

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

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

**PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTER EN CHIMIE**

***Réactivités thermiques et photochimiques du fer en
solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en
phase homogène et hétérogène***

Option : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Par

SARA BELATTAR

Devant le jury :

<i>Président</i>	<i>Mr</i>	<i>T. SEHILI</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Mentouri Constantine</i>
<i>Rapporteur</i>	<i>Mme</i>	<i>N.DEBBACHE</i>	<i>M de conférence</i>	<i>Université Mentouri Constantine</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr</i>	<i>C. MOUATS</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Mentouri Constantine</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mlle</i>	<i>Z. KABOUCHE</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Mentouri Constantine</i>

Soutenance prévue le 24 novembre 2009

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. LE FER EN SOLUTION AQUEUSE.....	3
I.1.1. Présence du fer dans l'environnement.....	3
I.1.2. Les espèces de Fe(III) en solution aqueuse.....	5
I.1.2.1. Spéciation des espèces de Fe(III).....	6
• Influence du pH.....	6
• Influence de la concentration.....	8
I.1.2.2. Propriétés spectrales des complexes aqueux de Fe(III).....	8
I.1.2.3. Constantes de stabilités des complexes hydroxydes du Fe (III)...	10
I.1.2.4. Propriétés photochimiques des complexes aqueux de Fe(III).....	10
I.1.3. Dégradation des composés organiques photoinduite par les sels de Fe(III).....	15
I.2. LES OXYDE DE FER.....	20
I.2.1. Définition.....	20
I.2. 2. Importance et intérêt des oxydes de fer.....	20
I.2. 3. Origine.....	21
I.2. 4. Classification.....	21
I.2. 5. Synthèse des différents oxydes de fer.....	22
I.2. 6. Dissolution et spéciation des oxyhydroxydes de fer en solution.....	24
I.2.7. La Goethite (α -FeOOH) : Morphologies, Structure, Stabilité de la Goethite, Caractéristiques physico-chimiques, Acido-basicité de la surface de la Goethite.....	24
I.2.8. Adsorption.....	32
I.2.9. Réactivités des oxy-hydroxydes de fer.....	33
• Réactivités photochimiques des oxy-hydroxydes de fer.....	33
• Réactivité de la Goethite en présence de peroxyde d'hydrogène.....	35
• Réactivité de la Goethite en présence d'acide oxalique.....	38
I. 3. LES MOLECULES ORGANIQUES ETUDIEES.....	41
I.3.1. Notion sur les molécules organiques étudiées.....	41
I.3.2. Nuisances des dérivés phénoliques et méthodes d'élimination.....	41

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Réactifs et solvants.....	53
II.2. Préparations des solutions.....	53
II.3. Dispositif d'irradiation.....	54
II.4. Méthodes d'analyse.....	55
II.4.1. Méthode de dosage chimique.....	55
II.4.1.1. Dosage des espèces monomères de Fe (III).....	55
II.4.1.2. Dosage du Fe (II).....	56
II.4.2. Méthode spectroscopique.....	56
• Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	56
II.4.3. Méthode chromatographique.....	57
• Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	57
II.5. Synthèse de la Goethite.....	58
II.5. 1. Caractérisation de la Goethite.....	58
• Spectroscopie infrarouge.....	58
• Diffraction des rayons X : spectre de poudre.....	59
II.6. Démarche expérimentale.....	59
II.6. 1. Etude du mélange substrat - Fe(III) en phase homogène.....	59
II.6. 2. Mélanges substrats - Oxydes de Fer en phase hétérogène.....	60

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. COMPORTEMENT DES SELS DE FER(III) EN SOLUTION AQUEUSE.....	62
III.1.1. Le comportement thermique de Fe(III) en solution aqueuse.....	62
• Propriétés spectrales.....	62
• Evolution thermique des solutions de Fe(III).....	63
• Disparition des complexes monomères lors de l'évolution thermique d'une solution de Fe(III).....	64
➤ Influence de la concentration initiale en Fe(III).....	65
➤ Influence du pourcentage de complexes monomères.....	66
➤ Influence de la température.....	66
III.1.2. Conclusion.....	67
III.2. CARACTERISATION DES DERIVES PHENOLIQUES EN SOLUTION AQUEUSE.....	67
III.2.1. Propriétés physico-chimiques.....	68

III.2.2. Propriétés spectrales.....	69
III.2.3. Caractérisation par chromatographie liquide.....	70
III.2.4. Stabilité des composés organiques.....	71
III.3. ETUDE DU SYSTEME XYLENOLS - Fe(III) EN PHASE	72
HOMOGENE	
III.3.1. Etude thermique du système xylenols - Fe(III) en solution aqueuse.	72
III.3.1.1. Etude thermique du système 3,5-DMP - Fe(III) en solution aqueuse.....	72
• Etude par spectrophotométrie UV-Visible.....	72
III.3.1.2. Système 2,6-DMP - Fe(III) en solution aqueuse.....	75
• Etude par spectrophotométrie UV-Visible.....	75
• Etude par chromatographie liquide.....	78
III.3.1.3. Influence de la substitution sur comportement thermique du système substrat - Fe (III).....	78
III.3.1.4. Conclusion.....	82
III.3.2 Etude photochimique du système xylenols - Fe(III) en phase homogène.....	83
III.3.2.1. Photo transformation du substrat sous excitation directe à 365nm.....	83
III.3.2.2. Etude photochimique du mélange 3,5-DMP - Fe(III).....	84
• Etude par spectrophotométrie UV-Visible.....	84
• Etude par chromatographie liquide.....	85
Etude paramétrique	89
➤ Influence du pourcentage de monomères.....	89
Formation du Fer(II).....	90
➤ Influence de la concentration initiale du Fe(III).....	92
Formation du Fer(II).....	94
➤ Influence de la concentration initiale du substrat.....	95
➤ Mise en évidence de la contribution des HO [•]	96
III.3.2.3. Etude photochimique du mélange 2,6-DMP - Fe(III).....	97
III.3.2.4. Influence de la substitution sur le cours de la réaction.....	97
III.3.2.5. Conclusion.....	99
III.4. ETUDE DU SYSTEME GOETHITE - XYLENOLS EN PHASE	100
HETEROGENE	
• Caractérisation de la Goethite (α -FeOOH).....	100
• Comportement de Goethite en suspensions en solution aqueuse.....	103
III.4.1. Etude du comportement thermique du système xylenols – Goethite...	104

• Etude par spectrophotométrie U.V. Visible.....	104
• Etude par chromatographie liquide.....	105
III.4.2. Etude du comportement photochimique du système xylénols - Goethite	107
III.4.3. Etude photochimique du système 3,5- DMP - Goethite	108
• Etude par chromatographie liquide.....	108
Etude paramétrique.....	110
• Influence de la concentration initiale de la Goethite.....	110
• Influence du pH initial.....	111
• Influence de la concentration initiale du 3,5 – DMP.....	112
• Mise en évidence de la contribution des HO [•]	114
III.4.4. Conclusion.....	115
III.5. ACTIVATION DU SYSTEME GOETHITE - 3,5-DMP PAR LE PEROXYDE D’HYDROGENE ET PAR L’ACIDE OXALIQUE.....	116
III.5.1. Le peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	116
III.5.1.1. Etude du système Goethite–H ₂ O ₂	117
• Formation du Fe(II) dans le système Goethite–H ₂ O ₂	117
III.5.1.2. Etude du système 3,5-DMP - Goethite - H ₂ O ₂	118
1. Etude thermique du système 3,5-DMP - Goethite - H ₂ O ₂	118
2. Etude photochimique du système 3,5-DMP - Goethite - H ₂ O ₂	119
Etude paramétrique.....	122
➤ Influence du pH.....	122
➤ Influence de la concentration initiale de H ₂ O ₂	123
III.5.1.3. Conclusion.....	124
III.5.2. L’acide oxalique.....	125
III.5.2.1. Eude du système 3,5-DMP – Goethite - acide oxalique.....	126
• Etude photochimique.....	126
Etude paramétrique.....	127
➤ Influence de la concentration initiale de l’acide oxalique.....	127
➤ Influence du pH.....	129
III.5.2.2. Conclusion.....	130
CONCLUSION GENERALE.....	134

A mes parents

A ma chère tante Farida

A mes aimables sœurs et frères

A mes grands parents

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction du Madame N.DEBBACHE maitre de conférences.

Mes premiers remerciements vont bien entendu à madame N.Debbache pour m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien ce travail et tout le temps qu'elle m'a consacré, pour avoir dirigé ce travail, pour son aide au cours de l'interprétation et de la rédaction de ce travail ainsi que pour son soutien moral. J'ai beaucoup appris avec elle.

Toute ma gratitude va également à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et directeur du laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE), pour son aide, sa très grande disponibilité et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

Je tiens à remercier Mlle. Z.KABOUCHE, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur C. MOUATS, professeur à l'Université Mentouri de Constantine qui a accepté de sacrifier un peu de son temps pour juger ce travail, je lui exprime également ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à tous les chercheurs du laboratoire LSTE pour leur soutien au cours de ce travail, leurs aides, leurs conseils et leurs gentilleses.

Je ne peux oublier dans mes remerciements mes collègues Bourhane ,Nour et surtout Ala pour leurs aides et leurs encouragements.

Enfin, j'adresse ma plus profonde gratitude et tout mon amour à ma tante Farida, ma mère, mon père, nanna, mes frères et sœurs qui ont su me faire confiance et me soutenir en toutes circonstances au cours de mes études.

Chapitre I

Introduction bibliographique

Introduction

La pollution des eaux par les composés organiques est un problème qui se pose fréquemment à nos jours, Les composés aromatiques en général et les phénols en particulier, ayant une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants organiques cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils proviennent généralement des industries chimiques et pétrochimiques et sont à l'origine dans la plupart des cas de la contamination de différents endroits de notre planète.

