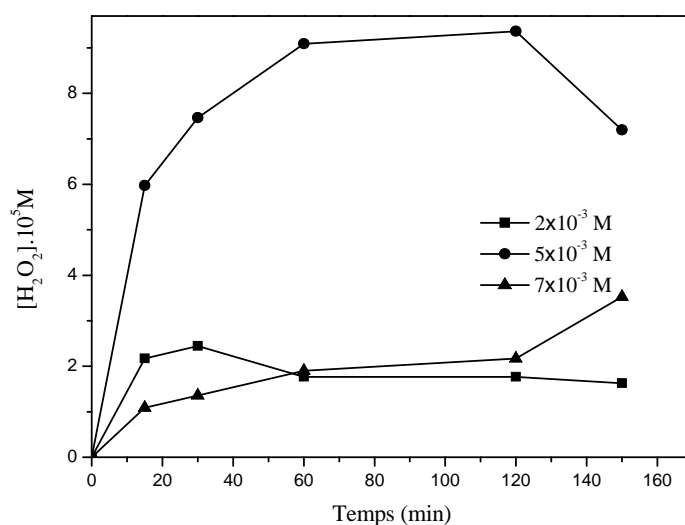


Figure IV.8: Effet de la concentration en acide oxalique sur la formation de H₂O₂ sous irradiation UV en présence de NIO (1 g.L⁻¹) et du 2,4-DCP (10⁻⁴ M). T=22°C

La variation de la concentration en H₂O₂ en fonction du temps de réaction dans les suspensions NIO (1g.L⁻¹) – acide oxalique avec des concentrations initiales de ce dernier allant de 0 à 7×10⁻³ M, sous illumination UV sont représentés sur la (figure IV.8). D'après les résultats aucune formation de H₂O₂ n'a été observée en l'absence de l'acide oxalique. Une concentration maximale de 3,5.10⁻⁴ M en H₂O₂ a été détectée en présence de 5×10⁻³ M d'acide oxalique.

IV.1.6. Effet de la variation du pH sur la dégradation du 2,4-DCP

La variation du pH en fonction du temps et en présence de différentes concentrations de l'acide oxalique au cours de la photodégradation du 2,4-DCP est présentée dans la figure IV.9

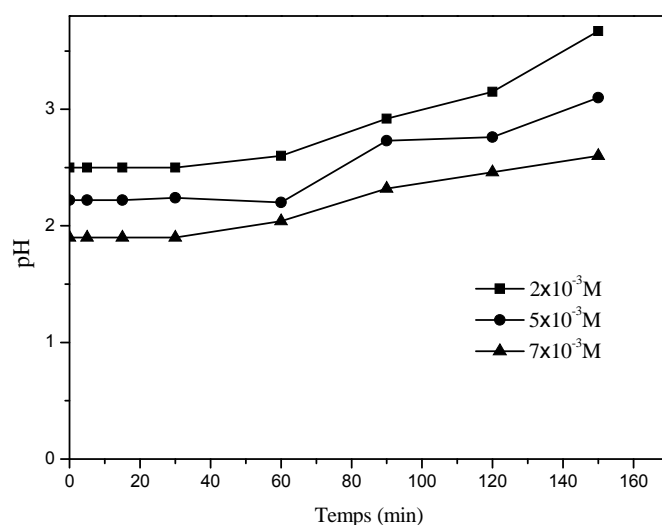


Figure IV.9: Variation du pH au cours de la dégradation du 2,4-DCP (10^{-4} M) avec différentes concentrations en acide oxalique en présence de 1 g.L^{-1} de NIO sous irradiation UV.

Avant le début de la réaction, il s'avère que plus la concentration de l'acide oxalique est élevée plus le pH est faible. En revanche, la valeur du pH augmente au cours de la photodégradation du 2,4-DCP. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une forte concentration en acide oxalique entraîne une formation importante du complexe Fe(III)-oxalate. Mais au cours de la photolyse du complexe les ions hydroxyle OH^- se forment en parallèle avec les radicaux hydroxyle (Eq.IV.17) et par conséquent plus il y'a de complexe plus les ions hydroxyle seront présents en grandes quantités dans la solution ce qui entraîne bien sur une augmentation du pH.

IV.1.7. Effet de l'isopropanol

Pour mettre en évidence l'implication des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la dégradation du substrat, 2.0% d'isopropanol a été ajouté à une suspension d'oxyde de fer naturel -2,4-DCP en présence d'acide oxalique et sous irradiation UV. L'isopropanol est employé comme piègeur à radicaux hydroxyle générés photochimiquement à partir du complexe fer(III)-oxalate. La constante de vitesse de la réaction de ces radicaux sur l'isopropanol est $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [13].

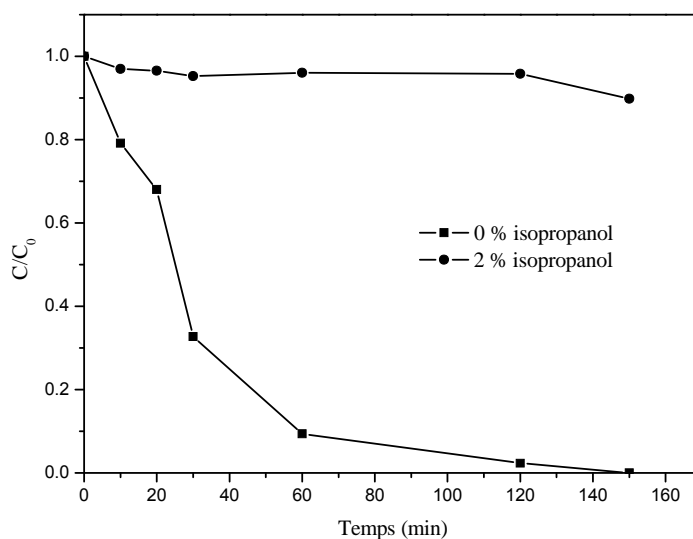


Figure IV.10: Effet de l'isopropanol sur la photodégradation du 2,4-DCP en présence de NIO(1g.L^{-1}) et l'acide oxalique ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$).

Les résultats obtenus montrent que la photodégradation du 2,4-DCP est inhibée ce qui confirme l'implication des radicaux hydroxyle dans le processus de dégradation.

IV.1.8. Effet de la dose de l'oxyde de fer naturel

En photocatalyse, au-dessus d'une certaine valeur, la masse du catalyseur peut avantager l'agrégation des particules et inhiber la transmission des photons. L'influence de la dose de NIO sur la cinétique de photodégradation du 2,4-DCP (10^{-4}M) en présence de l'acide oxalique ($5 \times 10^{-3}\text{M}$) a été étudiée en utilisant différentes concentrations allant de 0,5 à 2g.L^{-1} . Les cinétiques de disparition du 2,4-DCP sont représentées sur la (figure IV.11).

Il apparaît clairement sur la figure IV.11 que la cinétique de dégradation augmente quand la masse de NIO augmente jusqu'à atteindre une valeur limite (1g.L^{-1}) au-delà de laquelle on remarque un ralentissement de la dégradation du 2,4-DCP. On peut noter que la masse optimale de NIO est égale à 1g.L^{-1}

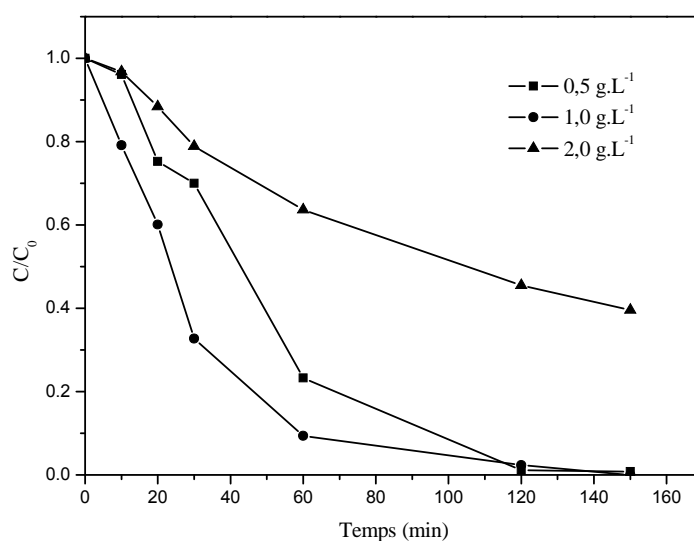


Figure IV.11: Influence de la dose de NIO sur la cinétique de dégradation du 2,4-DCP (10^{-4} M) en présence d'acide oxalique (5×10^{-3} M) ; pH = 2,2 ; $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm.

L'oxyde de fer agit comme un catalyseur hétérogène et donc peut accélérer de manière significative la formation du complexe $\equiv[\text{FeIII}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$ qui possède une activité photocatalytique élevée : plus il y'a Fe_2O_3 dans le milieu plus la formation du complexe $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$ augmente et par conséquent la production des radicaux hydroxyle sera importante. L'effet positif de la teneur en catalyseur a tendance à disparaître au-delà de 1 g.L^{-1} . Une telle limitation de la réaction aux concentrations élevées d'oxyde de fer est attribuée à l'aggrégation des particules de l'oxyde de fer qui limite la pénétration des rayons UV et ainsi la diminution de la génération des radicaux hydroxyle.

IV.1.9. Effet de la concentration du substrat

L'effet de la concentration initiale du 2,4-DCP a été également présenté pour étudier la dépendance de la concentration initiale du 2,4-DCP à l'égard de sa dégradation. L'élimination du 2,4-DCP à des concentrations comprises entre 5×10^{-5} M – 5×10^{-4} M par irradiation du mélange NIO – acide oxalique (1 g.L^{-1} – 5×10^{-3} M) en solution aqueuse est illustrée sur la figure IV.12. L'allure des courbes de dégradation reste globalement inchangée en passant d'une concentration à l'autre, c'est-à-dire qu'on observe une décroissance exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1 dans tous les cas.

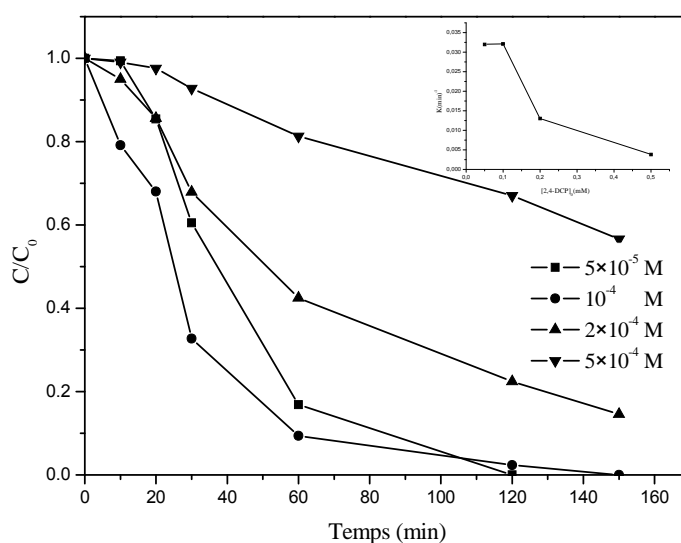


Figure IV.12 : Influence de la concentration du 2,4-DCP sur la cinétique de dégradation en présence de NIO(1g.L^{-1})et de l'acide oxalique ($5\times 10^{-3}\text{M}$)

Comme attendu, la figure en insertion montre que les valeurs de k diminuent quand on augmente la concentration en polluant. L'efficacité relative de la réaction diminue donc avec la concentration initiale du polluant (10^{-4}M - $5\times 10^{-4}\text{M}$). Cela est certainement due à la compétition qui peut intervenir entre le 2,4-DCP et ses sous-produits générés au cours de la réaction afin de réagir avec les espèces radicalaires ($\cdot\text{OH}$) formées sous irradiation. Ces interprétations sont justifiées par les produits oxydés identifiés par la UPLC-HR/MS. (tableau IV.3).

Tableau IV.3: Constantes de vitesses apparentes et temps de demi-vie à différentes concentrations du 2,4-DCP dans le système NIO - acide oxalique.

	$5\times 10^{-5}\text{ M}$	10^{-4} M	$2\times 10^{-4}\text{ M}$	$5\times 10^{-4}\text{ M}$
Taux de dégradation après 120 min	100	98	78	34
$k_{\text{app}}\text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,031	0,032	0,012	0,0038
$t_{1/2}\text{ (h)}$	36	25	50	-

IV.1.10. Effet de la valeur initiale du pH

La littérature s'accorde à dire que la valeur du pH est le facteur le plus influent dans le processus de Fe(III)-oxalate. Pour ces raisons, des expériences ont été réalisées afin de trouver une valeur de pH où la réaction est fortement accélérée. Plusieurs auteurs ont conclu que le pH optimal du procédé est compris entre 2,5 et 3,0 [14,15]. Cet intervalle de pH permet d'éviter la précipitation du fer.

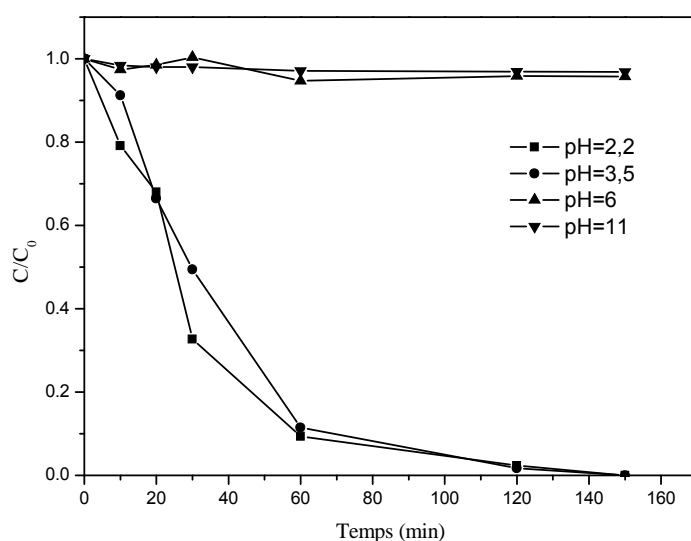


Figure IV.13: Influence du pH sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) en présence de NIO et de l'acide oxalique, $T=22$ °C

Les résultats obtenus montrent que la valeur optimale du pH est de 2,2 à 3,5. Dans le procédé photochimique oxyde de fer-acide oxalique la formation du complexe fer-oxalate à la surface et dans la solution est indispensable pour la formation des radicaux hydroxyle. Toutefois la formation du complexe dans la solution dépend de la quantité du fer dissout.

Balmer et Sulzberger [6] jugent que les espèces de fer jouent un rôle important dans la dégradation parce qu'elles présentent différentes photoactivités et leur présence dépend également du pH. Aux alentours de pH 3 le complexe Fe(III)-oxalate est essentiellement présent sous la forme de $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ces espèces sont très photoactives, elles produisent les radicaux hydroxyle sous irradiation. Lorsque le pH est compris entre 4-5 le complexe Fe(III)-oxalate est sous forme $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)^+$ il présente une faible activité qui se traduit par une faible production des $\cdot\text{OH}$. Puis à mesure que le pH augmente (au-dessus de 6) le fer dissout a tendance à précipiter. En fait les ions hydroxyle OH^- entrent en compétition

avec le ligand oxalate afin de s'adsorber à la surface de l'oxyde de fer et former l'hydroxyde de Fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce phénomène va ralentir voir inhiber fortement la formation du complexe fer-oxalate en milieu basique, ce qui entraîne évidemment l'inhibition de la formation du Fe^{2+} , de H_2O_2 et des radicaux hydroxyle qui sont responsables de la dégradation.

Xugang Wang et coll. ont rapporté qu'en milieu fortement acide ($\text{pH} < 2$) la photodissolution des oxydes de fer est favorisée par la forte présence des protons H^+ que par la formation du complexe. Donc il y'aura moins de complexes à la surface ce qui influe sur le cours de la réaction [14].

IV.1.11. Effet de l'oxygène

L'oxygène représente un paramètre important dans le processus photochimique étant donné qu'il influe sur l'orientation de la réaction. Des suspensions du 2,4-DCP – NIO (10^{-4}M , 1 g L^{-1}) en présence de $5 \times 10^{-3}\text{M}$ d'acide oxalique ont été irradiées à 365 nm en milieu aéré et désoxygéné (par barbotage d'azote).