Plusieurs voies de dégradation sont envisageables pour ces polluants. Des traitements classiques appliqués sont basés sur des méthodes physiques de transfert de masse (décantation, filtration, adsorption), l'oxydation chimique à l'ozone, au chlore, ou par voie biologique. L'expérience montre que tous ces procédés sont soit inefficaces, soit d'un coût rédhibitoire. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et mêmes plus toxiques que le polluant initial.

Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et difficilement dégradables. Ceci a amené les chercheurs à concevoir des moyens plus efficaces pour l'élimination de ce type de molécules.

Une variété de techniques de traitement efficaces pour les composés organiques en solution aqueuse a été proposée dans la littérature : l'irradiation ultrasonique, la photolyse directe, l'irradiation d'UV en présence d'ozone, le réactif de Fenton et le TiO_2 comme photocatalyseur.

Ces techniques sont mises en œuvre aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène et sont basées sur des réactions par voie radicalaire.

Dans une transformation photochimique deux cas peuvent surgir en fonction de la nature du polluant. En effet ,elle peut être :

- Directe : si le polluant absorbe une partie de lumière solaire qui va amorcer la dégradation
- Induite : si d'autres composés présents dans le milieu absorbent la lumière solaire et interviennent dans le processus de dégradation du polluant. Parmi eux, on trouve le fer dissous ou les oxyde de fer.

Actuellement les oxy-hydroxydes de fer font l'objet de recherches appliquées dans plusieurs secteurs compte tenu de leurs caractéristiques présentant de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments. Les oxyhydroxydes de Fe(III) en solution aqueuse ont fait également l'objet de nombreuses études et ont montré une efficacité non négligeable dans la dépollution des eaux. Par ailleurs la combinaison d'oxyhydroxydes avec du peroxydes d'hydrogène ou l'acide oxalique a révélé une nette amélioration du système précédent.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photochimique de polluants organiques par le Fe(III) en phase homogène et en phase hétérogène en solution aqueuse.

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- La première partie a été consacrée à l'étude du comportement thermique et photochimique des quatre polluants organiques étudiés en présence de Fe(III) en solution aqueuse.
- La deuxième partie a été consacrée à la dégradation photocatalytique de ces mêmes polluants en présence d'un oxyhydroxyde de Fe (III) (La Goethite).
- Dans la troisième partie nous avons procédé à l'amélioration du système polluant organique - Goethite par l'introduction du peroxyde d'hydrogène et l'acide oxalique dans le mélange.

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Bibliographique**I.1. LE FER EN SOLUTION AQUEUSE****I.1.1. Présence du fer dans l'environnement**

Le fer est le 26^{ème} élément selon la classification périodique avec une masse atomique de 55,8 g.mol⁻¹. Il est le quatrième élément en abondance sur terre, avec une part de 6% de la croûte terrestre, il représente de ce fait 1 milliard de tonnes, à quoi il faut ajouter 2 à 3 milliards de tonnes dans les océans et 200 à 300 millions de tonnes dans les végétaux.

Le fer métallique est omniprésent dans l'environnement humain : construction, architecture (le premier pont en fer en 1779, les Halles de Paris en 1854, la Tour Eiffel en 1889), automobile et transports, machines et outils, réacteurs, câbles ou aimants. Et ses formes combinées le sont tout autant : pigments, peintures, encres, coloration des céramiques et du verre, photogravure, le stockage de données informatiques (bandes magnétiques) et la catalyse en chimie organique.

Cet élément est important à la vie de nombreuses espèces et il joue un rôle important dans l'activité des protéines et des enzymes [1]. C'est le principal constituant de l'hémoglobine qui transporte l'oxygène dans les vaisseaux sanguins. Il joue également un rôle majeur dans les activités microbiennes dans le sol [2].

La présence du fer dans les sources naturelles d'approvisionnement en eau est attribuable à la décomposition des roches et des minéraux, aux eaux acides de drainage des mines [3], aux eaux de lessivage de décharges contrôlées [4], aux effluents d'égouts [5] ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer[6].

On trouve généralement le fer dans les eaux de surface sous forme de sels contenant du Fe(III) lorsque le pH est supérieur à 7. La plupart de ces sels sont insolubles, ils coagulent et sédimentent vers les couches profondes en entraînant les traces de métaux toxiques et les phosphates éventuellement présents. En milieu réducteur, comme dans certaines eaux souterraines, ou certains réservoirs, et en l'absence de sulfure et de carbonate, on peut trouver du Fe(II) soluble en concentration élevée [7].

Le fer peut être complexé par différents types de ligands (carboxylates [8], phénolates [9,10], anions inorganiques tels que les ions chlorures [11], et il peut aussi être engagé dans des réactions d'oxydoréduction avec d'autres éléments tels que le chrome [12], ou le cuivre [13].

Bibliographique

I.1.1.1. Implication du fer dans l'environnement

La forte implication de ce métal dans les équilibres aquatiques a été mise en évidence par Behra et al [13] à travers un cycle du fer dans l'eau atmosphérique (**Figure II.1**).

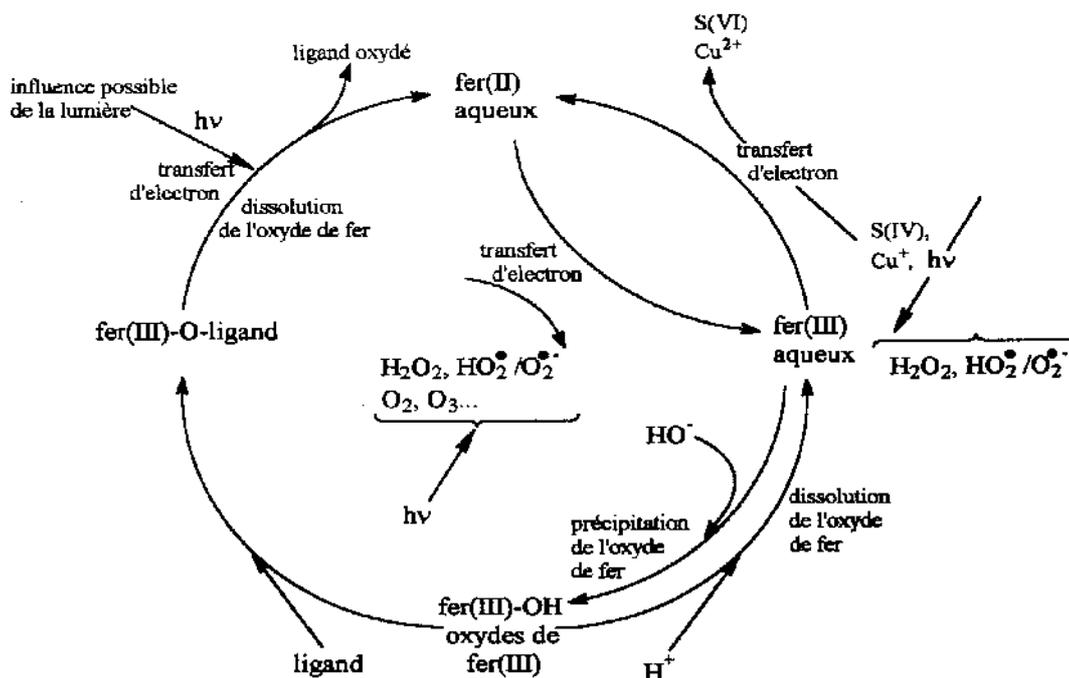


Figure I.1 : Cycle du fer dans l'eau atmosphérique selon Behra et coll [13].

Le fer, par ses propriétés redox, tient un rôle non négligeable dans le déroulement du processus de dégradation des polluants organiques dans les eaux naturelles, Sulzberger et al [14] ont proposé un cycle des réactions d'oxydoréduction du fer dans l'eau (**Figure II.2**).

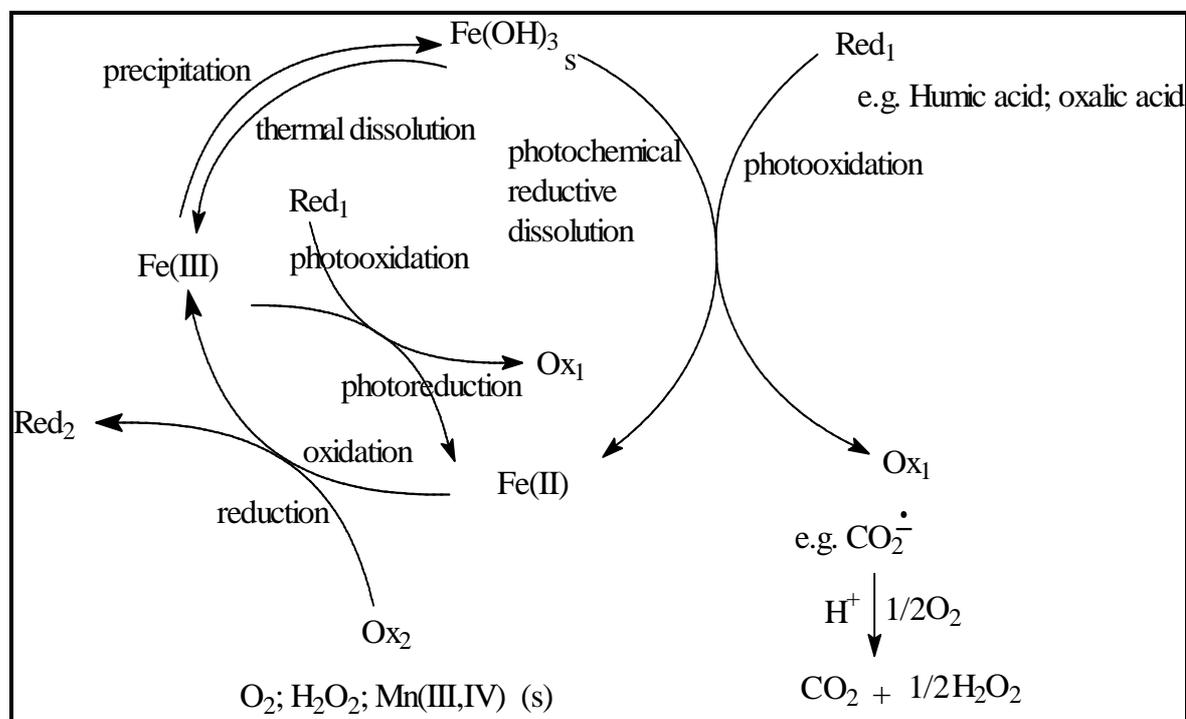
Bibliographique

Figure I.2 : Cycle du fer dans l'eau selon Sulzberger et al [14].

I.1.2. Les espèces de Fe(III) en solution aqueuse

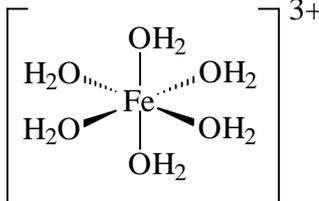
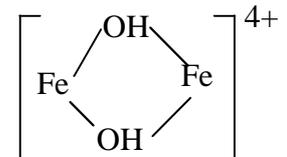
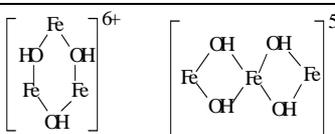
Le Fe(III) inorganique se trouve sous forme de sel de nitrate, de perchlorate, chlorure ou sulfate. En solution aqueuse, les atomes de Fe(III) sont hydratés par 6 molécules d'eau formant un octaèdre régulier. Cet octaèdre constitue la sphère interne de coordination ou d'hydratation [15].

Flynn en 1984 [15] a décrit le processus d'hydrolyse des sels ferriques en solution aqueuse, d'une façon simplifiée, suivant quatre étapes :

- La formation d'espèces de bas poids moléculaire tels que les monomères et les dimères
- La formation d'un polymère rouge cationique tel que les complexes trimères
- Le vieillissement de ce polymère
- La précipitation du fer ferrique sous forme d'oxyde et d'hydroxyde

Les structures proposées pour les complexes aqueux du Fe(III) sont consignées dans le tableau I.1.

Bibliographique**Tableau I. 1 : Structure des différents complexes de Fe(III) en solution aqueuse.**

	Espèce	Formule	Structure proposée	Références
Complexes de bas poids moléculaire	Monomères	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$		15
	Dimère	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$		16
Polymères hydrosolubles	polymère	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_3]^{6+}$ $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{OH})_4]^{5+}$ $\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})^{(3n-m)+}$		16
Oxydes qui précipitent		$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{FeOOH},$ Fe_2O_3		

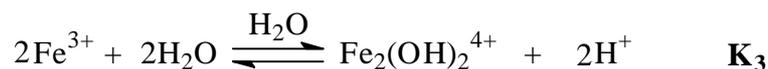
I.1.2.1. Spéciation des espèces de Fe(III)

Le comportement du Fe(III) en solution aqueuse est très complexe et dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration initiale, la température, la durée de vieillissement de la solution

➤ Influence du pH

L'influence du pH est directement liée aux équilibres de dissociation qui régissent en partie la distribution des différentes espèces de Fe(III). **La figure I.3** représente la distribution des 3 complexes aqueux de Fe(III) de bas poids moléculaire en fonction du pH [17].

Dans un domaine de pH <5, plusieurs ions ferriques existent en solution aqueuse Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ selon la concentration (pour plus de simplicité dans la lecture, les molécules d'eau complétant la coordination ont été omises). Les différents équilibres qui régissent le comportement de Fe(III) en solution aqueuse sont:

Bibliographique

Où K_1 , K_2 et K_3 représentent les constantes des équilibres [17-21]. Elles ont été déterminées par Faust et Hoigné, à 298 K avec une force ionique de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ [17].

$$K_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-8} (\text{mol L}^{-1})^2$$

$$K_3 = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Ceci montre de manière claire que l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce prédominante lorsque le pH est compris entre 3 et 5.

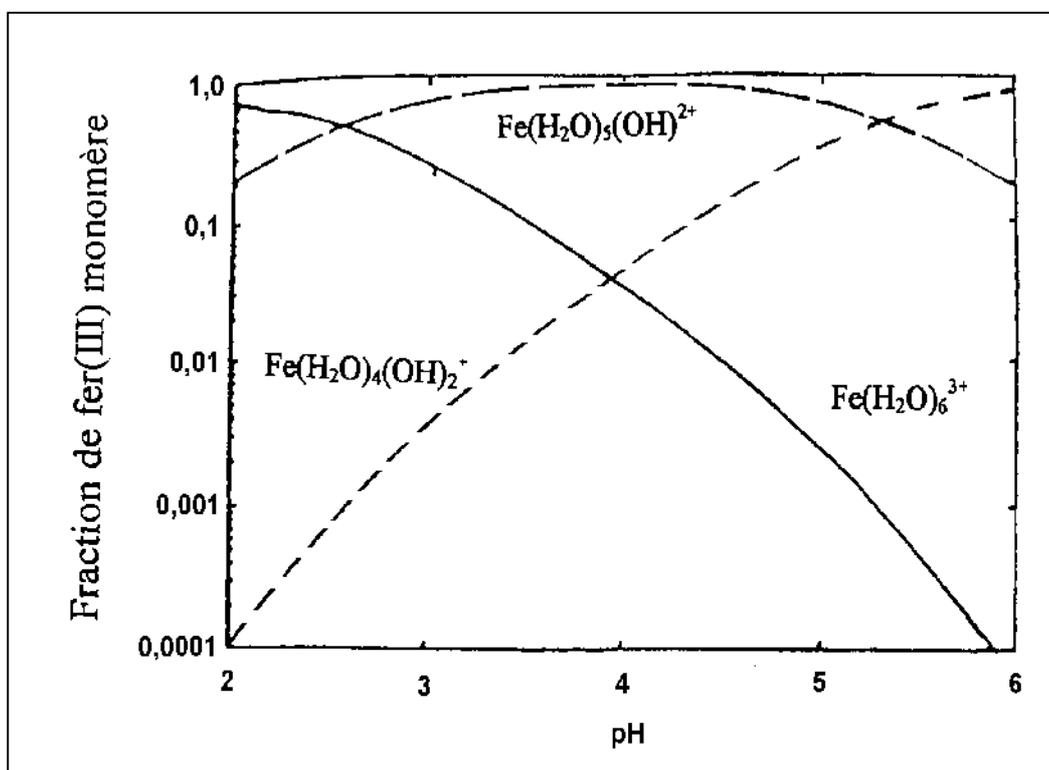


Figure I.3 : Diagramme de distribution des complexes monomères de Fe(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à 0,03 M selon Faust et Hoigné [17]

Bibliographique➤ **Influence de la concentration**

Les espèces de Fe(III) présentes en solution vont dépendre du pH, mais aussi de la concentration initiale en Fe(III), Flynn [15] a établi des domaines de prédominance de ces complexes aqueux en fonction de ses deux facteurs (**Figure I.4**).

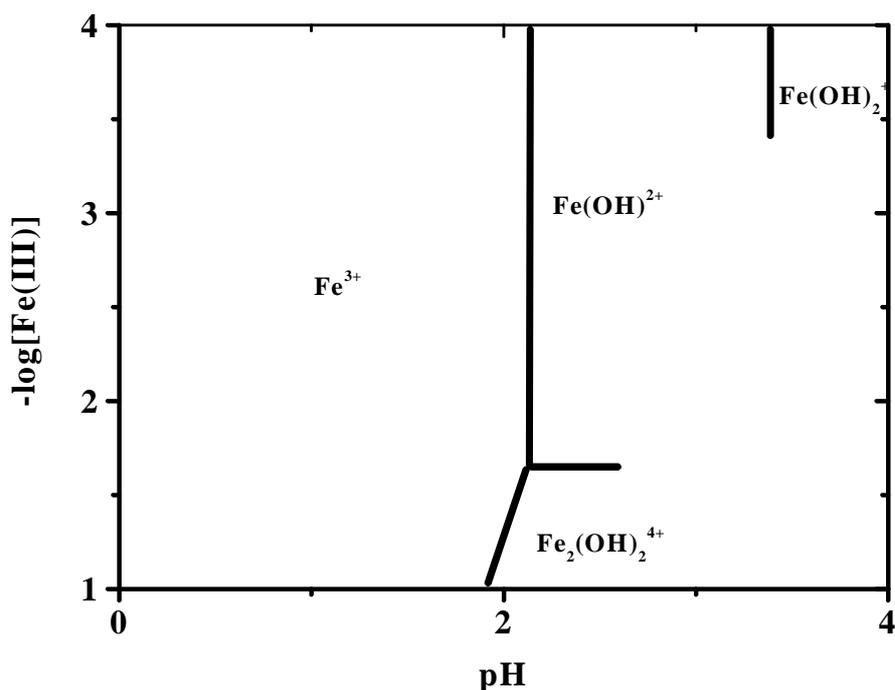


Figure I.4 : Domaines d'existence des différentes espèces de Fe(III) en fonction de la concentration et du pH de la solution à 298 K et force ionique nulle [15]

La figure I.4 montre que les complexes dimères sont présents dans une gamme de concentration supérieure à 10^{-2} mol.L⁻¹.

I.1.2.2. Propriétés spectrales des complexes aqueux de Fe(III)

Le vieillissement d'une solution de Fe(III) à l'obscurité et à température ambiante s'accompagne d'un changement de couleur. La solution, initialement incolore, devient rapidement jaune puis évolue lentement vers l'orange foncé. Ceci témoigne des différences d'absorption des espèces formées par hydrolyse et par polymérisation.

Les complexes aqueux de Fe(III) ont des propriétés d'absorption UV-Visible différentes,

Bibliographique

résultant de leurs différences structurales. Le spectre d'absorption UV-Visible dépend donc de la présence et de la proportion de chaque espèce en solution (**Figure I.5**).