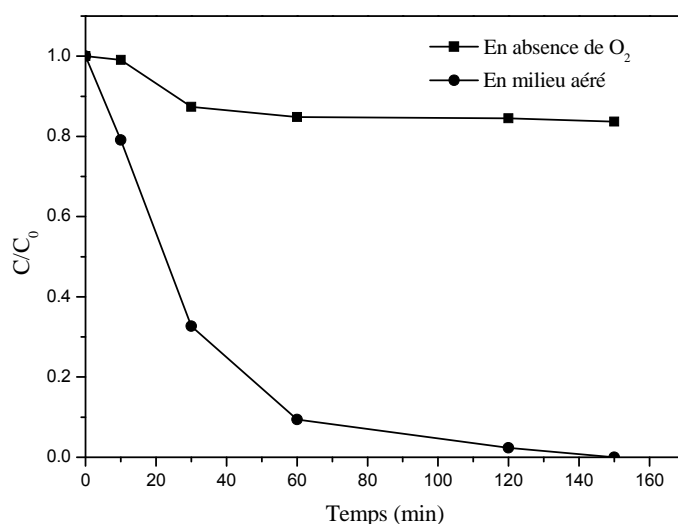


Figure IV.14: Influence de l'oxygène sur la cinétique de dégradation du 2,4-DCP en présence de NIO (1g.L^{-1}) et de l'acide oxalique ($5 \times 10^{-3}\text{M}$)

Comme indiqué sur la figure IV.14, la cinétique de disparition du 2,4-DCP diminue sensiblement en milieu désoxygéné. Le taux de dégradation chute à 17 % après 2h30 minutes d'irradiation à 365 nm. Ces résultats nous amènent à considérer que la voie de dégradation impliquant l'oxygène est majoritaire. Selon les équations citées ci-dessus (IV.14-IV.16) l'oxygène intervient dans la formation de $\text{O}_2^{\bullet-}$, de H_2O_2 et par conséquent les radicaux

hydroxyle. Lorsqu'il n'y a plus d'oxygène dans le milieu réactionnel, la formation du peroxyde d'hydrogène est donc inhibée et par conséquent la réaction de Fenton ne peut pas avoir lieu. Par ailleurs, en l'absence de l'oxygène, le Fe^{2+} ne peut pas se transformer en Fe^{3+} .

S. Belaidi et *coll.* ont montré que la dégradation du 2,6-diméthylphénol (2,6-DMP) est beaucoup plus rapide, lorsqu'on fait barboter de l'oxygène dans la solution, que lorsqu'on dégaze avec de l'azote[16].

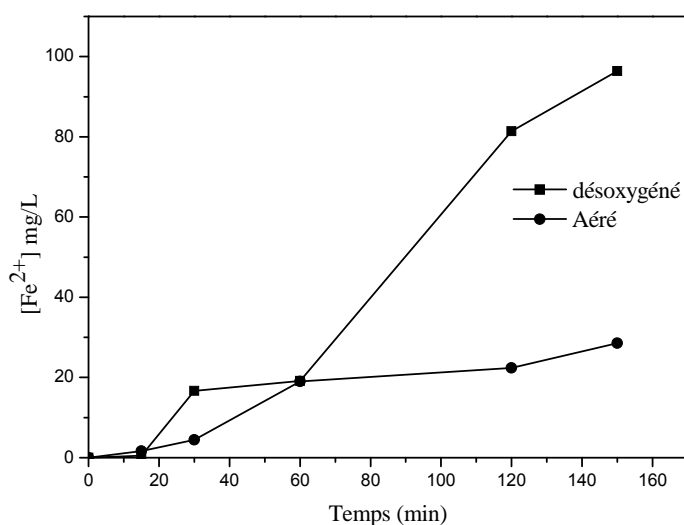


Figure IV.15: Formation du Fe(II) dans le mélange Fe(III)-oxalate-2,4-DCP ($1 \text{ g.L}^{-1}, 5.10^{-3} \text{ M}$ 10^{-4} M) en fonction du temps d'irradiation à 365 nm en présence et en absence d'oxygène, pH=2,2

Il est bien admis qu'en présence de l'oxygène le Fe^{2+} a tendance à s'oxyder pour se transformer en fer ferrique Fe^{3+} , ceci est en bon accord avec nos résultats (figure IV.15) parce qu'on a observé l'accumulation des ions ferreux Fe^{2+} libérés dans la solution en milieu dépourvu d'oxygène. On peut noter que la concentration du Fe^{2+} est de 98 mg/L après 150 minutes d'irradiation.

IV.1.12. Effet de la température

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la photodégradation du 2,4-DCP dans le système NIO – oxalate dans la gamme de température de 20°C à 50°C.

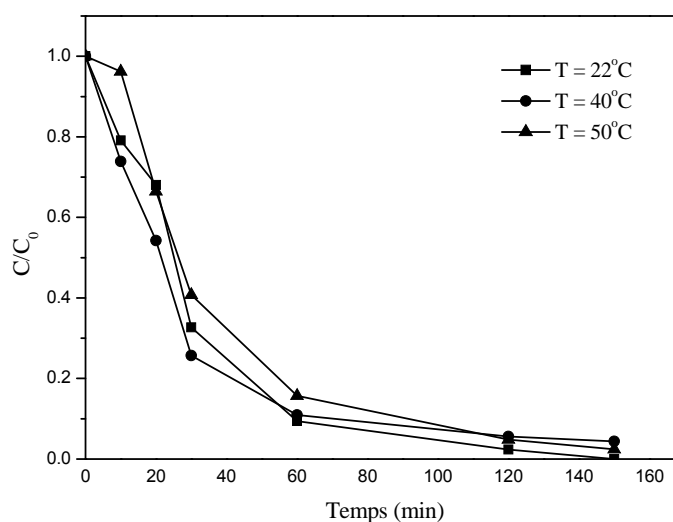


Figure IV.16: Influence de la température sur la cinétique de dégradation du 2,4-DCP en présence de NIO (1g.L^{-1}) et l'acide oxalique ($5 \times 10^{-3}\text{M}$), $\text{pH}=2,2$

On peut noter que la température n'a pas un effet bénéfique sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP comme certains auteurs ont mentionné. Les courbes ont une allure similaire, la cinétique de photodégradation n'est pas influencée par la température.

Dans la littérature, les études sur l'effet de la température dans le procédé oxyde de fer / acide oxalique sont nombreuses et se contredisent. Si certains affirment que la température accélère l'effet de la décomposition de H_2O_2 en radicaux hydroxyle [17,18] d'autres ont rapporté l'effet négatif de la température car le H_2O_2 se décompose en eau et en oxygène à fortes températures[19].

IV.1.13. Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un paramètre important puisqu'il est la source principale des radicaux hydroxyle. Comme nous l'avons déjà mentionné il se forme in situ au cours de la réaction cependant, il existe une gamme optimale de concentration de H_2O_2 , au-delà de laquelle l'effet inhibiteur de radicaux devient significatif. Nous avons donc ajouté au système oxyde de fer naturel - acide oxalique (1g.L^{-1} - $5 \times 10^{-3}\text{M}$) des concentrations en H_2O_2 allant de 10^{-4}M à $5 \times 10^{-4}\text{M}$ afin d'évaluer la concentration optimale du peroxyde d'hydrogène dans le système sous irradiation UV.

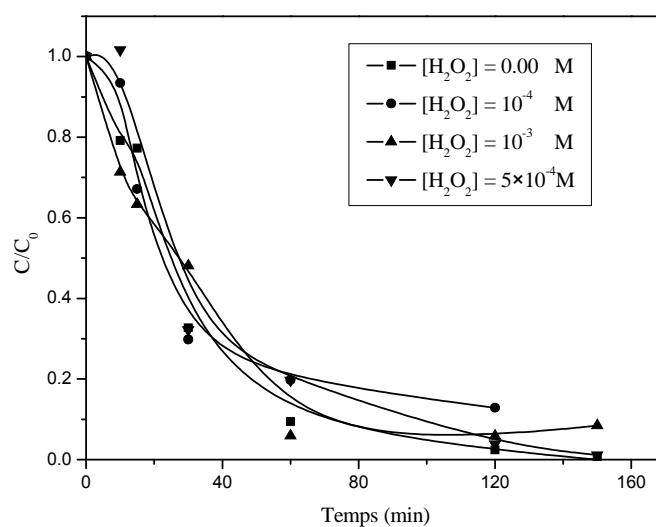


Figure IV.17: Effet de H₂O₂ sur la cinétique de disparition du 2,4-DMP (10⁻⁴ M) dans le système NIO – oxalate (1 g.L⁻¹ – 5 × 10⁻³ M).

D'après les résultats, l'ajout de H₂O₂ n'apporte pas une amélioration à la photodégradation. La quantité formée au cours de la réaction est largement suffisante pour la dégradation du 2,4-DCP. Cependant, à forte concentration du peroxyde d'hydrogène (10⁻⁴ mol.L⁻¹), le piégeage des radicaux [•]OH par H₂O₂ peut devenir prédominant au détriment de l'oxydation du polluant.

IV.1.14. Influence de différents ions inorganiques

Certaines espèces présentes dans l'eau naturelle (telles que les ions chlorures, sulfates, nitrates carbonates, phosphates, sodium, calcium, magnésium,...) mais également présentes dans les eaux industrielles, ont une action sur la cinétique de photocatalyse. Plusieurs travaux rapportent que leur présence peut provoquer une diminution de l'efficacité du procédé Fenton, en raison du piégeage des radicaux HO[•], c'est pourquoi il est important de parfaitement connaître leurs effets pour pouvoir modéliser les réactions de dégradation photochimique. Nous avons réalisé donc une série d'expériences de dégradation du 2,4-DCP (10⁻⁴ M) dans le système oxyde de fer naturel – acide oxalique (1 g.L⁻¹ – 5 × 10⁻³ M) sous irradiation UV, à pH initial et en présence de certaines espèces cités ci-dessus à différentes concentrations. Le cation accompagnateur est dans tous les cas le sodium, une espèce connue pour son inertie chimique et photochimique.

IV.1.15. Influence des ions chlorures et sulfates sur les cinétiques de dégradation

Les figures IV.18 (a et b) montrent l'effet de l'ajout des ions chlorures et sulfates sur les cinétiques de disparition du 2,4-DCP en présence de différentes concentrations de chlorures et de sulfates variant de 10^{-5} M à 10^{-4} M.

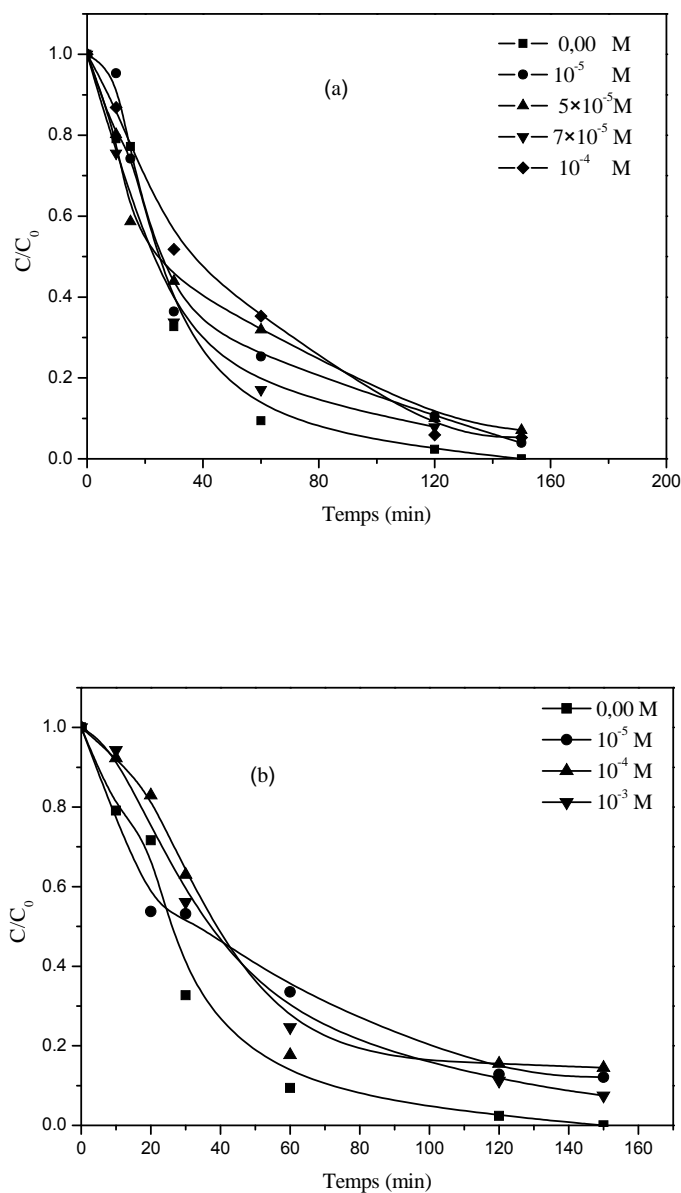
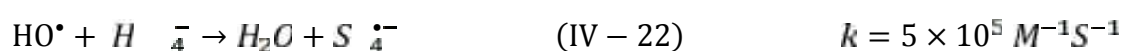
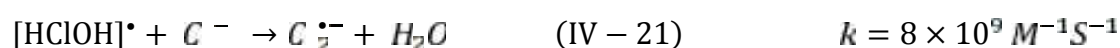
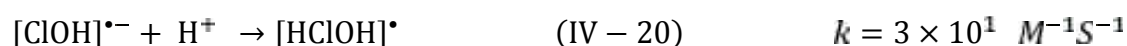
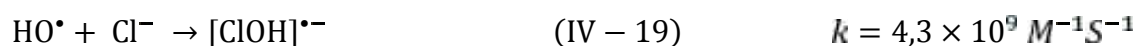


Figure IV.18: Effet des ions chlorures (a) et des sulfates (b) sur la photodégradation du 2,4-DCP (10^{-4} M) dans le système NIO – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}$ M).

On peut remarquer que la cinétique de photodégradation du 2,4-DCP va d'autant ralentir que la concentration en ions chlorures et sulfates va augmenter. Ces deux ions sont capables de

complexer le Fe(III) ainsi que le Fe(II) et peuvent inhiber certaines réactions de Fenton, mais en même temps ils ouvrent de nouvelles voies réactionnelles pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de fer dissous. Les radicaux hydroxyle peuvent également réagir avec ces ions, produisant des radicaux chlorés ou sulfatés qui sont des oxydants potentiellement plus faibles, diminuant l'efficacité de l'oxydation.



IV.1.16. Effet des carbonates

Dans le milieu naturel, les carbonates sont moins présents que les ions hydrogencarbonates (pKa ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) = 10,2) [20]. Par ailleurs, le pH est un paramètre important dans ce système puisqu'il influe directement sur la prédominance de ces ions en solution aqueuse.

L'influence de la concentration des ions carbonates dans un domaine variant de 10^{-5}M à $7 \cdot 10^{-5}\text{M}$ a été étudiée. Le choix des concentrations a été basé sur leur présence dans l'environnement. La figure IV-19 montre l'effet de l'ajout des ions carbonates sur les cinétiques de disparition du 2,4-DCP dans le procédé oxyde de fer-acide oxalique-UV.

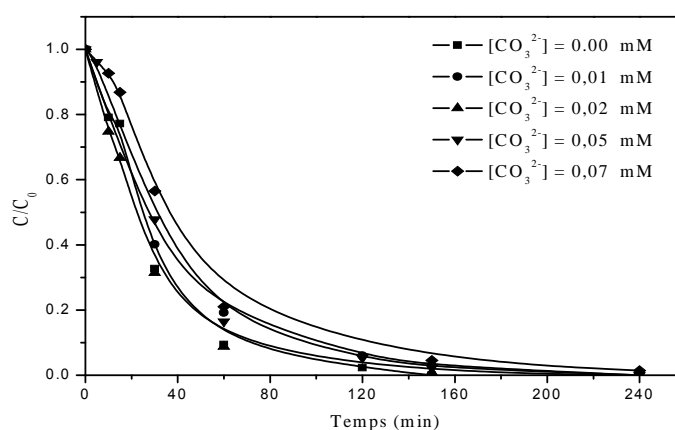


Figure IV.19: Effet des carbonates sur la photodégradation du 2,4-DCP (10^{-4}M) dans le système NIO – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \times 10^{-3}\text{M}$).

En absence des carbonates la réaction s'arrête après 150 minutes d'irradiation. Cependant leur addition ralentit la cinétique de photodégradation du 2,4-DCP surtout pour des fortes concentrations. La réaction s'arrête après 4 heures pour une concentration en carbonates égale à $7.10^{-5}M$.

On peut noter que pour les faibles concentrations, la présence du bicarbonate dans la solution n'a aucun effet sur le taux de dégradation du 2,4-DCP puisque à ce pH (pH = 3), les ions bicarbonate sont en quantités négligeables.

Par ailleurs, il est connu que les ions carbonates et bicarbonates ont une faible affinité à former des complexes avec le fer dans la solution [21]. Ces ions carbonates peuvent piéger également les radicaux hydroxyle par la réaction (IV-23). Les radicaux carbonates formés sont particulièrement inefficaces pour la dégradation de la matière organique vu leur faible potentiel d'oxydation [22]. Belaidi *et coll.* rapportent une forte inhibition de la dégradation du 2,6-diméthylphénol causée par les carbonates mais à forte concentration ($10^{-2}M$) [17].



IV.1.17. Effet des métaux

Les composés organiques peuvent complexer plusieurs métaux traces (Cu, Mn ou Zn) présents dans les eaux usées. Pour se faire, nous avons réalisé une série d'expériences pour dégrader le 2,4-DCP ($10^{-4}M$) dans le système NIO – acide oxalique ($1 g L^{-1} - 5 \times 10^{-3}M$) sous irradiation UV, à pH libre et en présence de 0,1 mM des cations cités ci-dessus, ajoutés séparément, sous forme de sulfates.

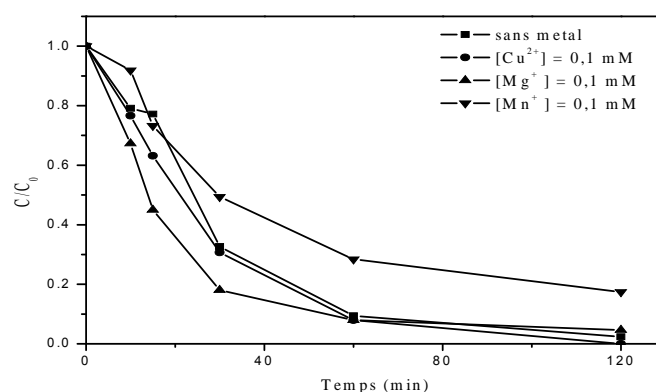
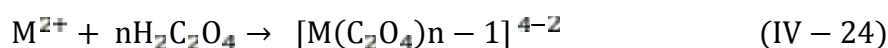


Figure IV.20: Effet des métaux de transition sur la photodégradation du 2,4-DCP ($10^{-4} M$) dans le système NIO – oxalate ($1 g.L^{-1} - 5 \times 10^{-3}M$).

L'ajout des cations Mn^{2+} ralentit la cinétique de photodégradation du 2,4-DCP, D'après la littérature, la présence de certains métaux de transition (Mn^{2+}) peut conduire à la formation d'un complexe avec l'acide oxalique (Métal-oxalate) qui est moins photoactif que le complexe fer-oxalate.

Par ailleurs, on peut noter une légère amélioration lors de l'ajout de Cu^{2+} et Mg^{2+} . Le complexe Métal-oxalate formé (équation IV-24, M est le métal de transition) participe à la réaction photochimique, une voie supplémentaire de production des radicaux hydroxyle [23,24]. Les différentes valeurs du tableau IV-4 montrent que le temps de demi-vie suit l'ordre suivant : $t_{1/2}(Mg^{2+}) > t_{1/2}(Cu^{2+}) > t_{1/2}(\text{sans cation}) > t_{1/2}(Mn^{2+})$.



Par ailleurs, Ces métaux peuvent aussi favoriser la décomposition radicalaire de H_2O_2 comme les ions ferreux Fe^{2+} donnant lieu au procédé photo-Fenton like (EqIV-25) [24,25].

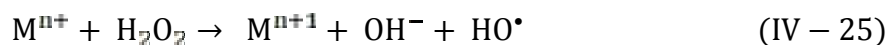


Tableau IV-4: Temps de demi-vie du 2,4-DCP dans le système Fe(III)-oxalate en présence des métaux.

Métal	Mg^+	Cu^{2+}	Sans métal	Mn^+
% de dégradation après 120 min	96	100	98	83
$t_{1/2}$	13,69	20,6	24,06	29,4

IV.1.18. Effet des substances humiques

Les substances humiques (SH) sont des composés ubiquistes dans la nature. Ce sont des macromolécules organiques acides, de structure mal connue. Elles constituent une part importante (jusqu'à 80 % en masse) de la matière organique naturelle des sols, des systèmes aquatiques et des sédiments [26]. Ces substances peuvent absorber la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 500 nm et photoinduire la transformation des polluants organiques. Dans le but d'évaluer l'impact qu'ils peuvent induire sur la dégradation du 2,4-DCP des expériences ont été réalisées avec des substances humiques naturelles extraites du milieu

naturel ont été introduites dans le mélange 2,4-DCP/ fer-oxalate avec des concentrations comprises entre 5 et 15 ppm sous irradiation à 365 nm.

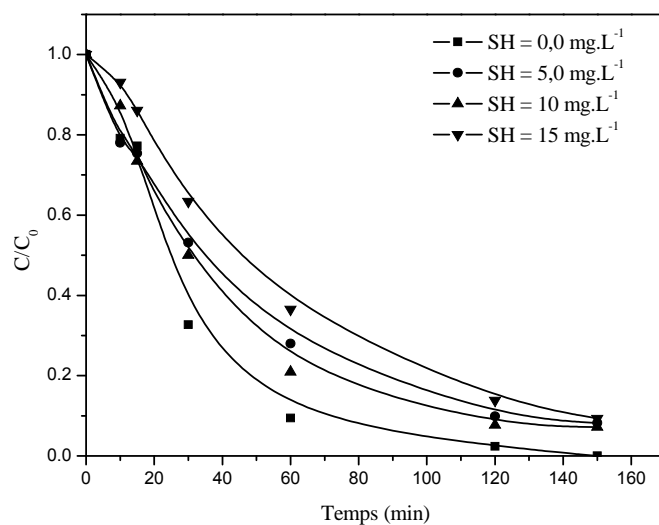


Figure IV.2: Disparition du 2,4-DCP lors d'irradiation à 365 nm du mélange Fe(III)-oxalate-2,4-DCP (1g.L^{-1} , $5 \times 10^{-3}\text{M}$) à différentes concentrations de substances humiques. $T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$

Il ressort que la cinétique de photodégradation est faiblement influencée par l'ajout des substances humiques. On peut remarquer que le taux de dégradation du 2,4-DCP chute de 100% à 90% au bout de 150 minutes d'irradiation pour la concentration des SH la plus élevée (15 mg.L^{-1}). Il convient de mentionner que, par leur nature organique, les substances humiques peuvent produire les radicaux hydroxyle en absorbant la lumière et également les piéger défavorisant ainsi la dégradation du 2,4-DCP. Par ailleurs, vue leurs propriétés adsorbantes à la surface des oxydes de fer, les SH entrent en compétition avec les oxalates afin de s'adsorber à la surface de NIO ce qui influe évidemment sur le rendement de la production des radicaux hydroxyle dans le procédé fer-oxalate.

Une forte concentration en SH engendre aussi un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer la suspension aqueuse et d'atteindre la totalité du complexe fer-oxalate. Par conséquent une quantité importante de lumière sera davantage absorbée par les SH plutôt que par le complexe, réduisant ainsi son activité.

IV.1.19. Influence de la longueur d'onde

La diversité des longueurs d'onde d'irradiation contenues dans le spectre solaire a une incidence sur le comportement photochimique du mélange en termes d'énergie du photon absorbé. Après absorption du photon, la réactivité des complexes organiques de Fe(III) varie en fonction de la longueur d'onde reçue. L'effet de la longueur d'onde d'excitation d'un mélange Fe(III)-oxalate /2,4-DCP ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) a été étudié à deux longueurs d'onde : 365 nm et $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$.

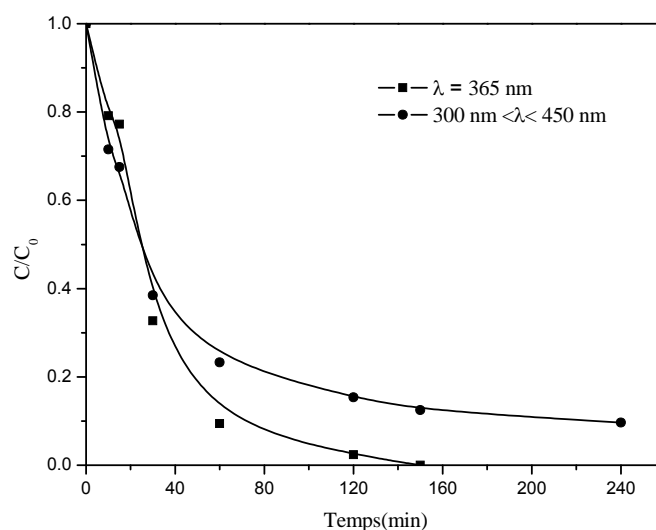


Figure IV.22: Influence de la longueur d'onde sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) en présence de l'acide oxalique ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et de NIO (1 g.L^{-1}), $T=22 \text{ }^\circ\text{C}$

D'après la figure IV.22, la photodégradation du 2, 4-DCP dépend fortement de la longueur d'onde. La disparition du 2,4-DCP est plus forte à 365 nm où l'on obtient 100% de dégradation au bout de 150 minutes d'irradiation alors qu'elle est de 88% dans le même temps lorsque $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$.

Ceci est attribué à la différence de la photolyse du complexe Fe(III)-oxalate aux longueurs d'onde étudiées, de plus nous avons noté que la formation des ions ferreux Fe^{2+} dépend de la longueur d'onde d'irradiation, elle est beaucoup plus importante en lumière polychromatique qu'à 365 nm ce qui n'est pas bénéfique pour le système photo-Fenton like.

IV.1.20. Etude comparative de certains dérivés phénoliques chlorés

Dans le but de comparer les cinétiques de photodégradation, des solutions aqueuses de quelques dérivés phénoliques chlorés tels que le 2-chlorophénol, le 4-chlorophénol et le

2,4-dichlorophénol (10^{-4} M) ont été exposées à la lumière UV en présence de NIO (1 g.L^{-1}) et de l'acide oxalique 5.10^{-3} M.

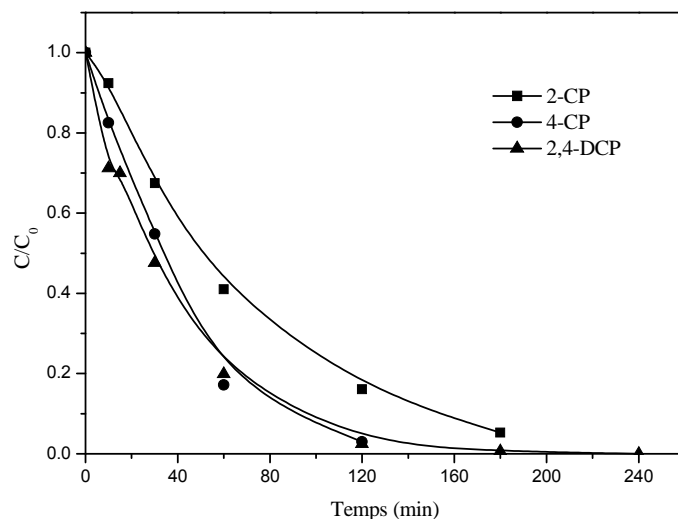


Figure IV.23: Cinétiques de disparition de certains dérivés phénoliques chlorés dans le système NIO– oxalate (1 g.L^{-1} - 5×10^{-3} M) irradiés à 365 nm.

D'après la figure IV.23, les courbes de disparition ont des allures similaires montrant une cinétique plus rapide pour le 4-CP et le 2,4-DCP. Cette tendance peut être liée à la structure de la molécule.

La littérature mentionne que le groupe hydroxyle (OH) étant un substituant donneur d'électrons actif en position ortho et ou para du cycle aromatique. Si on compare la dégradation entre les molécules monochlorées (2-CP et 4-CP), le 2-CP possède un atome de chlore en position ortho par rapport à la fonction phénol donc présentant un encombrement stérique important, sa cinétique de photodégradation est plus lente comparativement à celle du 4-CP qui possède un atome de chlore en position para. Ces résultats nous laissent constater que les radicaux hydroxyle préfèrent attaquer la molécule dans la position ortho et para de la fonction phénol.

Contrairement à ce qui a été avancé dans la littérature que les radicaux hydroxyle réagissent plus vite avec les composés monosubstitués qu'avec les composés polysubstitués. La cinétique de photodégradation du 4-CP et du 2,4-DCP est similaire, cela est probablement dû au fait que la photolyse du 2,4-DCP entraîne à son tour la formation du 4-CP par rupture de la liaison C-Cl en position ortho du cycle aromatique.

IV.1.21. Identification des sous-produits

La figure IV.25 représente le chromatogramme d'un mélange 2,4-DCP – oxyde de fer naturel (10^{-4} M – 1 g.L^{-1}) en présence d'acide oxalique (5×10^{-3} M) sous irradiation à 365 nm. Les irradiations ont été effectuées à pH naturel (pH=2,2) et à température de $20^\circ\text{C} \pm 2$. En plus du pic correspondant au 2,4-DCP, les analyses CLHP ont permis de mettre en évidence l'apparition de sous-produits dont le nombre et la concentration évoluent au cours de la dégradation photocatalytique du 2,4-DCP. La majorité des sous-produits est élue avant le 2,4-DCP (temps de rétention = 10,16 min) indiquant des molécules probablement plus hydroxylées que le substrat initial.

D'après les analyses UPLC/SM, différents sous-produits ont été identifiés. En particulier les produits dichlorés sont facilement identifiables. Leur réponse en spectroscopie de masse est bien spécifique en raison de l'abondance relative de ses isotopes (100, 65, 10.6%). Graphiquement la représentation de l'amas isotopique est constituée de trois signaux de hauteur proportionnelle à l'abondance relative de chaque isotope. Toutes les analyses ont été détectées en mode négatif (M-1). Des produits hydroxylés et dihydroxylés ont été détectés et identifiés soulignant ainsi la réactivité des radicaux hydroxyle. Ces derniers semblent aussi attaquer au niveau des chlores en générant des produits monochlorés et hydroxylés.

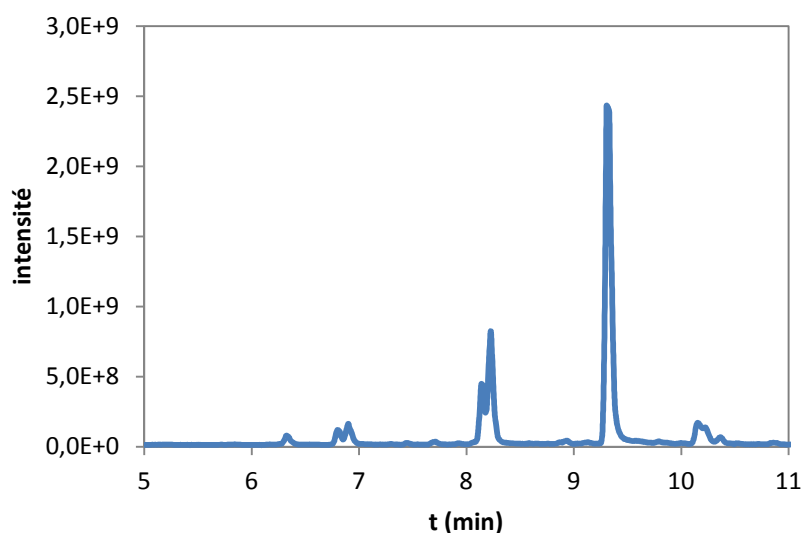


Figure IV.24: Chromatogramme UPLC-MS d'une solution aqueuse du 2,4-DCP (10^{-4} M) dans le système NIO - oxalate (1 g.L^{-1} - 5×10^{-3} M) après 30 minutes d'irradiation. Conditions HPLC : Eluant : Acet/Eau (60/40) (v/v), débit = 1 ml.min^{-1} , $\lambda_{\text{détection}} = 284 \text{ nm}$.

La figure IV.25 représente le spectre de masse du 2,4-DCP, il est caractérisé par 3 pics avec intensité 161/163/165 due à la présence de deux atomes de chlore.