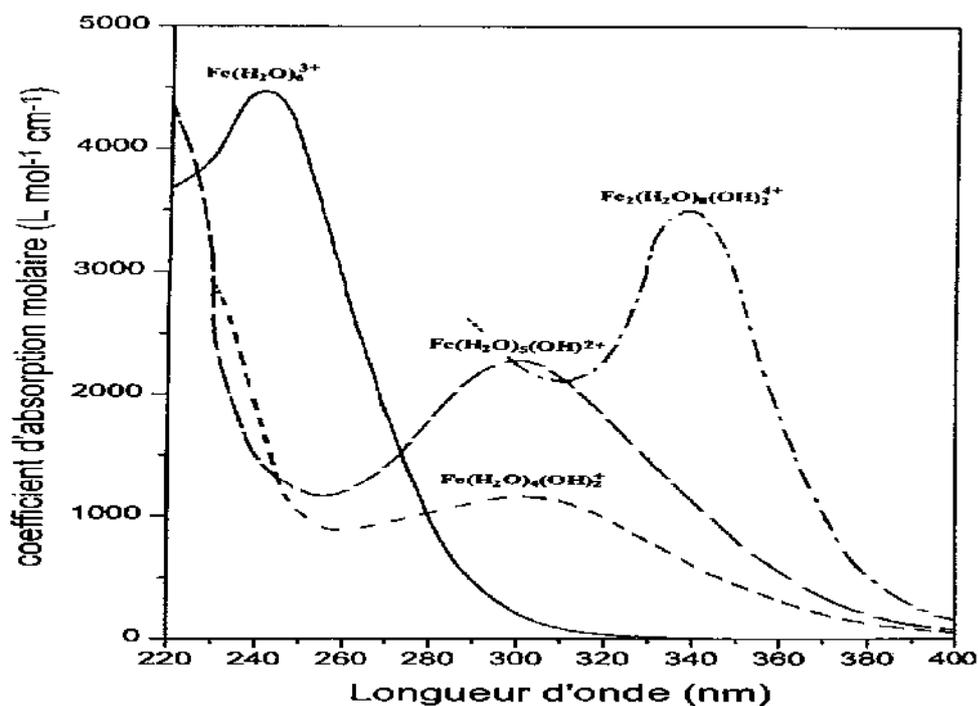


Figure I.5 : Spectre d'absorption UV-Visible des complexes aqueux de Fe(III) [20].

Les caractéristiques spectrales des espèces de Fe(III) sont regroupées dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2 : Caractéristiques spectrales des espèces de Fe(III)

Espèce monomère	λ max (nm)	coefficient d'extinction molaire	Références
Fe^{3+}	240	3850-4500	11,18 ,20
$Fe(OH)^{2+}$	297	2000	17,18,19,20,21
$Fe(OH)_2^+$	297	1100-1800	22,18
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	335	3500-8300	20,18

Bibliographique

Agrégats de Fer(III)	200-500 sans maximum défini		19
----------------------	--------------------------------------	--	-----------

I.1.2.3. Constantes de stabilité des complexes aqueux de Fe (III)

Dans le **tableau I.3** nous avons répertorié les constantes de stabilités des complexes d'hydroxydes de Fe (III) décrites par Neff et al [23].

Tableau I.3 : Constantes de stabilité des complexes aqueux de Fe (III)

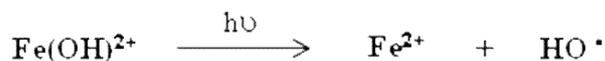
		$\text{Fe}^{3+} + x \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x} + x \text{H}^+$	$\log \beta_{1,x}^{\text{III}}$
Fe (III)	FeOH_2^+	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{FeOH}_2^+ + \text{H}^+$	2,1598
	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$	5,6708
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$	12,5583
	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$	21,6018

I.1.2.4. Propriétés photochimiques des complexes aqueux de Fe(III)

Les complexes aqueux de Fe(III) peuvent oxyder des composés organiques en présence de la lumière UV, ce processus permet l'utilisation potentielle de l'énergie solaire.

En 1949, Evans et Uri furent les premiers à étudier les processus chimiques mis en jeu lors de l'irradiation de solutions acides de FeCl_3 [24].

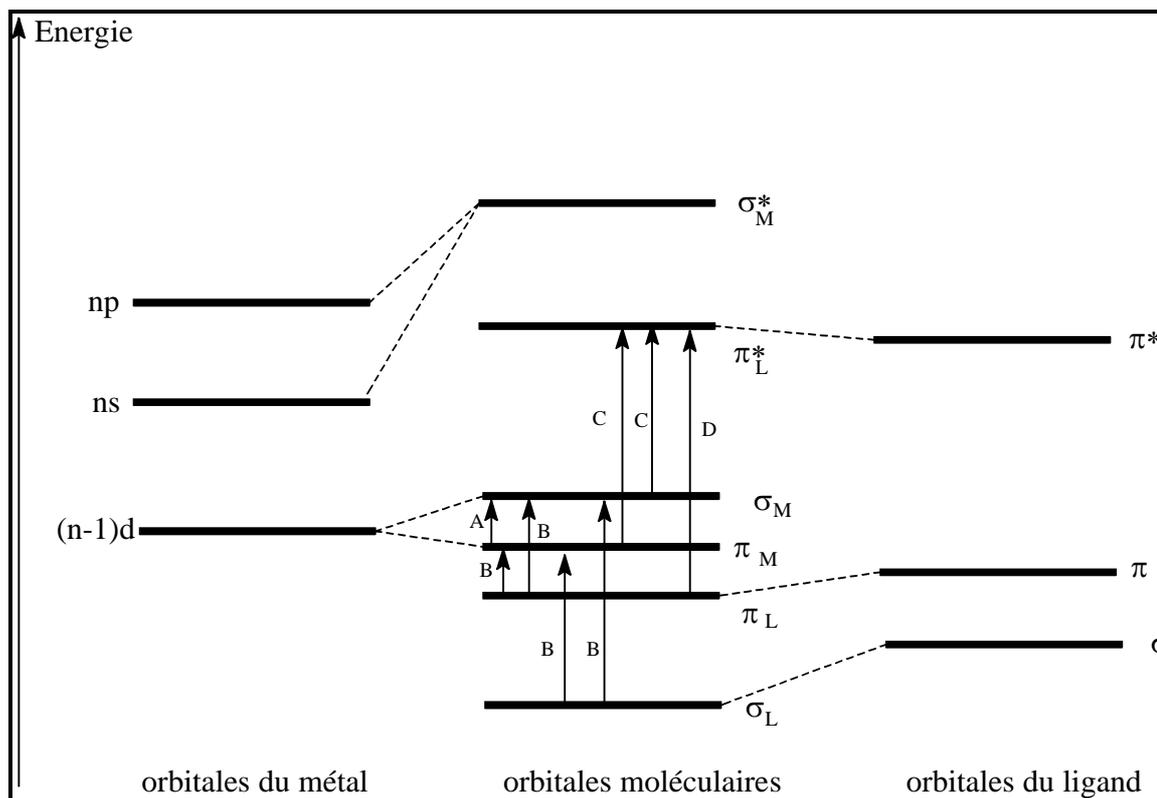
En 1953, Bates et Uri [25] ont montré que les ions ferriques, soumis à une lumière UV, étaient capables d'oxyder des composés organiques comme l'acide benzoïque en solution aqueuse. L'agent responsable de cette réaction est le radical hydroxyle, ce dernier est généré par irradiation des complexes aqueux de Fe(III). Parmi toutes ces espèces, l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, abrégée $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, apparaît comme étant la plus photo active en terme de formation de radicaux hydroxyle selon la réaction :



Cette réaction met en jeu des transitions de transfert d'électron du ligand vers le métal (LMCT : Ligand to Metal Charge Transfer). Ces transitions sont spécifiques des complexes de coordination. Sur la **figure I.6** nous avons représenté un diagramme énergétique qualitatif

Bibliographique

des orbitales moléculaires d'un complexe de métal de transition.



A : Transition d-d, due au champ des ligands.

B : Transitions de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT)

C : Transitions de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)

D : Transitions intra-ligand

Figure I.6 : Diagramme énergétique qualitatif simplifié d'un composé de coordination.

Lorsqu'on irradie un complexe métallique de transition, l'absorption d'un photon, dans la bande de transfert de charge du ligand vers le métal (transition B), produit un état excité dans lequel le ligand et le métal sont respectivement oxydé et réduit.

La désactivation de l'état excité peut ensuite avoir lieu soit :

- Par séparation de charge en libérant le ligand oxydé et le métal réduit.
- Par un processus physique, radiatif ou non qui régénère le complexe initial.

Le ligand oxydé est souvent de nature radicalaire et est donc une espèce instable et parfois très réactive.

Bibliographique

Les premières études réalisées sur la photochimie du Fe(III) en solution aqueuse se sont intéressées aux rendements quantiques de formation de HO[•] et de Fe(II). Elles ont donc permis de conclure que ces derniers dépendent bien de l'espèce de Fe(III) et de la longueur d'onde d'irradiation (**tableau I.4**).

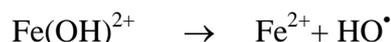
Tableau I.4 : Rendements quantiques de formation des radicaux HO[•] pour différentes espèces de Fe(III) mesurés par différents auteurs

Complexes Aqueux de Fe(III)	$\lambda_{\text{irradiation}}$ (nm)	ϕ_{HO^\bullet}	References
Fe(OH) ²⁺	370	0,064	21
	313	0,14	26
	300	0,19	21
	280	0,31	21
Fe(OH) ₂ ⁺	280	0,3	21
	360	0,071	
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	350	0,007	11
Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	254	0,065	11
	<300	0,05	21

Ce tableau montre que les complexes monomères Fe(OH)²⁺ et Fe(OH)₂⁺ sont les espèces les plus photoréactives pour la formation des radicaux hydroxyle. Par contre, l'espèce Fe(OH)₂⁺ est très instable, elle disparaît très rapidement avec formation d'un précipité d'hydroxyde de fer.

1) Fe(OH)²⁺

Cette espèce est prédominante pour des pH compris entre 2,5 et 4,5, sa bande de transfert de charge recouvre le spectre solaire (290-400 nm) [26]. Elle se photolyse pour donner des radicaux HO[•] selon la réaction



Le rendement quantique de formation de HO[•] est le plus important par rapport aux deux autres espèces Fe(H₂O)₆³⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺.

2) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

D'après Langford et Carey [11], la photolyse de l'espèce $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ peut s'écrire :



$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est l'espèce prédominante à $\text{pH} < 2,5$, elle présente un faible rendement quantique de formation de HO^\bullet . Par ailleurs, le recouvrement de son spectre d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 241 \text{ nm}$) avec le spectre solaire est très faible voire nul. En augmentant le pH , la contribution de cette espèce diminue et au-delà de $\text{pH} = 3$ elle devient négligeable.

3) $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$

Le dimère absorbe fortement dans la région 290-350 nm [19] et se photolyse pour produire des HO^\bullet . La présence de cette espèce dépend de la concentration totale du $\text{Fe}(\text{III})$ présent en solution, son implication est négligeable pour des concentrations inférieures à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les espèces monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, en plus de leurs propriétés photoinductrices possèdent des propriétés oxydoréductrices à l'obscurité et à température ambiante. Mazellier et Bolte [27] ont montré que lors de la dissolution de sels ferriques dans une solution contenant un composé organique 2,6-diméthylphénol (DMP), un processus redox a lieu à l'obscurité et à température ambiante. D'autres part Aguer et al [28] ont mis en évidence l'oxydation 2,4,6-triméthylphénol par les sels ferriques et ont pu identifier deux produits d'oxydation 2,6-dimethyl-4-(hydroxymethyl) phénol et le 3,5-dimethyl-4hydroxybenzaldehyde et un mécanisme de dégradation a été proposé (**Figure I.7**)

Bibliographique

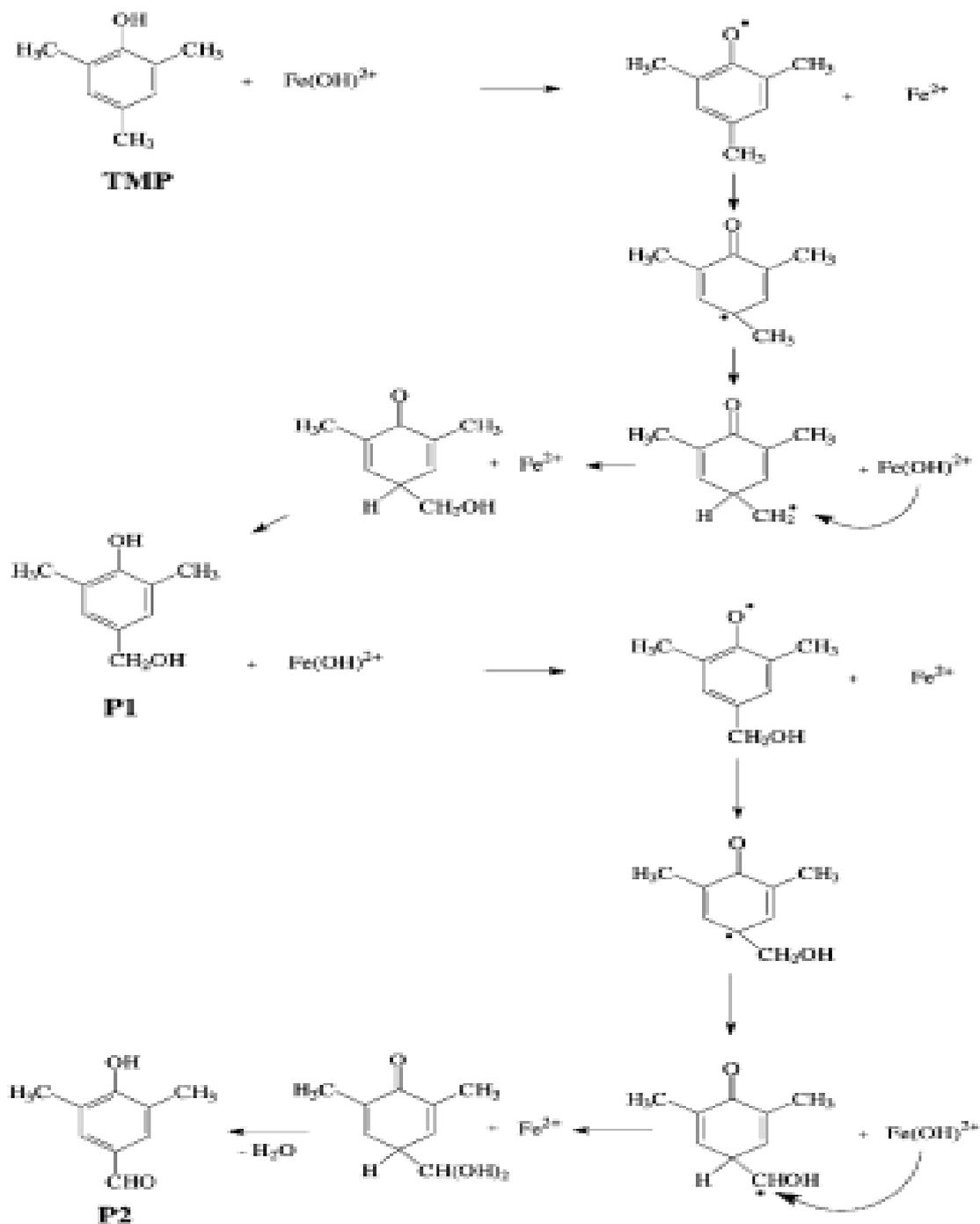


Figure I.7 : Schéma de l'oxydation de 2,4,6-triméthylphénol par les sels de Fe(III) en absence de lumière[28]

Bibliographique**I.1.3. Dégradation des composés organiques photoinduite par les sels de Fe(III)**

Deux grands types de photoréaction peuvent intervenir selon la nature de l'espèce chimique présente dans le milieu :

I.1.3.1. Il peut y avoir complexation entre le Fe(III) et le polluant

Quand le complexe polluant-Fe(III) est formé, une réaction de photooxydoréduction intramoléculaire est généralement observée conduisant à la dégradation du polluant. Dans la littérature plusieurs complexants du Fe(III) ont été étudiés : l'acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA) [29], l'acide nitrilotriacétique (NTA) [30], l'acide éthylène diaminetétraméthylène phosphorique (EDTMP)[31], les anions carboxylates, citrates et malonates [32]. Dans le cas de l'EDTA employée comme agent chélatant dans les détergents, Le complexe Fe(III)-EDTA est de stœchiométrie 1-1 [33]. Sa structure et celle de l'EDTA sont représentées sur la **Figure I.8** :

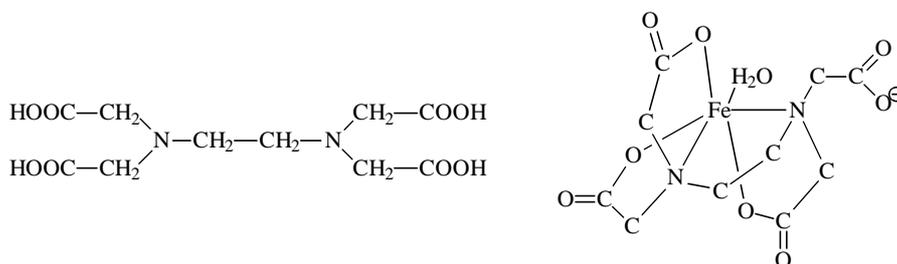
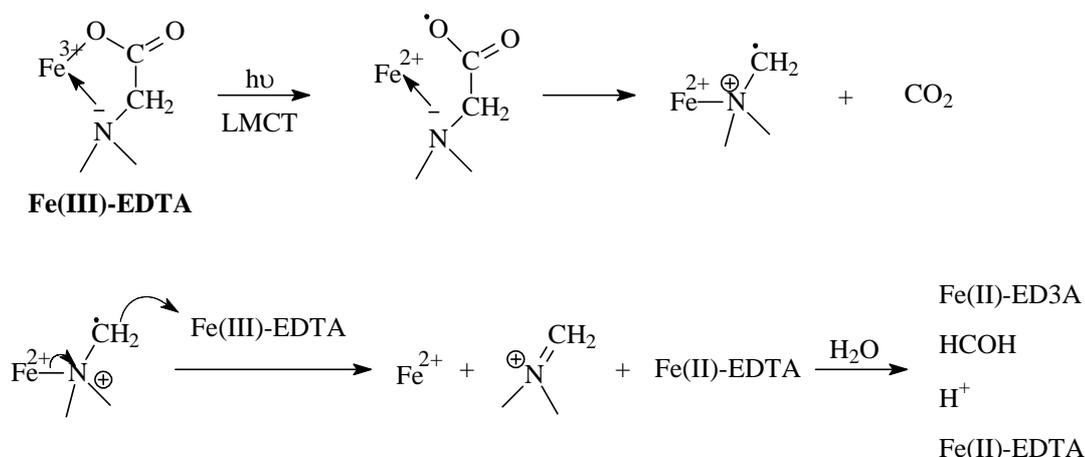


Figure I.8 : Structure de l'EDTA et du complexe Fe(III)-EDTA.

Cette dégradation conduit à la formation de Fer(II), de dioxyde de carbone, de formaldéhyde, de l'acide éthylène diaminotriacétique (ED₃A) et du Fe(II) complexé par l'EDTA [34]. L'efficacité de ce processus est cependant dépendante de la forme ionique du complexe. Le mécanisme primaire de dégradation du complexe Fe(III)-EDTA peut être schématisé ainsi selon Carey et Langford [34] :

Bibliographique**I.1.3.2. Quand il n'existe pas d'interaction entre le Fe(III) et le polluant**

Dans ce cas le polluant peut être dégradé par l'action des radicaux $\cdot\text{OH}$ produit lors de l'excitation des complexes aqueux de Fe(III).

L'important recouvrement existant entre le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et le spectre d'émission solaire (**Figure II.9**) permet d'envisager la possibilité d'initier la dégradation des composés organiques dans l'environnement avec le soleil comme source d'irradiation.