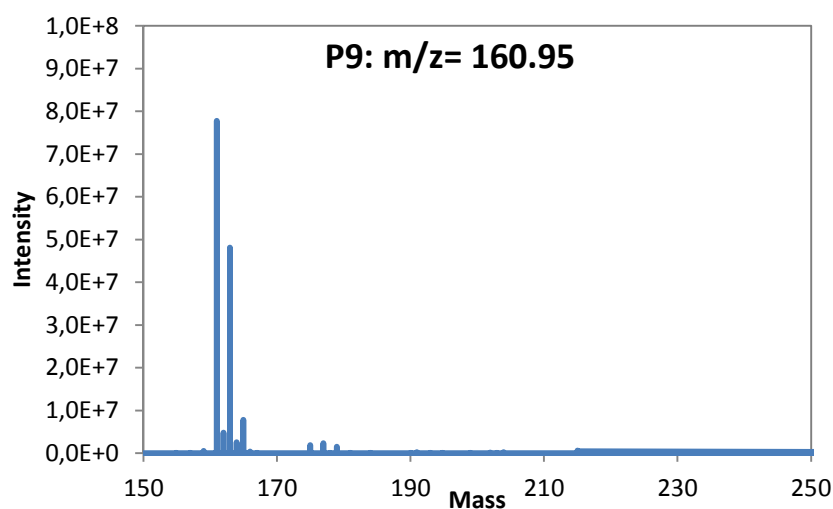


Figure IV.25: Spectre de masse d'une solution aqueuse du 2,4-DCP (10^{-4} M)

D'après les produits identifiés, les principales voies de dégradation du 2,4-DCP par les radicaux hydroxyle sont:

1. Substitution d'un atome de chlore

Le 2,4-DCP possède deux atomes de chlore en position ortho et para par rapport au groupement OH du phénol. L'atome de chlore situé en position para est substitué par un OH pour donner la chlorohydroquinone (P1). Ce dernier présente un spectre de masse dont les pics $m/z = 143 [M-H]^-$, $145 [M + 2-H]^-$ sont intenses.

Le radical $\cdot OH$ ayant un caractère électrophile marqué, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés ortho ou para hydroxylés.

2. Oxydation de la chlorohydroquinone en chlorobenzoquinone

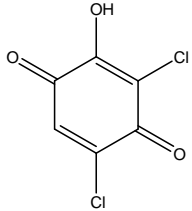
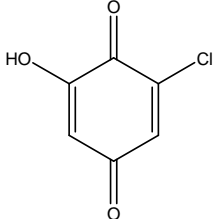
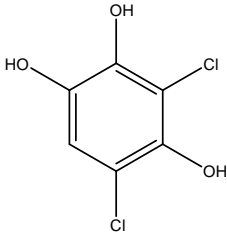
La chlorohydroquinone perd ses deux atomes d'hydrogène pour former la chloro-1,4-benzoquinone mais cet intermédiaire n'est pas détectable parce qu'il a été rapidement hydroxylé en position ortho pour former le 2-chloro-6-hydroxy-1,4-benzoquinone (P2) détecté à $m/z = 159 [M-H]^-$, $161 [M + 2-H]^-$.

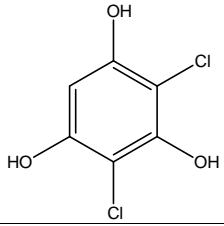
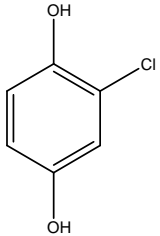
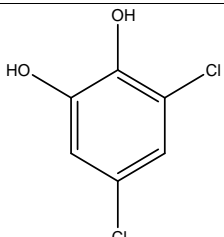
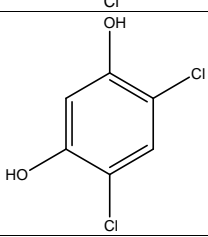
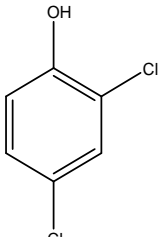
3. Par l'addition des radicaux hydroxyle HO[•] sur le cycle aromatique:

L'hydroxylation se fait en position ortho et méta du cycle aromatique du 2,4-DCP laissant apparaître deux isomères : le 3,5-dichlorocatechol, et 4,6-dichlororesorcinol (comme indiqué par trois pics présentant un rapport 9: 6: 1 à $m/z = 177 [M-H]^-$, $179 [M + 2-H]^-$, et $181 [M+4-H]^-$). De même, le 4,6-dichlororesorcinol a été signalé par Sehili et coll. [27] pour être le produit hydroxylé du 2,4- DCP. Les deux isomères subissent une nouvelle hydroxylation pour former le 3,5-dichloro-2-hydroxy-hydroquinone $m/z = 193 [M-H]^-$, $195 [M + 2-H]^-$, et $197 [M + 4-H]^-$ (P5) et le 4,6-dichloro-5-hydroxy-resorcinol (P6) (détectés à $m/z = 193 [M-H]^-$, $195 [M + 2-H]^-$, et $197 [M + 4-H]^-$). Le P5 est déshydrogéné à 3,5-dichloro-2-hydroxy-1,4-benzoquinone (P7) $m/z = 191 [M-H]^-$, $193 [M + 2-H]^-$, et $195 [M + 4-H]^-$ avec un fractionnement rapport de 9: 6: 1, caractérisé par deux typique $^{35}\text{Cl} / ^{37}\text{Cl}$ groupes d'atomes). La formation du P7 a été observée dans le procédé photo-Fenton like homogène par W. Chu et coll. [28].

Les principaux sous-produits sont mentionnés dans le tableau IV.5

Tableau IV.5: Liste des composés identifiés par CLHP/MS au cours de la dégradation du 2,4-DCP dans le système oxyde de fer-oxalate/UV

Temps de rétention (min)	Intermédiaire	(m/z)	Structure
6,33	3,5-dichloro-2-hydroxy-1,4-benzoquinone	191/193/195	
6,81	2-chloro-6-hydroxy-1,4-benzoquinone	159/161	
6,9	3,5-dichloro-2-hydroxy-1,4-hydroquinone	193/195/197	

8,15	4,6-dichloro-5-hydroxy-resorcinol	193/195/197	
8,23	2-chlorohydroquinone	143/145	
8,93	3,5-dichlorocatechol	177/179/181	
9,32	4,6-dichlororesorcinol	177/179/181	
10,16	2,4-dichlorophénol	161/163/165	

D'après les résultats obtenus ci-dessus et en se basant sur la littérature on peut proposer le mécanisme réactionnel suivant (schéma 1).

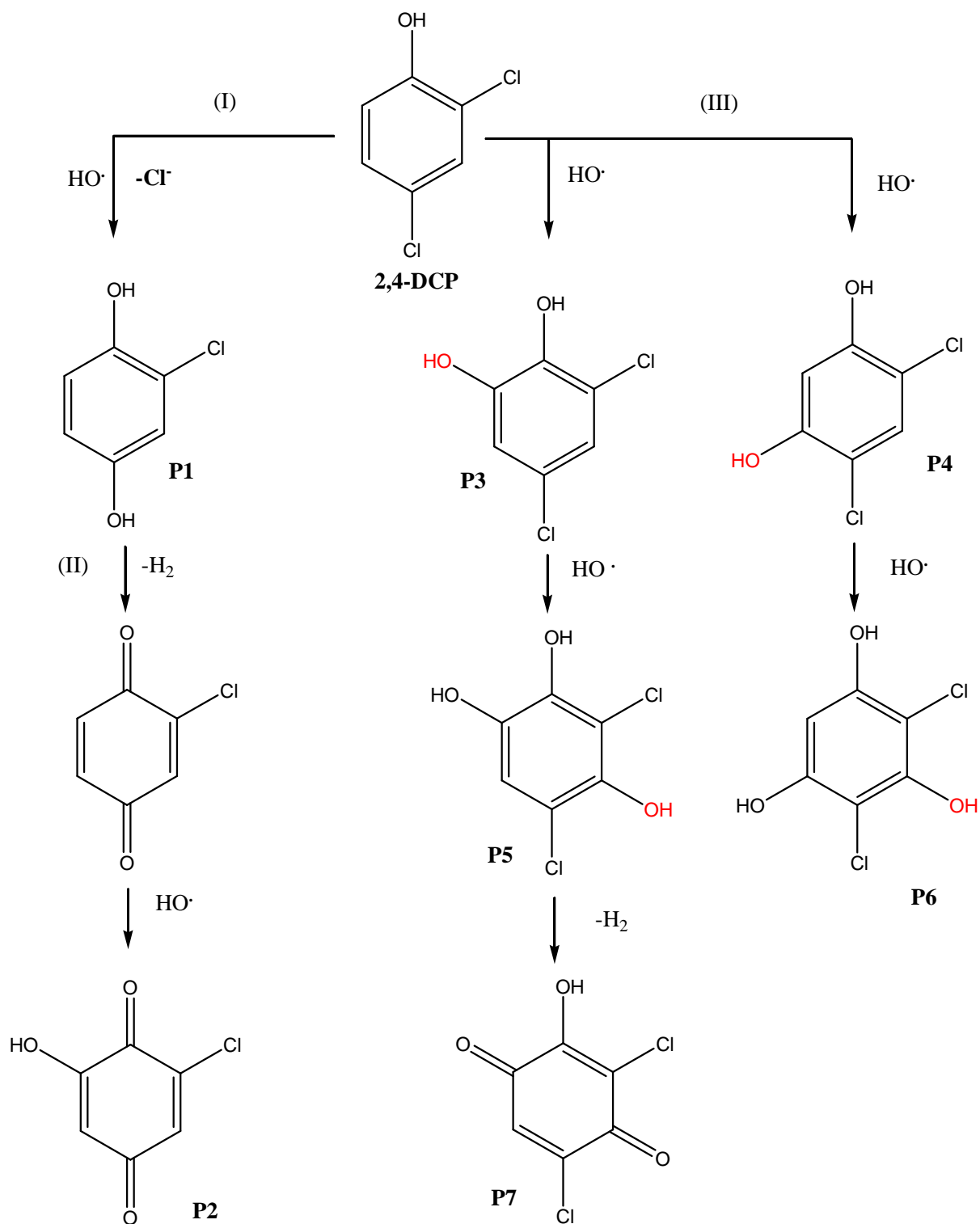


schéma 1. mécanisme réactionnel de la formation des sous produits issus de la dégradation du 2,4-DCP

IV.1.22. Etude de la minéralisation

Une disparition complète du substrat n'implique pas une minéralisation totale du 2,4-DCP (conversion totale en CO₂ et H₂O). Il s'avère nécessaire d'effectuer la mesure de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) au cours du traitement photochimique, pour pouvoir conclure s'il y a minéralisation ou non de la molécule de départ. Le suivi de la DCO a été effectué dans le système 2,4-DCP – NIO (10⁻⁴ M – 1g.L⁻¹) en présence de l'acide oxalique (5×10⁻³ M) et sous irradiation à 365 nm. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.26

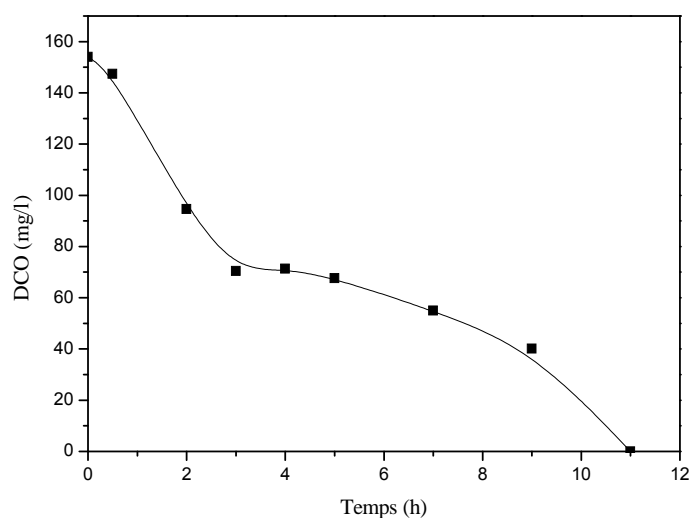
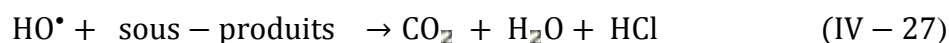


Figure IV.26: Evolution de la DCO en fonction du temps dans le système 2,4-DCP – NIO (10⁻⁴ M – 1g.L⁻¹) en présence de l'acide oxalique (5×10⁻³ M) et sous irradiation à 365 nm.

Une minéralisation complète a été observée après 11 heures d'irradiation. Ce taux d'abattement élevé de la DCO peut être expliqué par le fait que les radicaux hydroxyle formés simultanément par la photolyse du complexe Fe(III)-oxalate et par réaction de Fenton vont réagir avec la matière organique jusqu'à atteindre la minéralisation totale de celle-ci. Ce résultat, est une bonne démonstration qualitative de l'efficacité du procédé oxyde de fer-acide oxalique.

Dans le cas des polluants aromatiques comme le 2,4-DCP, le noyau cyclique est en général hydroxylé avant d'être rompu au cours du processus d'oxydation formant ainsi des acides organiques tels que l'acide acétique, formique, oxalique [29].



Conclusions

- ❖ Le Fer(III)-oxalate absorbe une large gamme de longueurs d'onde et permet une utilisation plus efficace de l'émission dans les régions de l'UV et du visible. Cette propriété lui confère la possibilité d'améliorer la cinétique de dégradation du 2,4-DCP. La photolyse du complexe Fe(III)-oxalate conduit à la formation du peroxyde d'hydrogène qui entre en réaction avec les ions ferreux donnant lieu à la réaction de photo-Fenton.
- ❖ Dans les expériences menées en présence des acides carboxyliques (malique, tartrique et malonique), nous n'observons ni la dégradation du 2,4-DCP, ni la formation du Fe^{2+} ou de H_2O_2 , ce qui nous amène à conclure que dans ces cas-là, les complexes n'absorbent pas la lumière UV dans nos conditions expérimentales. Cependant la dégradation du 2,4-DCP est favorisée sous illumination solaire. Les complexes formés, pourront finalement se décomplexer au cours du temps en présence de la lumière solaire et générer via le procédé Fenton les radicaux hydroxyle plus réactifs et plus puissants en termes d'oxydation.
- ❖ la vitesse de dégradation augmente fortement avec la concentration de l'acide oxalique ajoutée en solution aqueuse. D'autre part, lors d'irradiation d'un mélange de Fe(III)-oxalate et du 2,4-DCP en présence d'isopropanol (2%) en solution aqueuse, la dégradation du 2,4-DCP est complètement inhibée. L'isopropanol joue ici le rôle de piège à radicaux hydroxyle générés à partir de la photolyse du complexe Fe(III)-oxalate.
- ❖ Le pH est un paramètre important dans les réactions photochimiques, une valeur optimale est aux alentours de 3, par ailleurs l'alcalinisation du milieu entraîne la formation du précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ce dernier étant très stable son pouvoir oxydant s'annule pour des valeurs de pH élevées.
- ❖ L'influence de certains paramètres sur le cours de la réaction tels que la dose de l'oxyde de fer, la concentration du substrat a été étudiée. La dose optimale de NIO est 1 g.L^{-1} , le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du 2,4-DCP.
- ❖ A concentration élevée, les substances humiques ralentissent la dégradation du 2,4-DCP.

- ❖ L'oxygène joue un rôle important dans le processus de dégradation, sa présence facilite l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques et il est également indispensable pour la formation de H₂O₂, la source principale des radicaux hydroxyle.
- ❖ La température ne présente pas un effet accélérateur dans la dégradation du 2,4-DCP.
- ❖ La phototransformation du 2,4-DCP après l'ajout des anions inorganiques couramment présents dans l'eau (carbonates, chlorures, sulfates....) reste encore rapide et conduit à la dégradation de la solution, ce qui indique qu'une partie importante des radicaux HO[•] ne sont pas captés par les anions et réagissent avec le 2,4-DCP.
- ❖ Une concentration de $3,5 \cdot 10^{-4}$ M en peroxyde d'hydrogène est largement suffisante pour la dégradation du 2,4-DCP.
- ❖ Sept sous-produits ont été identifiés lors de la dégradation du 2,4-DCP dans le système Fe(III)-oxalate et un mécanisme réactionnel a été proposé.
- ❖ Les radicaux oxydants[•]OH formés sont des espèces très réactives qui vont pouvoir oxyder pratiquement toutes les substances organiques qui ont pu être identifiés et conduire par la suite à la minéralisation complète.

IV.2. Dégradation du 2,4-DCP en présence de l'oxyde de fer naturel et le peroxyde d'hydrogène.

Le système photo-Fenton est un procédé de traitement qui a un fort potentiel de dégradation des polluants toxiques et persistants qui se trouvent dans les eaux. Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La réaction est basée sur la production des radicaux hydroxyle (espèces fortement oxydantes) à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions ferreux. Cependant l'efficacité du procédé photo-Fenton homogène est étroitement liée au pH de la solution, dont les valeurs optimales sont comprises entre 2 et 4.

Pour pallier à cet inconvénient, certaines études ont montré que les oxydes de fer étaient actifs dans une gamme plus étendue de pH qu'en procédé Fenton homogène [30,31] car les espèces Fe(II)/Fe(III) immobilisées à la surface des solides sont capables de maintenir un système d'oxydoréduction efficace avec H_2O_2 dans un large intervalle de pH. La valeur de pH va aussi influencer la dissolution de l'oxyde de fer, donc la contribution de l'oxydation homogène. L'efficacité catalytique des minerais de fer dans la réaction de photo-Fenton est influencée également par plusieurs paramètres, tels que le type et la surface spécifique du minerai, la concentration de peroxyde d'hydrogène et les caractéristiques des polluants [32,33]. De ce fait nous avons jugé utile d'évaluer (tester) l'activité photocatalytique de l'oxyde de fer naturel (source principale des ions ferriques) dans le procédé photo-Fenton à pH naturel sur le devenir du 2,4-DCP en solution aqueuse.

IV.2.1. Etude photochimique du système 2,4-DCP/NIO/ H_2O_2 à pH libre

IV.2.1.1. Etude thermique

Avant de démarrer l'oxydation en ajoutant le peroxyde d'hydrogène au système 2,4-DCP NIO/UV, nous avons en premier lieu testé la réactivité de H_2O_2 et de NIO sur le 2,4-DCP à l'obscurité. L'équilibre d'adsorption a été réalisé en laissant en contact sous agitation le catalyseur (NIO) et la solution du 2,4-DCP et durant cette période aucune adsorption significative du 2,4-DCP n'a été observée sur NIO. De même il n'y a aucune oxydation thermique lorsque l'on ajoute le H_2O_2 (5.10^{-3}M) au système 2,4-DCP /NIO à pH naturel (8,4). Cela est dû au fait que le Fe(III) à la surface de l'oxyde ne réagit pas avec le H_2O_2 .

IV.2.1.2. Etude cinétique

La cinétique de disparition du 2,4-DCP dans le système 2,4-DCP/H₂O₂ (10⁻⁴M, 1g.L⁻¹, 5×10⁻³M) en absence et en présence de différentes concentrations en NIO sous irradiation à 365 nm est présentée sur la figure IV.27

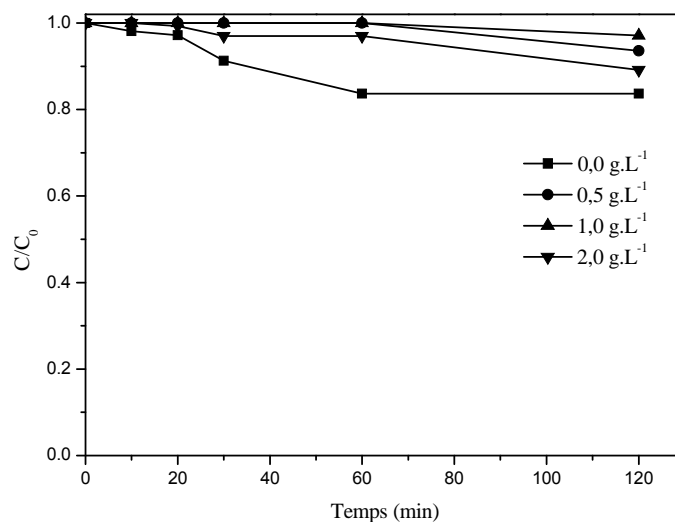
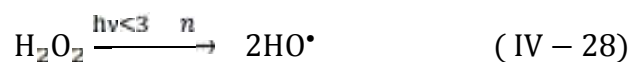


Figure IV.27: Cinétiques de disparition du 2,4-DCP en absence et en présence de NIO
=365 nm, pH =8,4, T= 22°C

Sous irradiation à 365 nm, le 2,4-DCP n'est quasiment pas oxydé en présence de H₂O₂ seul, le taux de conversion est de 18% en 2heures ce qui est tout à fait logique car le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm est très faible. Il faut noter que le H₂O₂ absorbe aux alentours de 250 nm d'où sa photolyse génère les radicaux hydroxyle.



En présence de 1g.L⁻¹ de NIO et de H₂O₂ (pH_{libre}= 8,4), le taux d'oxydation ne dépasse pas les 10 % dans l'intervalle de temps choisi pour la réaction (3 heures), ce qui nous laisse constater que l'oxyde de fer naturel (NIO) ne présente aucune activité catalytique à pH libre de la solution.

IV.2.1.3. Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Une série d'irradiations en présence de concentrations variables de H_2O_2 allant de $10^{-3}M$ à $5.10^{-2}M$ a été effectuée afin d'essayer de trouver la concentration optimale dans le procédé d'oxydation photo-Fenton hétérogène.

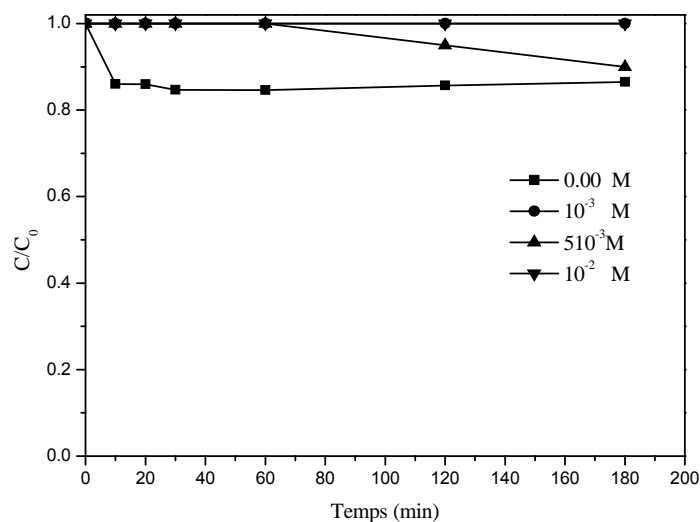


Figure IV.28 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP ($10^{-4}M$) en présence de NIO ($1g.L^{-1}$), $\lambda = 365$ nm, pH=8,4, T = 22°C

Les poudres de NIO ne présentent pas d'activité catalytique satisfaisante quelque soit la concentration du peroxyde d'hydrogène utilisée, on peut noter qu'avec une concentration de $10^{-2}M$ le taux d'oxydation est nul. Ces résultats sont en accord avec Anhle-Tuanphamet *coll.* ils trouvent que le peroxyde d'hydrogène ne peut pas se décomposer en espèces radicalaires oxydantes à pH neutre [34].

L'activation du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer est faible à pH neutre parce que la solubilité du minerai de fer diminue beaucoup et par conséquent la décomposition de H_2O_2 a lieu à la surface du catalyseur solide et non pas dans la solution et dépend donc de la surface spécifique du minerai.

IV.2.1.4. Effet du pH

Le pH de la solution est l'un des paramètres opérationnels les plus importants dans le cas de la réaction de Fenton homogène, car il influence directement le taux de production des radicaux hydroxyle via la concentration du fer dans la solution. Comme déjà mentionné, cette réaction est limitée à un intervalle de pH : 2 à 4. A des valeurs de pH inférieures, la régénération de

Fe(II) est lente, tandis qu'à des valeurs plus élevées Fe(III) précipite sous la forme d'oxyhydroxydes amorphes.

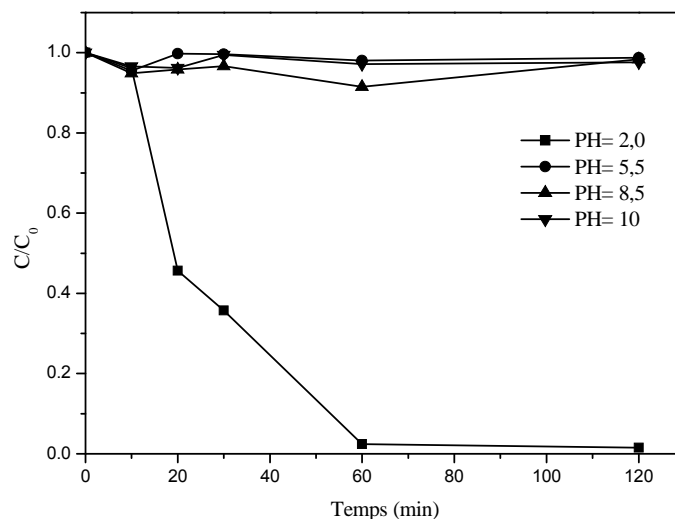


Figure IV.29: Effet du pH sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) dans le système NIO/ H_2O_2 ($1g.L^{-1}, 5 \times 10^{-3}M$). $\lambda = 365$ nm, $T = 22$ °C

En acidifiant le milieu, (figure IV.29) une dégradation complète du 2,4-DCP est obtenue au bout de 2 heures d'irradiation. L'augmentation de la vitesse d'oxydation à faible pH est attribuée à la rapidité de la réaction de décomposition de H_2O_2 et à la forte réactivité des $\cdot OH$. En effet en milieu acide, l'activation du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer est un processus qui est contrôlé par le cycle redox du fer (II et III) à la surface et dans la solution, le Fe(III) résulte de la dissolution des oxydes de fer [8,35], conduisant ainsi à des réactions de type Fenton homogène. Ces résultats sont en accord avec Barreiro et coll. qui ont étudié l'oxydation de l'atrazine catalysée par la ferrihydrite, ils ont constaté que la vitesse de dégradation du polluant dépend beaucoup du pH, variant d'un facteur 10 entre pH 3 et 8. Le taux de dégradation le plus élevé est observé à valeurs de pH entre 3 et 4, lorsque la dissolution de la ferrihydrite est maximale [36].

Par ailleurs, d'après la figure IV.30, on remarque que durant les 20 premières minutes de la réaction la quantité de fer passée en solution est négligeable alors que la dégradation du 2,4-DCP est rapide, ceci explique que les radicaux hydroxyle qui sont responsables de la dégradation se forment à la surface du catalyseur à partir de la réaction de H_2O_2 avec le fer réduit à la surface Fe(II).

Ce n'est qu'après 20 minutes d'irradiation que le fer commence à se détacher de la surface de l'oxyde de fer. La présence du Fe^{2+} , même à très faible concentration ($1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$) permet la transformation d'une grande partie du 2,4-DCP. La contribution de la réaction homogène ne peut être négligée dans ce cas.

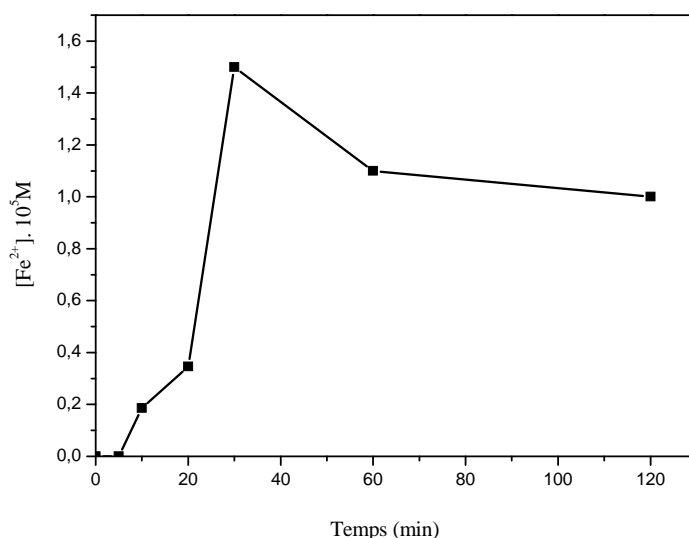


Figure IV.30: Formation du Fe^{2+} lors de l'irradiation du mélange 2,4-DCP / NIO / H_2O_2 ($10^{-4} \text{ M} - 1 \text{ g.L}^{-1} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), $\text{pH} = 2$, $T = 22^\circ\text{C}$

Le mécanisme principal mis en avant par les auteurs correspond à l'adsorption du peroxyde d'hydrogène à la surface des oxydes de fer ainsi la formation du complexe $[\text{Fe(III)-H}_2\text{O}_2]$. Ce complexe peut être excité sous irradiation UV permettant ainsi la réduction du Fe(III) en Fe(II), le Fe(II) entre en réaction avec le peroxyde d'hydrogène donnant lieu à la formation des radicaux hydroxyle. De plus l'irradiation UV est une source supplémentaire des HO^\bullet



Suite aux résultats précédents montrant une faible activité de l'oxyde de fer à éliminer le 2,4-DCP à pH naturel (8,4), l'étude paramétrique a été faite à pH acide afin d'évaluer l'activité photocatalytique de l'oxyde de fer et d'obtenir les conditions optimales. Les effets de la température, les concentrations de peroxyde d'hydrogène, de catalyseur et du substrat ont été étudiés.

IV.2.2. Etude photochimique du système 2,4-DCP/NIO/H₂O₂ en milieu acide(pH=2)

IV.2.2.1. Effet de la concentration de H₂O₂

La phototransformation du 2,4-DCP dans le système 2,4-DCP/ NIO/ H₂O₂/ UV a été réalisée avec une concentration initiale du mélange 2,4-DCP/NIO (10⁻⁴M - 1g.L⁻¹) et des concentrations en H₂O₂ allant de 10⁻³M à 10⁻²M. Les solutions ont été ajustées à pH= 2 avec de l'acide perchlorique, nous avons acidifié le milieu afin d'éviter la précipitation des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ sous forme d'hydroxydes à des pH supérieurs à 4.

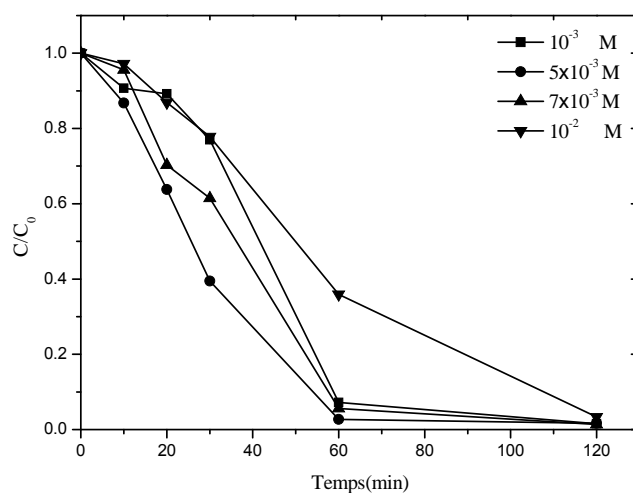
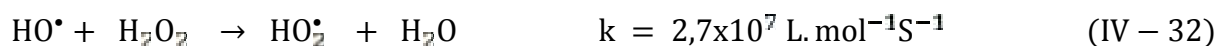


Figure IV.31: Effet de la concentration de H₂O₂ sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP(10⁻⁴M) en présence de NIO (1g.L⁻¹), pH=2, T= 22°C

Les cinétiques de la figure IV.31 démontrent bien que la dégradation du 2,4-DCP en milieu acide est complète pour toutes les concentrations en peroxyde d'hydrogène utilisées. Cependant la cinétique de dégradation varie en fonction de la concentration initiale de ce dernier. L'oxydation est très rapide pour une concentration de H₂O₂ égale à 5.10⁻³M, la réaction s'arrête après 2 heures d'irradiation UV. Par ailleurs en passant de 5.10⁻³ M à 10⁻²M une diminution de la cinétique de dégradation est observée. Cet effet, peut s'expliquer par le piégeage des radicaux hydroxyle par le H₂O₂ à de fortes concentrations (équation IV-32). Les radicaux hydroperoxyde (HO₂[•]) produits ont un potentiel d'oxydation nettement inférieur à celui des [•]OH. Selon Buxton et coll. la constante de vitesse de la réaction de H₂O₂ avec les radicaux hydroxyle à température ambiante est de 2,7.10⁷ L.mol⁻¹.s⁻¹ [13].

Par conséquent, le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 à fortes concentrations peut devenir prédominant au détriment de l'oxydation du polluant. Ce résultat est en accord avec l'effet négatif des hautes concentrations d'oxydant.



IV.2.2.2. Effet de la concentration de NIO

L'influence de la dose de l'oxyde de fer NIO sur la cinétique de photodégradation du 2,4-DCP (10^{-4}M) en présence de H_2O_2 ($5 \times 10^{-3}\text{M}$) en milieu acide a été étudiée en utilisant différentes concentrations allant de 0,5 à 2 g.L⁻¹.