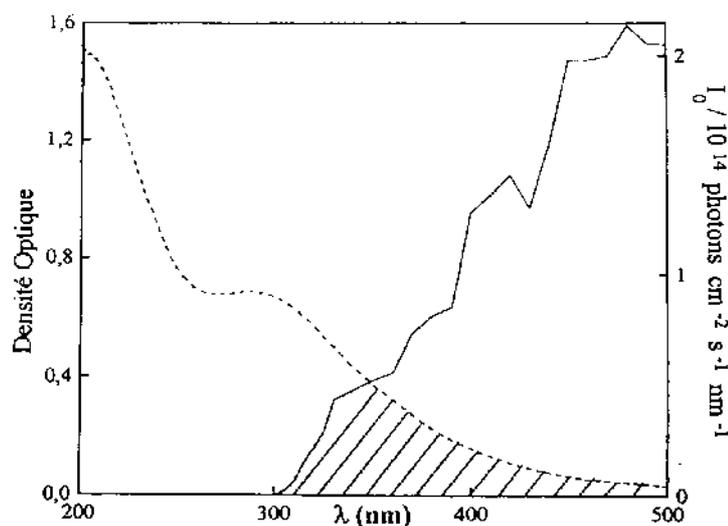


Figure I.9 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et émission solaire en Juin selon FRANK et al [35]
 ----- Solution de Fe(III) $3 \cdot 10^{-4}$ M ; ——— Emission solaire en Juin

Bibliographique

De nombreux groupes de recherches ont mis l'accent sur la dégradation photochimique de systèmes contenant des complexes aqueux de Fe(III). Ainsi la dégradation en solution aqueuse sous irradiation artificielle photoinduite par le fer ferrique de très nombreux polluants organiques a été étudiée. On peut citer le 2-chlorophénol (Kawaguchiet Inagaki, 1994)[36], 3-chlorophénol (Mazellier et bolte2000)[37], le 2,6-dimethylphenol (Mazellier et al 1997) [27], des herbicides de la famille des phénylurées le diuron (Mazellier et al 1997)[38], l'asulam (Castini et al 2002) [39], le monuron (Mestankova et al 2004) [40], des agents tensioactifs alkylphénols polyéthoxylé (Brand et al 1998)[41], des alkylbenzènesulfonates (Debbache et al, 2008)[42].

Si l'on regarde de près le mécanisme de dégradation, on peut dire que seule l'étape primaire est identique pour l'ensemble des composés ;étape correspondant à la formation du radical hydroxyle à partir du complexe de Fe(III).

Il est intéressant de mentionner que la formation des radicaux HO[•] dépend des espèces de Fe(III) présentes dans la solution. La cinétique de dégradation est du premier ordre quelque soit le pourcentage en Fe(OH)²⁺ dans la solution du Fe(III).

- **Réactivité des radicaux HO[•] :**

Le radical HO[•]est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (**Tableau I.5**). C'est pourquoi l'oxydation par HO[•] a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

Tableau I.5 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [43]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
HO[•]	2,8
O₃	2,07
H₂O₂	1,77
HO₂[•]	1,70
MnO₄⁻	1,67
Cl₂	1,36
O₂	1,23

Bibliographique

- **Mécanismes réactionnels et modes d'actions des radicaux hydroxyles**

Le radical hydroxyle HO[•] est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité ; ils peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

- **Par abstraction d'un atome d'hydrogène :**

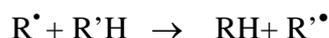


Les radicaux organiques R[•] formés lors de la réaction (1) sont instables et vont évoluer par différentes voies:

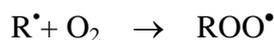
- des réactions de dimérisation en absence d'oxygène dissous :



- des réactions de propagation avec d'autres composés organiques :



- des réactions rapides avec l'oxygène dissous pour former des radicaux peroxy organiques [44]:



- **Par addition électrophile sur la double liaison :**

L'addition électrophile sur des doubles liaisons éthyléniques et aromatiques pour conduire, dans le cas des composés aromatique (ArX), à un radical hydroxycyclohexadiényle



- **Par transfert d'électrons :**



Les radicaux hydroxyle peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondant. Atkinson et al. [45] ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est

Bibliographique

proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl_4 et C_2Cl_6 ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

• **Constantes cinétiques de réactions entre les HO^\bullet et composés organiques :**

De nombreuses études réalisées ont permis la détermination des constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyle sur les composés organiques. Les constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyle sur ces composés organiques varient environ de 5×10^6 à $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [37-39]. Le **tableau I.6** reporte les valeurs de constante cinétique de quelques composés organiques, obtenues à température ambiante (20-25 °C).

Tableau I.6 : Constantes cinétiques de réactions des radicaux hydroxyle sur quelques composés organiques [46-48]

Composé	Constante cinétique $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Composé	Constante cinétique $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Acide formique	$1,3 \times 10^8$	Benzène	78×10^9
Acide acétique	$9,2 \text{ à } 23 \times 10^6$	Phénol	$6,6 \text{ à } 14 \times 10^9$
Méthanol	$9,7 \times 10^8$	Chlorobenzène	$4,5 \text{ à } 10 \times 10^9$
Chloroforme	$5 \text{ à } 14 \times 10^6$	Nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$
Dichlorométhane	$5,8 \times 10^7$	Benzaldéhyde	$4,4 \times 10^9$
Trichloréthylène	$4 \text{ à } 4,3 \times 10^9$	Acide benzoïque	$4,3 \times 10^9$

A travers les différentes classes de composés organiques étudiés, nous pouvons noter que le radical hydroxyle :

- réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques.
- réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (dérivés du phénol et de l'aniline) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants.
- présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.

I.2. LES OXYDES DE FER

Le fer en phase solide se trouve majoritairement dans la nature sous forme de Fe(III). Il est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes ou des oxydes de fer amorphes qui jouent un rôle important dans le cycle naturel du fer. Les oxydes de fer sont présents dans tous les domaines de l'environnement quotidien et scientifique par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques, leur usage dans les peintures, le traitement des fumées ou l'agriculture. Ils sont essentiels à notre vie par leurs propriétés catalytiques omniprésentes dans le milieu industriel.

I.2.1. Définition

De manière générale, un oxyde est un composé chimique composé d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif. Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est moléculaire (eau, dioxyde de carbone) ou cristallin avec une structure qui va d'une forte ionicité (Na_2O , CaO) à des solides semi-conducteurs (FeO).

I.2. 2. Importance et intérêt des oxydes de fer

Près de 80 % des éléments chimiques sont en effet des métaux et tous (sauf l'or) se combinent de façons variées à l'oxygène. L'oxygène et les métaux, réunis, constituent près de 75 % de la masse de la croûte terrestre où le fer représente 5.9 % [49].

Les oxydes de fer tiennent une place très particulière dans l'environnement par 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) [50].

Leurs propriétés physiques et chimiques se comprennent, (ou au moins se décrivent) grâce à un nombre restreint de concepts tels que leur réactivité et leur structure.

Ce sont des matériaux extrêmement importants pour de nombreuses industries, du fait de leur non-toxicité et leur bas coût de production : pigments inorganiques naturels (utilisés dès la préhistoire), minerais pour la sidérurgie, matériaux de base pour la constitution d'aimants permanents...

Les hydroxydes de fer font l'objet de recherches appliquées dans quatre grands secteurs compte tenu de leurs caractéristiques qui ont entre autre un fort pouvoir de coloration des matériaux ,de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments.

Bibliographique**I.2. 3. Origine**

Les oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes de fer naturel résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [51,52]. Les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [51].

I.2. 4. Classification

Constitués d'atomes de fer, d'oxygène et/ou de groupements hydroxyle OH, ils se différencient par leur composition, la valence des ions fer et par leur structure cristallographique. A ce jour, on connaît 13 sortes d'oxyhydroxydes de fer depuis des composés bien cristallisés jusqu'à des composés amorphes. Parmi ces oxydes, on peut donc citer : α -Fe₂O₃ (Hématite), γ -Fe₂O₃ (Maghémite), α -FeOOH (Goethite), β -FeOOH (Alsaganétie), γ -FeOOH (Lépidocrocite). Les 2 formes cristallines principales : la Goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃).

La Goethite (α -FeOOH) a déjà une très longue histoire d'application depuis qu'elle a été utilisée comme un pigment d'ocre jaune-sombre dans les peintures il y a plus de 30000 ans. La Goethite rencontrée dans presque tous les sols elle est marron-jaune et l'hématite rouge, qui colorent les sols des régions tropicales ou subtropicales, sont les phases les plus stables thermodynamiquement.

La lépidocrocite de couleur rouge foncé possède une structure feuilletée, vraisemblablement obtenue, par une transformation topotactique, à partir des feuillets de type brucite de l'hydroxyde de fer ferreux Fe(OH)₂, appelé white rust (WR).

La formation de ces oxydes et oxyhydroxydes de fer dépend donc de différents paramètres tels que le pH, le taux d'oxygène, l'humidité relative (RH) et aussi de la composition en électrolyte ou contaminants.

Bibliographique

Les relations d'équilibre entre les différents oxydes de fer peuvent être décrites par les diagrammes d'équilibre E-pH calculés à partir des enthalpies libres de formation des différentes espèces chimiques mises en jeu (**Figure I.10**).