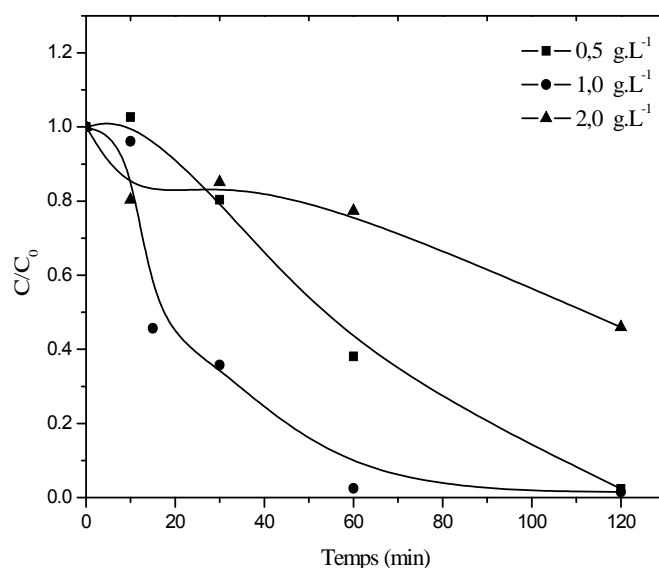


Figure IV.32: Effet de la concentration de NIO sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4}M) en présence de H_2O_2 ($5 \times 10^{-3}\text{M}$), pH=2, T= 22°C

Lorsque l'on augmente la masse de NIO en suspension pour passer de 0,5 - 1 g.L⁻¹, l'efficacité de la dégradation du 2,4-DCP augmente. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'oxyde de fer pour décomposer le H_2O_2 . La dissolution de l'oxyde de fer favorise également la réaction de Fenton homogène. En plus, la possibilité de la pénétration de la lumière dans toute la surface du complexe cause une augmentation de la production des radicaux hydroxyle qui participent à la dégradation du 2,4-DCP.

En revanche une forte concentration en oxyde de fer (2g.L^{-1}) rend la solution trouble, un effet écran se produit et empêche ainsi la diffusion de la lumière dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité du processus de dégradation. Ce ralentissement de la réaction aux concentrations élevées d'oxyde de fer, a déjà été rapporté [37,38] est attribuée au piégeage des radicaux hydroxyle par la surface de l'oxyde (équation (IV.33)).



• **Formation du Fe^{2+}**

La courbe donnant la formation du Fe^{2+} en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure IV.33

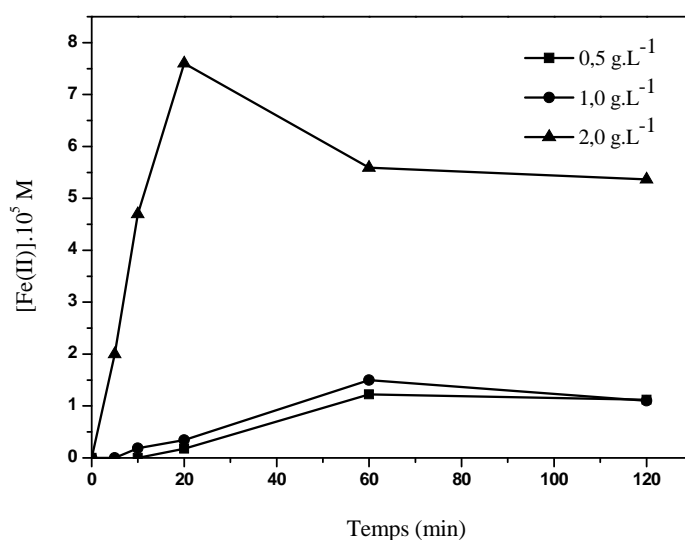


Figure IV.33: Formation du Fe^{2+} lors de l'irradiation du mélange 2,4-DCP /NIO/ H_2O_2 ($10^{-4}\text{ M} - 1\text{ g.L}^{-1}$) en présence de différentes concentrations en NIO, $\text{pH}=2$, $T = 22^\circ\text{C}$

En présence de différentes concentrations en NIO, peu de fer se forme au cours du temps : sa concentration passe de 0 à $7,59 \times 10^{-5}\text{ M}$ en 2 heures d'irradiation pour une concentration de $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ en H_2O_2 . Cette faible quantité de fer en solution nous laisse penser que les réactions se passent majoritairement à la surface de l'oxyde de fer.

IV.2.2.3. Effet d'isopropanol

Les radicaux hydroxyle ont un pouvoir oxydant élevé et ils oxydent la majorité des molécules organiques non sélectives. Le 2,4-DCP ne fait pas exception à cette règle et le rôle des radicaux hydroxyle dans sa décomposition a été mis en évidence grâce à l'introduction d'un piège à radical très efficace qui est l'isopropanol. Ce dernier a été choisi parce qu'il n'absorbe pas au delà de 260 nm et réagit facilement avec les radicaux hydroxyle avec une constante de vitesse de $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [13]. La figure IV.34 montre l'effet de l'ajout de 2,0% d'isopropanol au système NIO/ 2,4-DCP/H₂O₂ / UV (10^{-4} M - 1 g.L^{-1} - $5 \times 10^{-3} \text{ M}$) à pH=2.

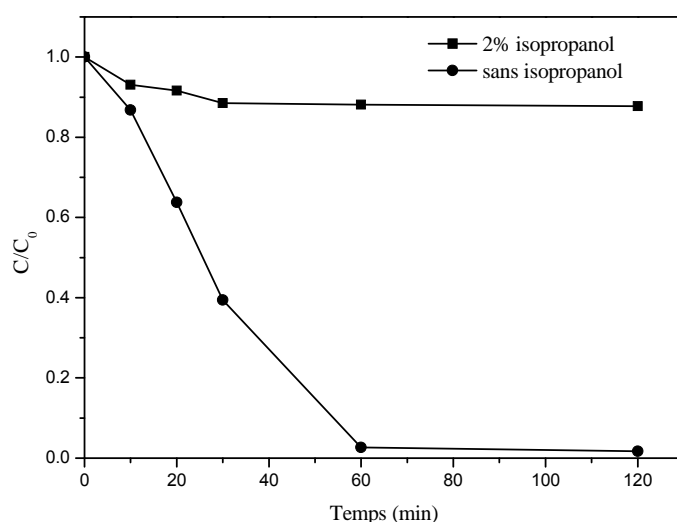


Figure IV.34: Influence d'isopropanol sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) dans le système NIO/H₂O₂ (1 g.L^{-1} - $5 \times 10^{-3} \text{ M}$), pH=2, T=22°C

L'ajout de 2% d'isopropanol cause 90 % d'inhibition après 120 min d'irradiation. Les radicaux hydroxyle jouent donc un rôle important dans la dégradation du 2,4-DCP en milieu acide.

IV.2.2.4. Effet de la concentration du 2,4-DCP

Nous avons procédé à l'oxydation du polluant par le procédé photo-Fenton hétérogène en faisant varier la concentration initiale du 2,4-DCP de 5×10^{-5} à $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ dans des conditions opératoires fixes ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ et 1 g.L^{-1} de NIO).

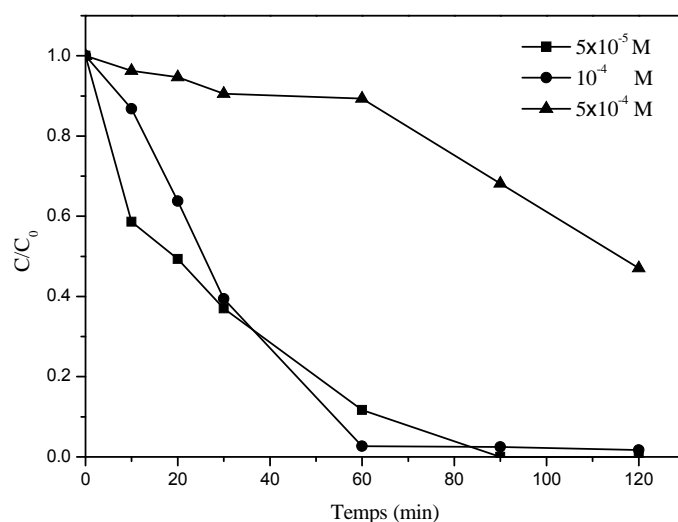


Figure IV.35: Influence de la concentration du 2,4-DCP sur la cinétique de dégradation en présence de NIO (1 g.L^{-1}) et du peroxyde d'hydrogène ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), $\text{pH}=2$, $T = 22^\circ\text{C}$

L'augmentation de la concentration initiale du 2,4-DCP provoque une diminution du taux de dégradation. Une dégradation complète du 2,4-DCP est obtenue après 90 min à $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, alors que le taux de dégradation est de 50 % à $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature. Les concentrations des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ ne sont pas suffisantes pour la dégradation d'une concentration élevée en 2,4-DCP. En effet l'augmentation de la concentration du substrat augmente le nombre des molécules à dégrader pour le même nombre de radicaux hydroxyle. Par ailleurs, la photodégradation du 2,4-DCP s'accompagne par la formation des produits intermédiaires, ce qui nous permet de rendre compte du fait que les sous-produits de dégradation du 2,4-DCP sont eux aussi dégradés par les radicaux hydroxyle générés au cours de la réaction.

IV.2.2.5. Influence de la longueur d'onde

L'effet de la longueur d'onde d'excitation d'un mélange NIO/ H_2O_2 /2,4-DCP ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$, 10^{-4} M) a été étudié à différentes longueurs d'onde : $\lambda = 365 \text{ nm}$ (lumière monochromatique) et $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ (lumière polychromatique).

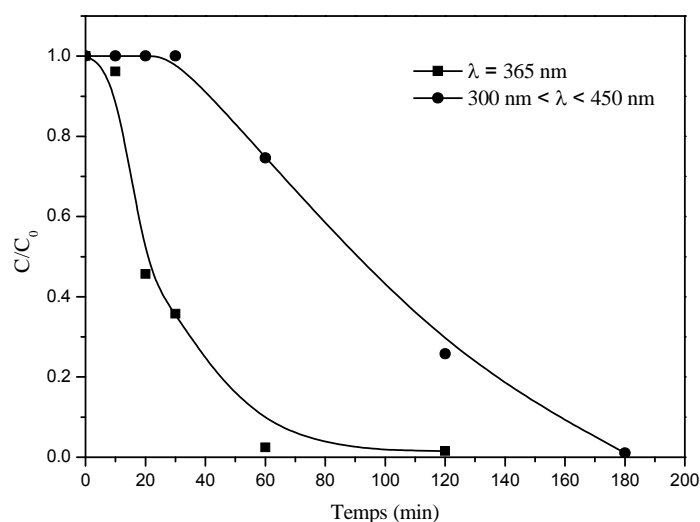


Figure IV.36: Influence de la longueur d'onde sur la cinétique de disparition du 2,4-DCP (10^{-4} M) en présence de H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ M) et de NIO ($1 g \cdot L^{-1}$), pH=2, T=22°C

La dégradation du 2,4-DCP est nettement meilleure en lumière monochromatique qu'en polychromatique. En 2 heures d'irradiation, le taux de dégradation est total alors que la disparition du 2,4-DCP nécessite un temps d'irradiation plus long (3 heures). Cela est dû à la différence de la photolyse du complexe Fe(III)- H_2O_2 aux longueurs d'onde étudiées. Les radicaux $\cdot OH$ sont formés d'une façon plus efficace à 365 nm.

IV.2.2.6. Effet de la température

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la photodégradation du 2,4-DCP dans le système NIO/ H_2O_2 en milieu acide dans la gamme de température de 20°C à 60°C. L'influence de la température sur la dégradation du 2,4-DCP est représentée sur la figure IV.37

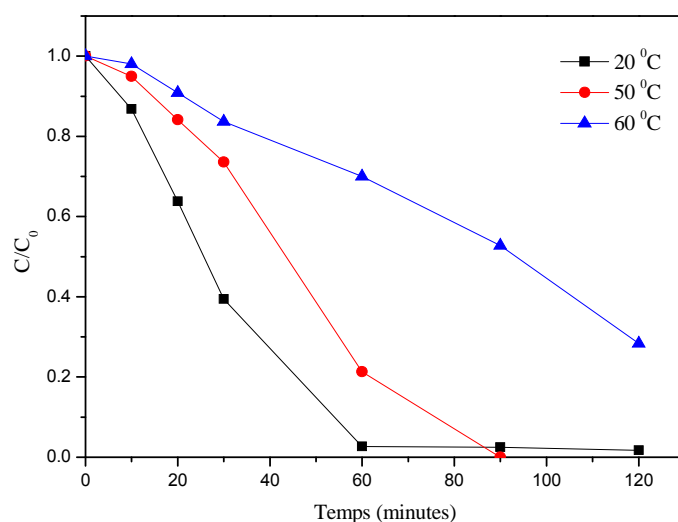


Figure IV.37: Influence de la température sur la cinétique de dégradation du 2,4-DCP en présence de NIO ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et du peroxyde d'hydrogène ($5\cdot 10^{-3}\text{M}$)

Contrairement à ce qui a été avancé dans la littérature, l'augmentation de la température de 20°C à 60°C ne montre pas un effet accélérateur sur la dégradation du 2,4-DCP, le temps de demi-vie augmente quand la température augmente. On peut noter que l'efficacité de la réaction est maximale lorsque la température est de 22°C .

Généralement, la température améliore la vitesse de formation des radicaux hydroxyle dans le mécanisme d'oxydation Fenton mais elle favorise aussi la décomposition de H_2O_2 en oxygène et eau, au-delà de 60°C . D'après plusieurs études, l'augmentation de la température accélère la vitesse de dégradation [39-41]. Gernjak et coll. rapportent ainsi une augmentation de la vitesse de réaction d'un facteur 5 environ en élevant la température de 20 à 50°C [40].

Tableau IV-6: Temps de demi-vie et taux de dégradation du 2,4-DCP après 90 minutes d'irradiation.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	22	50	60
Taux d'abattement %	98	100	48
$t_{1/2}$ (min)	25	43	92

IV.2.2.7. Minéralisation

La mesure de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) nous renseigne sur la minéralisation complète du produit de départ et des produits de dégradation. La minéralisation du mélange NIO/H₂O₂/2,4-DCP (1g.L⁻¹, 5×10⁻³ M, 10⁻⁴ M) irradié à 365 nm a été suivie à pH=2. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.38

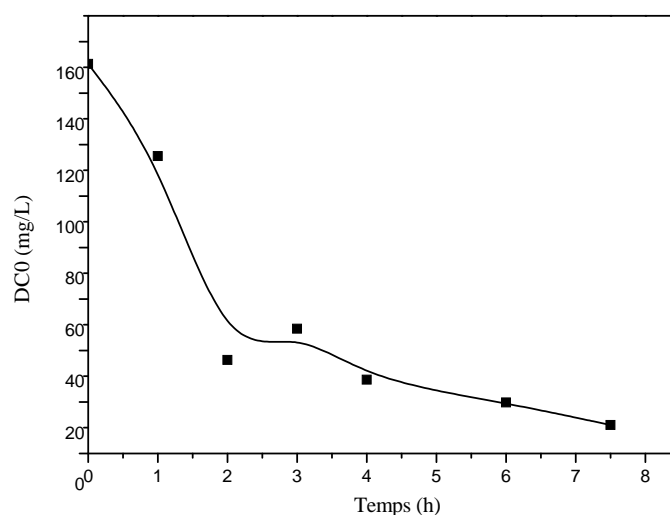


Figure IV.38: Evolution de la DCO en fonction du temps dans le système 2,4-DCP – NIO (10⁻⁴ M – 1g.L⁻¹) en présence de H₂O₂ (5×10⁻³ M), pH=2 et sous irradiation à 365 nm.

La figure IV.38 montre que pour le 2,4-DCP la minéralisation est presque totale, 96 % de la matière organique est éliminée par le procédé like photo-Fenton au bout de 7h30 d'irradiation. La formation des acides de faible poids moléculaire qui a lieu après l'ouverture du cycle aromatique du 2,4-DCP a été observée par kwan et coll. dans le procédé Photo-Feton like en phase homogène [28]. Ce résultat, est une bonne démonstration qualitative de l'efficacité de la photocatalyse hétérogène.

IV.2.2.8. Etude comparative de certains dérivés phénoliques chlorés

Quelques dérivés phénoliques chlorés ont été dégradés dans les mêmes conditions par la réaction de photo-Fenton: [2,4-DCP] = 10⁻⁴ M; [H₂O₂] = 5×10⁻³ M ; [NIO] =1g.L⁻¹. pH=2. Les résultats obtenus sont présenté sur la figure IV.39

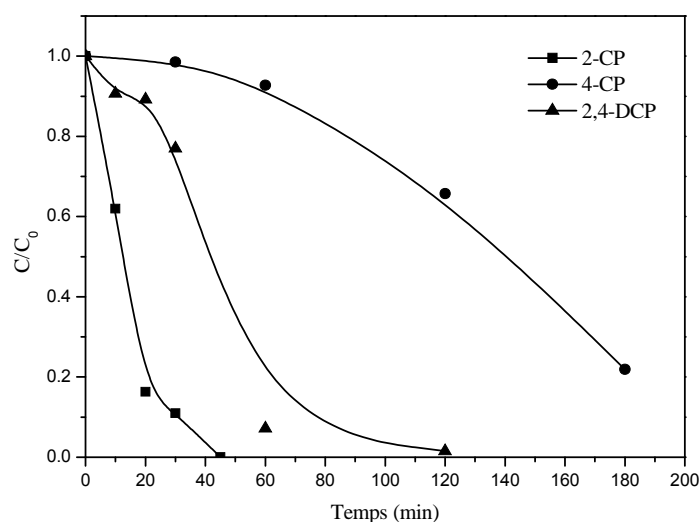


Figure IV.39: Cinétiques de disparition de certains dérivés phénoliques chlorés dans le système NIO – H₂O₂ (1 g.L⁻¹-10⁻³ M) irradié à 365 nm. pH = 2, T = 22°C

Les cinétiques de la figure IV.39 démontrent bien que la dégradation est plus rapide pour le 2-chlorophénol (2-CP), la conversion totale est accomplie en 45 minutes pour une concentration en H₂O₂ égale à 10⁻³ M on note que le taux de disparition des polluants étudiés à différents temps diminue dans l'ordre suivant : 2-CP, 2,4-DCP, 4-CP.

Pour le 4-chlorophénol (4-CP), la dégradation nécessite un temps d'irradiation plus long et une forte concentration en peroxyde d'hydrogène. Cette différence s'explique par la rapidité de décomposition de H₂O₂ par le Fe³⁺ et à la vitesse de production des [•]OH dans le cas du 2-CP.

IV.2.2.9. Photodégradation du 2,4-DCP dans le système NIO/H₂O₂/ lumière solaire

Après une étude détaillée en lumière artificielle, nous avons entrepris une étude préliminaire de la photodégradation du 2,4-DCP sous excitation solaire. Celle-ci a été réalisée sur la plate forme du laboratoire LSTE sur le site du campus universitaire (longitude 36°20', latitude= 6°37') pendant des journées très ensoleillées. Il est à noter que dans nos conditions la température de la solution augmente rapidement au cours de l'irradiation et atteint des valeurs, voisines de 40°C.

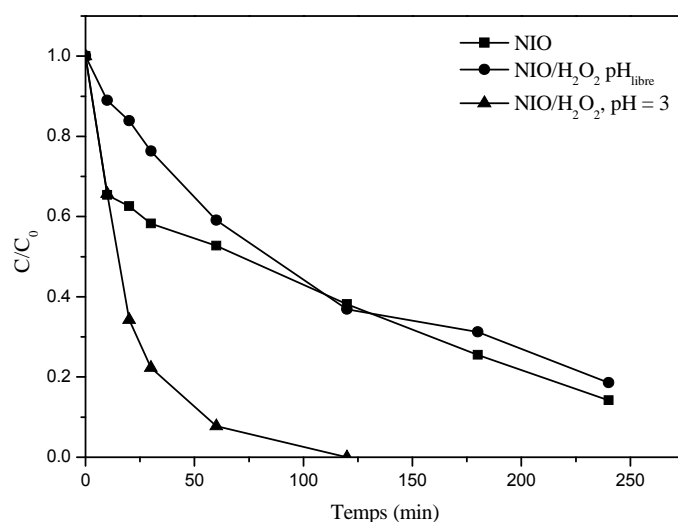


Figure IV-40: Dégradation du 2,4-DCP dans une solution aqueuse dans le système NIO/H₂O₂/ lumière solaire (10⁻⁴ M; 5×10⁻³ M ; 1g.L⁻¹).

L'ajout de H₂O₂ au système NIO-lumière solaire n'apporte aucune amélioration à la dégradation du 2,4-DCP à pH libre. Les cinétiques de photodégradation sont presque similaires. Le taux de dégradation est de 86% en présence de NIO et en absence de H₂O₂ alors qu'il chute à 82 % lors de l'ajout de H₂O₂. Cependant l'acidification du milieu améliore fortement la cinétique de photodégradation, le 2,4-DCP est complètement disparu en 2heures d'irradiation. Ces résultats nous laissent constater que le complexe formé entre le Fe(III) et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide peut également être excité sous irradiation solaire et permettre la réduction du Fe(III) en Fe(II) à la surface et en solution.

IV.2.2.10. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu hétérogène

L'histogramme ci-dessous représente l'ensemble de procédés utilisés auparavant dans la dégradation du 2,4-DCP en milieu hétérogène sous irradiation ultraviolette (λ = 365 nm) et sous illumination solaire. Cette comparaison n'a été possible qu'à partir des choix tels que :

- Un temps de réaction de 120 minutes.
- Des concentrations identiques, des activateurs H₂O₂ et l'acide oxalique 5×10⁻³ M
- Une concentration en NIO égale à 1g.L⁻¹

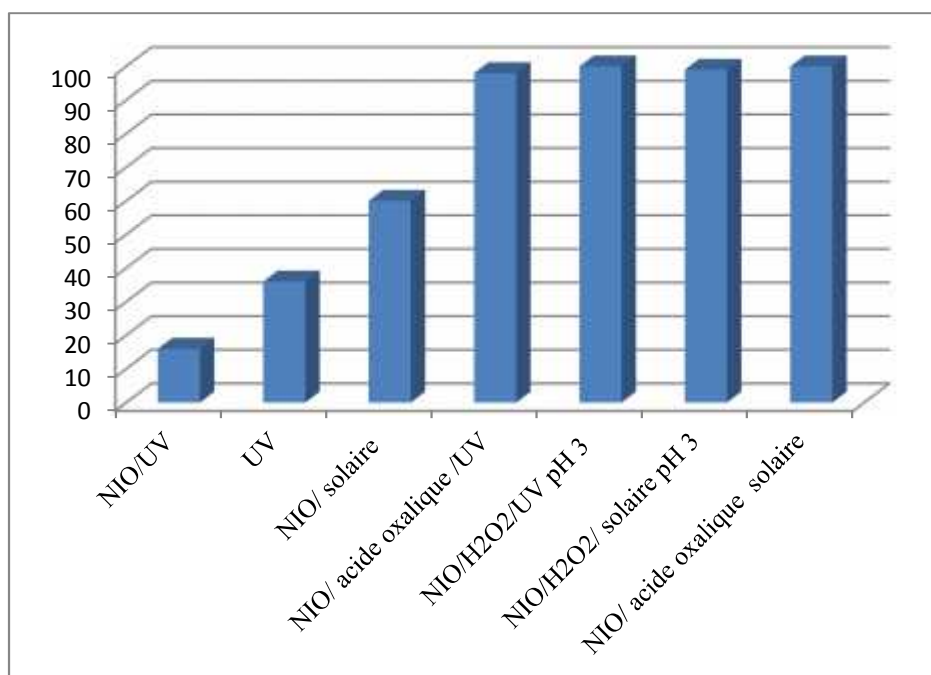


Figure IV.40: Comparaison des performances des différents procédés en milieu hétérogène
 $[2,4\text{-DCP}] = 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{NIO}] = 1 \text{ g L}^{-1}$.

Il ressort de l'histogramme que l'efficacité décroît dans l'ordre suivant: NIO/ acide oxalique lumière solaire > NIO/H₂O₂/lumière solaire (pH 3) > NIO/H₂O₂/UV > NIO/ acide oxalique /UV > NIO/solaire > photolyse (UV) > NIO/UV.

En activant le minerai par l'acide carboxylique ($\text{pH}_{\text{libre}} = 2,2$) et le peroxyde d'hydrogène ($\text{pH} = 2$), les cinétiques de disparition sont bien plus rapides qu'en présence du minerai seul. On peut noter que la conversion totale du 2,4-DCP est accomplie en 2 heures d'irradiation que ce soit sous irradiation UV ou solaire. De plus l'hématite présente une meilleure activité en milieu acide. Le système NIO- acide oxalique - lumière solaire est le plus rapide pour une meilleure dégradation du 2,4-DCP, 60% de ce substrat ont disparu en 10 minutes d'exposition à la lumière solaire ainsi que ce procédé ne nécessite pas l'acidification du milieu réactionnel.

Conclusion

- ❖ En présence de H₂O₂ l'hématite ne présente aucune activité photocatalytique à pH naturel (8.4). L'irradiation UV combinée à H₂O₂- NIO ne dégrade quasiment pas le 2,4-DCP durant le temps de réaction (moins de 10% de conversion en 180 min).
- ❖ Par ailleurs, l'oxyde de fer se révèle efficace à pH acide uniquement. L'augmentation de la vitesse d'oxydation à faible pH est donc attribuée à la solubilité des espèces de Fe(III) à pH acide, conduisant à des réactions de type Fenton homogène.
De plus, nous avons montré que la disparition du 2,4-DCP est fortement dépendante de la concentration en H₂O₂ et du catalyseur: Une dégradation optimale du 2,4-DCP peut donc être obtenue en augmentant parallèlement les concentrations des deux réactifs. Toutefois un trop grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le Fe²⁺ et H₂O₂ pouvant se comporter comme des pièges à radicaux et inhiber la réaction de Fenton.
- ❖ La présence d'isopropanol conduit à une inhibition presque totale au niveau de la dégradation du 2,4-DCP. Ce résultat confirme l'implication des radicaux [•]OH dans le processus photoredox.
- ❖ l'efficacité de formation des radicaux hydroxyle dépend des espèces de Fe(III) présentes en solution aqueuse et de la longueur d'onde d'irradiation.
- ❖ En milieu acide, le procédé photo-Fenton a amélioré les performances du catalyseur avec un abattement de la DCO en solution jusqu'à 96 % en 7 heures 30 minutes.
- ❖ Sous irradiation solaire le 2,4-DCP a complètement disparu en 2 h d'exposition.
L'hématite est donc capable de mener à bien l'oxydation photocatalytique du 2,4-DCP sous irradiation solaire. En revanche la dégradation du 2,4-DCP n'est pas favorisée par la présence de l'oxyde de fer sous irradiation UV.

Références bibliographiques

- [1] E.M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, F.J. Beltrán, Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*. 89 (2009) 214-222.
- [2] J.E. Frew, P. Jones, G. Scholes, Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution, *Analytica Chimica Acta*. 155 (1983) 139-150.
- [3] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, Y. Zhao, Photocatalytic reaction by Fe(III)-citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 197 (2008) 382-388.
- [4] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution, *Journal of physical and chemical reference data*. 14 (1985) 1041-1100.
- [5] C. Siffert, B. Sulzberger, Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study, *Langmuir*. 7 (1991) 1627-1634.
- [6] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environmental Science & Technology*. 33 (1999) 2418-2424.
- [7] B.C. Faust, R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environmental Science & Technology*. 27 (1993) 2517-2522.
- [8] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*. 47 (2004) 219-256.
- [9] C. Liu, F. Li, X. Li, G. Zhang, Y. Kuang, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 252 (2006) 40-48.
- [10] B. Sulzberger, H. Laubscher, Reactivity of various types of iron (III)(hydr) oxides towards light-induced dissolution, *Marine Chemistry*. 50 (1995) 103-115.
- [11] Y. Zuo, J. Hoigné, Evidence for photochemical formation of H₂O₂ and oxidation of SO₂ in authentic fog water, *Science*. 260 (1993) 71-73.

- [12] Y. Zuo, J. Hoigne, Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes, *Environmental Science & Technology*. 26 (1992) 1014-1022.
- [13] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in aqueous solution, *Journal of physical and chemical reference data*. 17 (1988) 513-886.
- [14] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, S. Zhou, Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the $-\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{oxalate}$ suspension under UVA light irradiation, *Journal of hazardous materials*. 153 (2008) 426-433.
- [15] S. Wei, L. Liu, H. Li, J. Shi, Y. Liu, Z. Shao, Photodecolourization of orange II with iron corrosion products and oxalic acid in aqueous solution, *Applied Catalysis A: General*. 417 (2012) 253-258.
- [16] S. Belaidi, T. Sehili, L. Mammeri, K. Djebbar, Photodegradation kinetics of 2, 6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 237 (2012) 31-37.
- [17] S. Belaidi, "Dégradation des diméthylphénols (xylénols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse," université des frères Mentouri Constantine 1, 2015.
- [18] F.A. Velichkova, "Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques," Institut National Polytechnique de Toulouse, 2014.
- [19] M. Neamtu, C. Catrinescu, A. Kettrup, Effect of dealumination of iron (III)—exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environmental*. 51 (2004) 149-157.
- [20] S. Damar, M.O. Balaban, Review of dense phase CO_2 technology: microbial and enzyme inactivation, and effects on food quality, *Journal of food science*. 71 (2006) R1-R11.
- [21] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, UV/Fenton , TiO_2/UV and $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes, *Desalination*. 211 (2007) 72-86.

- [22] C. von Sonntag, P. Dowideit, F. Xingwang, R. Mertens, P. Xianming, M.N. Schuchmann, *et al.*, The fate of peroxy radicals in aqueous solution, *Water Science and Technology*. 35 (1997) 9-15.
- [23] M. Louloudi, K. Mitopoulou, E. Evaggelou, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, Homogeneous and heterogenized copper (II) complexes as catechol oxidation catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 198 (2003) 231-240.
- [24] J. K. Wang, Preferential transport behaviors of ternary system ferric-cupric-nickel ions through cation ion exchange membrane with a complex agent by dialysis, *Desalination*. 161 (2004) 277-285.
- [25] S. Irmak, H.I. Yavuz, O. Erbatur, Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Applied Catalysis B: Environmental*. 63 (2006) 243-248.
- [26] C. Coelho, "Fluorescence et propriétés photochimiques des matières organiques naturelles," Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2009.
- [27] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, Photocatalysed transformation of chloroaromatic derivatives on zinc oxide IV: 2, 4-Dichlorophenol, *Chemosphere*. 22 (1991) 1053-1062.
- [28] W. Chu, C. Kwan, K. Chan, S. Kam, A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2, 4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation, *Journal of hazardous materials*. 121 (2005) 119-126.
- [29] C. Zhang, M. Zhou, G. Ren, X. Yu, L. Ma, J. Yang, *et al.*, Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2, 4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway, *Water research*. 70 (2015) 414-424.
- [30] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, Oxidation of 3, 4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry, *Water research*. 36 (2002) 2761-2768.
- [31] R.L. Valentine, H.A. Wang, Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide, *Journal of environmental engineering*. 124 (1998) 31-38.
- [32] R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals, *Science of the Total Environment*. 385 (2007) 242-251.

- [33] C.K. J. Yeh, C. Y. Hsu, C. H. Chiu, K. L. Huang, Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes, *Journal of hazardous materials*. 151 (2008) 562-569.
- [34] A.L. T. Pham, C. Lee, F.M. Doyle, D.L. Sedlak, A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values, *Environmental science & technology*. 43 (2009) 8930-8935.
- [35] W.P. Kwan, B.M. Voelker, Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environmental science & technology*. 36 (2002) 1467-1476.
- [36] J.C. Barreiro, M.D. Capelato, L. Martin-Neto, H.C.B. Hansen, Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system, *Water Research*. 41 (2007) 55-62.
- [37] X. Xue, K. Hanna, N. Deng, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide, *Journal of hazardous materials*. 166 (2009) 407-414.
- [38] K. Rusevova, F.-D. Kopinke, A. Georgi, Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe (II)/Fe (III) ratio on catalytic performance, *Journal of hazardous materials*. 241 (2012) 433-440.
- [39] G. Sagawe, A. Lehnard, M. Lübber, D. Bahnemann, The insulated solar Fenton hybrid process: fundamental investigations, *Helvetica Chimica Acta*. 84 (2001) 3742-3759.
- [40] W. Gernjak, M. Fuerhacker, P. Fernández-Ibañez, J. Blanco, S. Malato, Solar photo-Fenton treatment process parameters and process control, *Applied Catalysis B: Environmental*. 64 (2006) 121-130.
- [41] S. Göb, E. Oliveros, S. Bossmann, A. Braun, C. Nascimento, R. Guardani, Optimal experimental design and artificial neural networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction, *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. 44 (2000) 339-345.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons choisi un oxyde de fer Algérien (NIO) pour La photodégradation du 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) en solution aqueuse.

Dans un premier temps, nous avons photolysé le 2,4-DCP à 365 nm en absence de NIO, 39% de ce substrat ont été dégradés au bout de 6 heures. La photodégradation du 2,4-DCP après adsorption chute à 16% par rapport à la photolyse. Cette diminution est principalement due au fait que les particules de NIO forment un écran limitant les interactions entre le polluant à dégrader et la lumière ultraviolette.