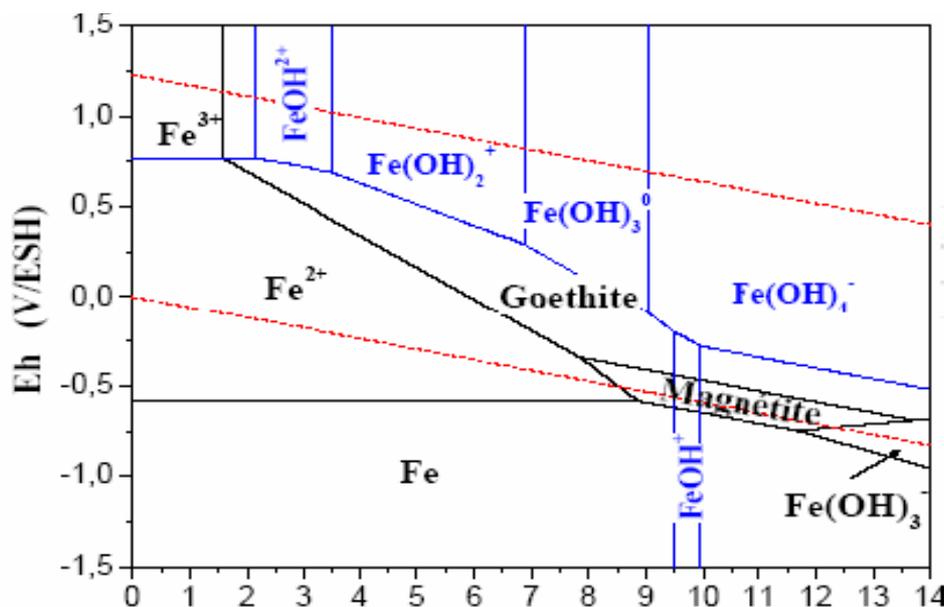


Figure I.10 : Diagrammes potentiel - pH pour les systèmes Fe-H₂O-O₂ avec Fe=10⁻⁵ mol.L⁻¹[53].
 pointillés rouges : domaine de stabilité thermodynamique de l'eau
 tracés noirs : domaine de stabilité des composés solides
 tracés bleus : domaine de prédominance des espèces dissoutes

I.2. 5. Synthèse des différents oxydes de fer

La **figure I.11** illustre les méthodes de synthèse et de transformation des oxyhydroxydes de fer entre eux montrant notamment la place de la Goethite et de l'hématite [51].

Bibliographique

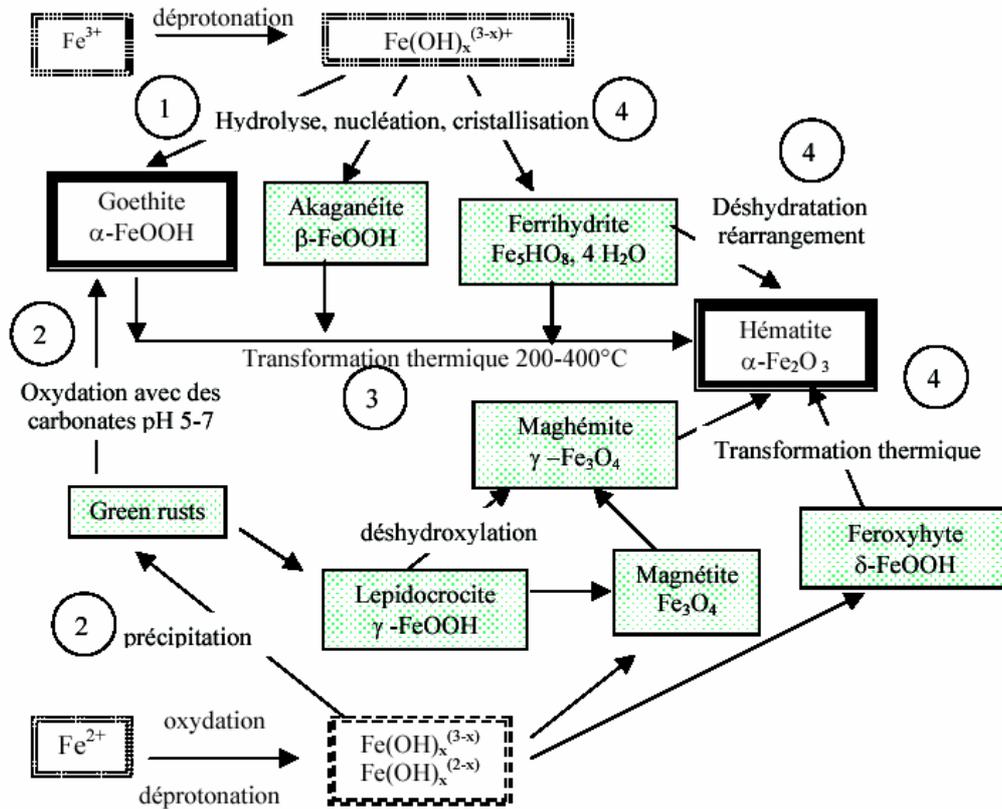


Figure I.11 : Schéma des différentes méthodes de synthèse et de transformation des oxydes. Les cadres en pointillés indiquent les espèces en solution aqueuse et les numéros font référence aux principales voies de synthèse de la goéthite et de l'hématite décrites dans le texte.

Plusieurs méthodes permettent de synthétiser la Goéthite [54]. Atkinson suggère une méthode par précipitation à partir d'une solution de $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ en présence de KOH ou NaOH, le mélange est porté à 70°C pendant 60 h [55]. Dans ce cas, la goéthite précipite directement en solution par un processus de nucléation et de croissance des cristaux (méthode notée 1 sur la **Figure I.11**). Une autre méthode consiste à oxyder en 48 h un mélange de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec NaHCO_3 à $\text{pH} \approx 7$. Ce type de synthèse est souvent responsable de la présence de carbonates sorbés en surface des cristaux formés (méthode notée 2 sur la **Figure I.11**).

L'hématite, quant à elle, peut être synthétisée de trois manières : la première méthode requiert la présence d'un oxy-hydroxyde précurseur, comme la Goéthite par exemple, qu'on va déshydrater thermiquement (méthode notée 3 sur la **Figure I.11**). La seconde méthode consiste à hydrolyser une solution acide de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{pH} 1\text{-}2$, porté

Bibliographique

à 100°C) et enfin la dernière méthode fait appel à une transformation thermique de la ferrihydrite en solution (déshydratation suivie d'un réarrangement de la structure) (méthode notée 4 sur **la figure I.11**).

I.2. 6. Dissolution des oxyhydroxydes de fer en solution

Les mécanismes et les cinétiques de dissolution des oxydes ont été largement étudiés notamment par Stumm, Weiland , Furrer , Stumm et Casey [56-59].

Selon Stumm, le facteur qui détermine la cinétique de dissolution pour la plupart des oxydes reste les processus mettant en jeu les espèces de surface (interactions avec les H⁺ les OH⁻ ainsi que les anions ou cations présents en solution) et non la diffusion ou les phénomènes de transport des espèces réactives (ou produits de dissolution) à travers la couche superficielle du solide [56].

En effet au cours d'une réaction de dissolution plusieurs étapes successives s'enchaînent :

- le transport des réactifs dissous vers la surface du solide,
- leur adsorption,
- le transfert des espèces réactives du réseau vers la surface,
- les réactions chimiques entre espèces réactives du solide et présentes initialement en solution,
- le détachement des espèces qui ont réagi, et leur transport vers la solution.

D'après la littérature, la solubilité de nombreux oxy-hydroxydes suit une loi linéaire ou bien parabolique en fonction du temps [54]. On remarque également qu'en général, les concentrations en produits dissous atteignent une valeur de saturation lorsque la dissolution s'accompagne d'une précipitation de phases secondaires.

I.2.7. La Goethite (α -FeOOH)

La Goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme un adsorbant modèle dans la science du sol et dans la science de l'environnement et la technologie. La précipitation de solutions de sels ferriques aboutit généralement à la formation d'un oxy-hydroxyde de formule α -FeO(OH) appelé Goethite .

La Goethite peut se former directement à partir de solutions de fer trivalent ou à partir de la white rust(WR),Fe(OH)₂, par oxydation du fer divalent. Néanmoins, une autre phase, γ -FeO(OH), appelée lépidocrocite, peut être obtenue à température ambiante, dans des conditions particulières de formation : oxydation rapide du fer divalent au sein d'un

Bibliographique

précurseur appelé green rust (GR), qui contient également du fer trivalent et des ions chlorure [60].

La Goethite a une dureté de 5,5 et une densité de 4,3. Elle cristallise dans le système orthorhombique en fines aiguilles et en agrégats de stalactites. Elle contient en général plus de 63% de fer. On trouve souvent jusqu'à 5% de manganèse dans ce minéral.

La Goethite prend naissance dans les endroits où des formations ferrugineuses sont exposées aux intempéries. Elle se forme aussi par précipitation et se dépose au fond des tourbières et des sources ; on la connaît sous le nom de minéral de fer des tourbières.

La Goethite résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation.

Aussi comme un système colloïdal elle a tout à fait une longue histoire, elle forme des cristallites de dimensions colloïdales, qui peuvent être stabilisées dans l'eau à pH au-dessous de 4.

I.2. 7.1. Morphologies

La Goethite rencontrée dans des sols apparaît sous la forme de particules aciculaires ou fibreuses alors que l'hématite apparaît sous forme de plaquettes hexagonales. La morphologie de la Goethite est fortement influencée par sa méthode de synthèse. Pour une forme de particule donnée, chaque poudre sera en fait unique si on tient compte de sa surface spécifique et de la proportion des différents sites. Si l'hématite se présente sous la forme de cristaux de taille et de morphologie très variables (leur taille peut dépasser dans certain cas de manière naturelle le centimètre), la Goethite, en revanche, conserve des cristaux de petites tailles (ne dépassant pas quelques μm) avec des formes toujours plus ou moins aciculaires.

Des études en microscopie à transmission haute résolution, en XRD et AFM [54] ont montré que la goethite était composée de plusieurs faces cristallographiques dont les plus importantes en proportion sont les faces latérales {110} et sommitales {021}. D'autres faces peuvent apparaître également en plus faible proportion : les faces latérales {100} ou bien {010} et {001} (Figure I.12) [51,61,62,63].