Par la suite, nous avons effectué les irradiations sous différentes longueurs d'onde (UV et solaire). Les rayonnements solaires sont plus efficaces que les UV-A dans la dégradation du 2,4-DCP qui est presque totale en 6 heures d'exposition. Les sous- produits issus de cette photodégradation ont été identifiés.

Dans le but d'améliorer l'efficacité photocatalytique de NIO sous irradiation UV, plusieurs agents chélatants organiques comme (l'oxalate, le citrate, le malate, le tartrate et le malonate) ont été ajoutés dans le milieu réactionnel pour former des complexes de fer qui absorbent à de grandes longueurs d'onde.

- ❖ La majorité des complexes Fer(III)-carboxylate n'avaient pas d'impact sur la dégradation du 2,4-DCP sous irradiation UV. Cependant ces complexes contribuent plus à la photoréduction du Fe(III) sous illumination solaire, la dégradation du 2,4-DCP est nettement meilleure. En effet, les complexes formés, peuvent subir au cours du temps en présence de la lumière solaire un mécanisme de photooxydoréduction impliquant, un transfert de charge entre le ligand (oxalate, citrate, tartrate et malate) et le Fe(III). Ce dernier est réduit en Fe(II) et le ligand est oxydé générant par la suite l'anion superoxyde O_2^- qui en milieu acide génère le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Une réaction entre le fer(II) et H_2O_2 peut alors avoir lieu conduisant à la formation des radicaux hydroxyle $\cdot OH$.
- ❖ Comparativement aux autres acides carboxyliques utilisés (citrique, malique, tartrique et malonique), La présence de l'acide oxalique améliore fortement l'efficacité de l'oxyde de fer sous irradiation UV et solaire étant donné qu'il absorbe une large gamme de longueurs d'onde.
- ❖ La concentration en oxygène et le pH sont les facteurs clés dans le système Fe(III)-oxalate. Un pH optimal a été observé aux alentours de 3, Cela est dû, à la présence de diverses espèces du complexe dont la réactivité photochimique diffère

d'une espèce à une autre. A pH 3, le complexe Fe(III) – oxalate est essentiellement présent sous la forme de $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_2^-$ et $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ces espèces sont très photoactives, sous irradiation elles produisent les radicaux hydroxyle, à pH basique l'efficacité du système est complètement inhibée en raison de la formation du précipité Fe(OH)_3 dont le pouvoir oxydant s'annule pour des valeurs de pH élevées. Par ailleurs l'oxygène est indispensable pour la formation de H_2O_2 , source principale des radicaux hydroxyle.

- ❖ La réaction photochimique dans le système Fe(III)-oxalate est influencée par plusieurs paramètres tels que la concentration en acide oxalique, la dose en oxyde de fer et la concentration du substrat.
- ❖ La quantité du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) formée au cours de la réaction est largement suffisante pour la dégradation du 2,4-DCP. Le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 à de fortes concentrations, peut devenir prédominant au détriment de l'oxydation du polluant.
- ❖ Après l'ajout des anions inorganiques couramment présents dans les eaux (carbonates, chlorures, sulfates...), la dégradation du 2,4-DCP reste encore rapide et conduit à la dégradation de la solution, ce qui indique qu'une partie importante des radicaux $\text{HO}\cdot$ n'est pas captée par les anions et réagissent avec le polluant.
- ❖ La formation des radicaux hydroxyle a été mise en évidence par l'ajout d'isopropanol comme piège et également par la formation des produits intermédiaires hydroxylés. En effet la photodégradation du 2,4-DCP conduit à la formation d'un mélange complexe de sept sous-produits. L'hydroxylation du 2,4-DCP entraîne la formation du 3,5-dichlorocatechol, 4,6-dichlororesorcinol comme produits primaires. Ces produits dihydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés tels que le 3,5-dichloro-2-hydroxy-1,4-hydroquinone et le 4,6-dichloro-5-hydroxy-resorcinol comme produits secondaires. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique. L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux acides carboxyliques tels que: l'acide acétique, formique et oxalique et par conséquent aboutir à la minéralisation complète du 2,4-DCP.
- ❖ L'oxyde de fer se révèle efficace à pH acide, cependant la concentration en peroxyde d'hydrogène, la dose du catalyseur et la température influencent le cours de la réaction (procédé photo-Fenton). Une augmentation de la concentration de H_2O_2 est bénéfique mais un ralentissement de la cinétique de dégradation a été observé lorsque

le H_2O_2 est en excès par ailleurs, l'augmentation de la température ainsi que la dose du photocatalyseur au-delà de 1.0 g.L^{-1} n'engendrent pas une diminution du temps de la réaction. Les radicaux hydroxyle générés via le procédé photo-Fenton sont responsables de la dégradation.

- ❖ L'irradiation UV améliore les performances du catalyseur en présence du peroxyde d'hydrogène en milieu acide avec un abattement de DCO en solution jusqu'à 92% en 7h30 minutes.
- ❖ Les résultats sous illumination solaire ont montré que le 2,4-DCP a complètement disparu au bout de 2 heures d'exposition à la lumière. En effet, le complexe formé entre le Fe(III) et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide peut également être excité sous illumination solaire et permettre la réduction du Fe(III) en Fe(II) à la surface et en solution.

La photocatalyse hétérogène par l'oxyde de fer naturel seul ou combiné par les acides carboxyliques et le peroxyde d'hydrogène ne pourra avoir lieu que si le rayonnement est absorbable par ces espèces, aussi les radiations doivent avoir une longueur d'onde appropriée. L'important recouvrement existant entre le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et le spectre d'émission solaire permet d'envisager la possibilité d'initier la dégradation des composés organiques dans l'environnement avec le soleil comme source d'irradiation.

L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour la désinfection et la décontamination de l'eau est une technique très prometteuse. L'oxyde de fer naturel NIO a montré une bonne capacité à décomposer les polluants récalcitrants et à produire des agents fortement oxydants comme les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$.

L'utilisation de ce photocatalyseur et l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable est une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Toutefois le pH constitue un paramètre très important dans les études des systèmes catalytiques qui ont lieu en phase hétérogène.

ANNEXE

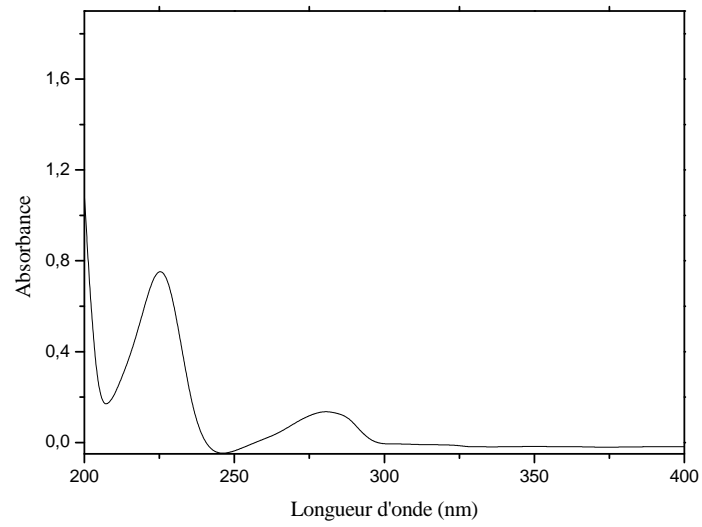


Figure 1. Spectre UV-Visible du 4-CP (10^{-4} M) en solution aqueuse

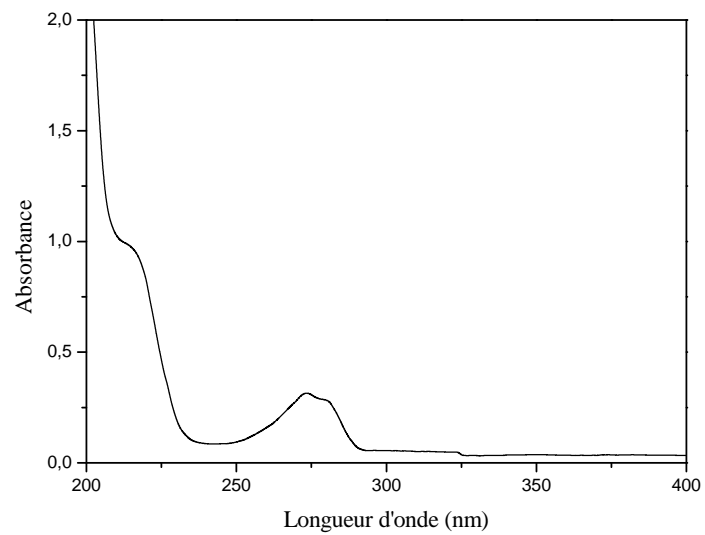


Figure 2. Spectre UV-Visible du 2-CP (10^{-4} M) en solution aqueuse

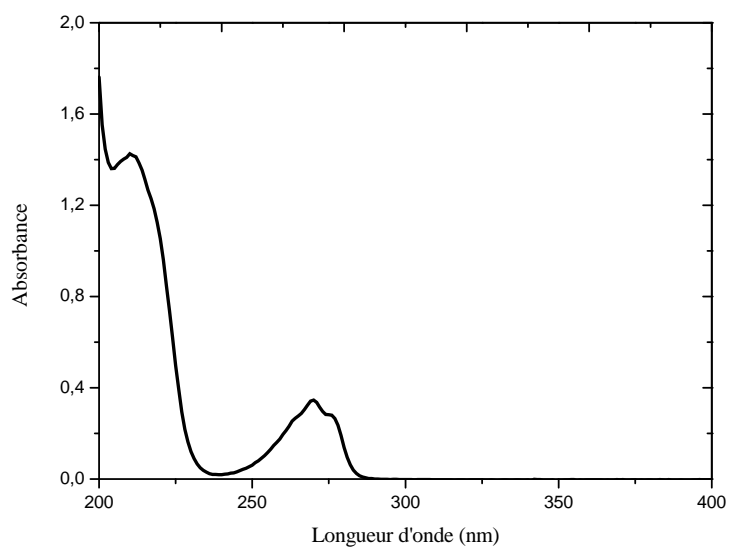


Figure 3. Spectre UV-Visible du phénol en solution aqueuse

RESUME

La dégradation du 2,4-DCP photoinduite par un minéral naturel Algérien (NIO) a été étudiée en suspension aqueuse sous irradiation solaire et artificielle. Différents paramètres ont été étudiés, la photolyse, l'adsorption, l'effet du pH, la température, la longueur d'onde ainsi que l'étude analytique.

La longueur d'onde UV n'a pas d'influence sur l'activité catalytique de NIO, il est très important de noter qu'il existe un fort recouvrement entre le spectre d'absorption de NIO et le spectre d'émission solaire, indiquant ainsi la capacité de cet oxyde à photoinduire la dégradation du 2,4-DCP sous irradiation solaire. Le 2,4-DCP est presque totalement dégradé en 6 heures d'exposition. La deuxième partie du travail de cette thèse a montré l'impact important que pouvait avoir la lumière solaire sur l'activation des complexes Fer-carboxylate dans la dégradation du 2,4-DCP. Le complexe Fer-oxalate est le plus photocatif pour la dégradation du 2,4-DCP dans les deux systèmes (irradiation UV et solaire). Le comportement photochimique du fer(II) libéré en solution, très majoritairement influencée par le pH, contrôle l'efficacité de la réaction de dégradation du polluant. Nos résultats ont mis en évidence que la photocatalyse dans le système Fer-oxalate est une technique efficace pour la dégradation du 2,4-DCP où sept principaux sous-produits ont été identifiés et que cette dégradation se passe majoritairement par les radicaux HO[•]. La minéralisation est totale au bout de 11 heures dans nos conditions expérimentales.

Par ailleurs, dans le système oxyde de fer/H₂O₂ en phase hétérogène le procédé se révèle efficace à pH acide uniquement ainsi que la disparition du 2,4-DCP qui est fortement dépendante de la concentration de H₂O₂, du substrat et de la dose du catalyseur. Cette dégradation est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyle. Le 2,4-DCP est totalement dégradé qui après formation de différents sous-produits peut être minéralisé totalement en H₂O, HCl et CO₂. Ce travail montre que l'activation de l'oxyde de fer naturel par les acides carboxyliques et le peroxyde d'hydrogène peut avoir un impact considérable sur le devenir de polluants organiques présents dans les compartiments aquatiques naturels.

Mots clés : 2,4-dichlorophénol, Photo-Fenton hétérogène, Oxyde de fer naturel, Fe(III) – carboxylate, Acide oxalique, Irradiation solaire, Solution aqueuse.

ABSTRACT

The degradation of 2,4-DCP photoinduced by natural iron oxide was studied in aqueous suspension up on irradiation at 365 nm and by solar light. The effects of various factors, such as photolysis, adsorption, effect of pH, temperature, wavelength and the degradation pathways were investigated.

The UV light has no considerable influence on the catalytic activity of the NIO, it is very important to note that there is a strong overlap between the absorption spectrum of NIO and the solar emission spectrum of the sun leading the capacity of this oxide to photoinduce the degradation of 2,4-DCP under solar light. 2,4-DCP was nearly completely removed in about 6 h.

The second part of the work of this thesis has demonstrated the significant impact that could have sunlight on the activation of iron-carboxylate complexes in the degradation of 2,4-DCP. The complex iron-oxalate was found the most photocative for the degradation of 2,4-DCP in both systems (UV and solar irradiation). Photochemical behavior of iron released into solution, mostly influenced by pH, will monitor the effectiveness of the reaction disappearance of the pollutant.

Our results showed that photocatalysis in the iron-oxalate system is an effective technique for the degradation of 2,4-DCP where seven major by-products were identified and that this degradation mainly through hydroxyle radicals $\cdot\text{OH}$. Mineralization of 2,4-DCP was achieved in 11h in our experimental conditions.

Furthermore, in the heterogeneous iron oxide / H_2O_2 system the method is effective only at acidic conditions and the disappearance of 2,4-DCP is strongly dependent on the concentration of H_2O_2 , substrate and catalyst dose. The photodegradation of 2,4-DCP can be directly attributed to the attack of $\cdot\text{OH}$ radicals. 2,4-DCP is totally degraded that after formation of various by-products can be completely mineralized to H_2O , Cl^- et CO_2 .

Our work shows that the activation of natural iron oxide by carboxylic acids and hydrogen peroxide could have a considerable impact on the fate of organic pollutants in aquatic environment.

Keywords : 2,4-dichlorophenol, Heterogeneous photo-Fenton, Natural iron oxide, Fe(III) – carboxylate, Oxalic acid, Solar radiation.

تفكيك لوروفينول التحفيز الغير أكسيد الحديد الطبيعي تأثير

طبيعي () .

تأثير الضوئي، الامتزاز، تأثير درجة الحموضة، درجة الحرارة، الطول الموجي

. الطول الموجي للأشعة فوق البنفسجية ليس لديه أي تأثير على النشاط التحفيزي NIO. من المهم جدا

شيء أن هناك تداخلا كبيرا بين طيف امتصاص NIO طيف يدل على قدرة هذا لأكسيد

هذا الملوث تحت الإضاءة الشمسية. يكاد تفكيك DCP ي 6

الجزء الثاني من هذه الأطروحة الأثر الكبير الذي يمكن أن يكون ضوء الشمس على تفعيل معقد

الحديد- كربوكسيلا DCP. كان معقد الحديد - أكسالات الأكثر فعالية DCP في كلا النظامين

(الأشعة فوق البنفسجية والإشعاع الشمسي). السلوك الضوئي للحديد المحرر

سيد فعالية اختفاء .

أظهرت النتائج التي توصلنا إليها نظام الحديد أكسالات هو أسلوب فعال لـ DCP حيث تم تحديد سبعة مركبات

ثانوية و أن هذا يحد في الغالب عن طريق الهيدروكسيلية.

علاوة على ذلك، في نظام أكسيد الحديد طبيعي / H_2O_2 في الوسط غير متجانس فعال

تركيز H_2O_2 و تركيز المحفز. هذا الجذور الهيدروكسيلية.

DCP وبعد تشكيل مختلف المركبات الثانوية تتحول بدورها إلى H_2O , Cl^- CO_2

ويظهر هذا العمل أن تفعيل أكسيد الحديد الطبيعي مع الأحماض الكربوكسيلية وبيروكسيد الهيدروجين يمكن أن يكون لها

تأثير كبير على مستقبل الملوثات العضوية في المقصورات المائية الطبيعية.

المفتاحية لوروفينول أكسيد الحديد الطبيعي الحديد (III)- الأوكساليك