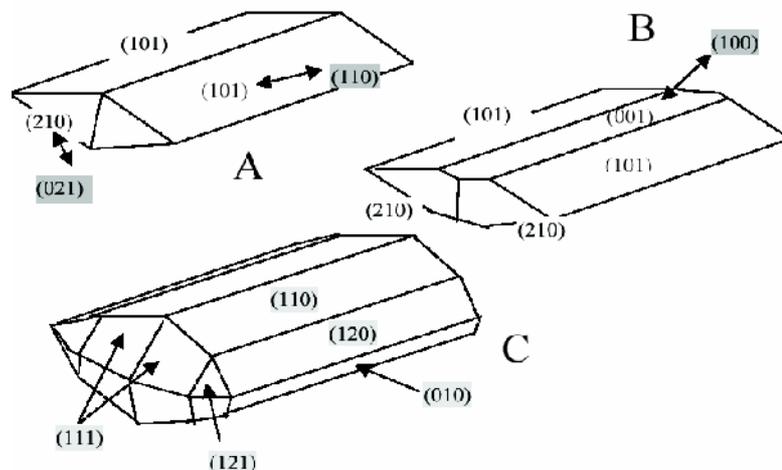
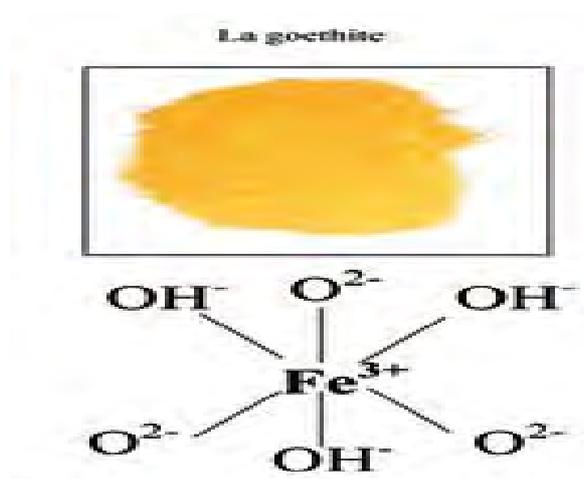


Figure I.12: Représentation des différentes morphologies rencontrées pour les particules de goéthite et répartition des faces cristallographiques qui composent les cristallites. Description des faces dans le système Pbnm (cab), les valeurs grisées correspondent au système (abc). A - d'après Venema (1996)[64], B -d'après Weidler (1996,1998)[65,66], C - d'après Manceau (1995, 2000)[67,68]

I.2.7.2. Structure

Il est connu que la goéthite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. Sa structure a été étudiée en 1968 par A. Szytula [69]. C'est un oxyde de fer hydraté de formule $\alpha\text{-FeOOH}$. L'ion Fe^{3+} est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent 3 ions O^{2-} et 3 ions OH^- appelés ligands.



Bibliographique

La Goethite cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ (n° 62). Les paramètres de la maille ont pour valeurs : $a = 9,95 \text{ \AA}$, $b = 3,01 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$.

La structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres $FeO_3(OH)_3$ formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction $[010]$ et où sont placés les atomes d'hydrogène (**Figure I.13**). Chaque octaèdre de fer est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvant dans un environnement tétraédrique OFe_3H ou OFe_3-H (liaison H forte). Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact HC (ABA).

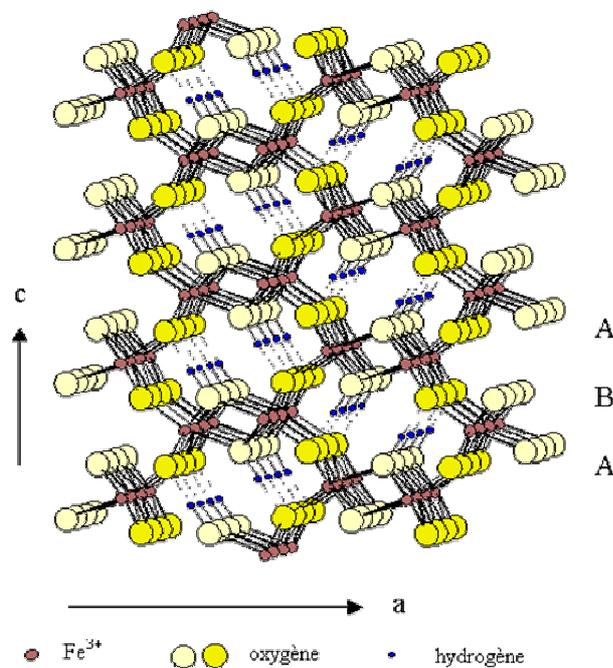


Figure I.13 : Structure de la Goethite α -FeO(OH)

I.2.7.3. Stabilité de la Goethite

D'après Junta-Rosso et al, la Goethite et l'hématite sont stables à température ambiante [70]. Cependant à haute température la Goethite est moins stable. En effet, une transformation de la Goethite en hématite s'opère entre 150 et 325°C [54].

Yapp et Schwertmann[71,72] concluent qu'en dessous de 100°C et à 1 atm de pression, l'hématite ne se transforme pas en Goethite en présence d'eau ou d'air à moins qu'il ne se produise une dissolution initiale de l'hématite et ensuite une réprécipitation [73]. D'autres auteurs suggèrent par contre que l'hématite peut réagir en solution pour donner de la

Bibliographique

Goethite[74-76].

I.2.7.4. Caractéristiques physico-chimiques

➤ Spectre de la lumière absorbée caractérisant la Goethite

Plus la liaison entre l'ion Fe^{3+} et les ligands est ionique, (plus le ligand est électronégatif) plus l'énergie correspondant au transfert de charge est importante et donc plus la bande d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde. Le front d'absorption de la goethite se situe ainsi à une longueur d'onde plus petite que pour l'hématite : la Goethite apparaît jaune et l'hématite rouge (**Figure I.14**).

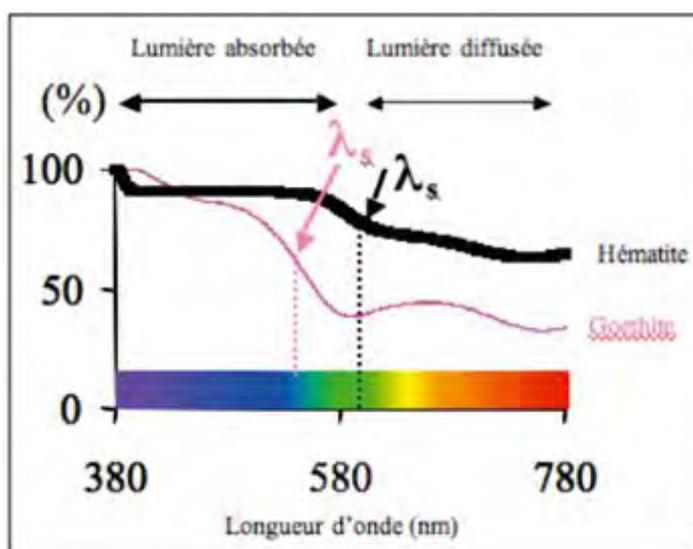


Figure I.14 : Spectre de la lumière absorbée par la Goethite et hématite

➤ Solubilité de la Goethite dans l'eau pure

Dans l'eau pure à pH voisin de 8, la solubilité de la Goethite est la plus basse (10^{-12} mol.L⁻¹). Dans les sols mesurés sur site où la valeur du pH est comprise entre 6 et 9 elle est très faible puisqu'elle varie entre 10^{-12} et 10^{-11} mol.L⁻¹ [80]

Lorsque l'on ajoute des complexants dans l'eau pure, la solubilité de la Goethite varie peu pour un ajout de carbonate, de chlorure, de sulfate et de nitrate. Seuls les phosphates augmentent la solubilité de la Goethite, à des pH acides [81].

➤ Solubilité de la Goethite en présence de complexant naturels en fonction du potentiel

Bibliographique**redox**

Une grande différence de solubilité de la Goethite dans l'eau pure pour les potentiels réducteurs, dans la gamme de pH comprise entre 6 et 9. En effet, pour un potentiel de -300 mV, à pH 8, cette solubilité atteint 10^{-6} mol.L⁻¹. L'ajout de complexant dans l'eau pure en fixant le potentiel à 100 mV, modifie peu la solubilité de la Goethite [80].

La Constante de solubilité de la Goethite d'après Neff D el al [23]

	Phase minérale	formule	équilibre	Log Ks
Fe (III)	Goethite	α -FeOOH	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \alpha\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+$	0,2698

➤ **pH et charge de surface de la Goethite**

La charge de surface de la Goethite a déjà été mesurée par titrage acido-basique [77,78], la charge des groupes de surface dépend à la fois du pH et de la force ionique.

A pH faible, des groupes hydroxo $-\text{OH}$ adsorbent des protons pour former des groupes aquo $-\text{OH}_2^+$.

A pH élevé, d'autres groupes hydroxo perdent un proton pour former des groupes oxo $-\text{O}^-$.

Les particules sont chargées positivement à bas pH et négativement à fort pH. La charge globale des particules s'annule pour un pH appelé le point isoélectrique. L'équilibre de surface de la Goethite peut être écrit par les (1) et (2).

Dans la solution acide, le pH est plus bas que Pzc (Pzc = 6.4)



= : représente les espèces en fer attachées à la surface du catalyseur

La charge de surface varie aussi avec la force ionique. En effet à pH donné, la valeur absolue de la charge de surface augmente avec la force ionique. C'est seulement au point isoélectrique que la charge ne dépend pas de la force ionique.

La grande variation du pH pourrait affecter la charge de Goethite. Il a été constaté par contre

Bibliographique

que les faibles variations de ce paramètre (entre 5.8 et 6.0) ne changeraient pas de façon significative la charge positive de surface [79].

➤ **Acido-basicité de la surface de la goethite**

Une propriété importante caractérisant les oxydes est leur comportement vis-à-vis de l'eau. Beaucoup réagissent avec l'eau pour donner des acides d'autant plus forts que l'élément associé à l'oxygène est électronégatif ou fortement oxydé.

Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité [81]. Par définition, le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique s'annule [82,83].

$$\text{pH} = \text{PZC} \gggg \text{Q}_H = 0$$

En d'autre terme, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface).

La charge Q_H peut être positive ($\text{pH} > \text{PZC}$), négative ($\text{pH} < \text{PZC}$) ou nulle lorsque $\text{pH} = \text{PZC}$.

Toutefois, si le PZC est très élevé ou très faible (le matériau très basique ou très acide), la charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

D'après **tableau I.7**, une grande diversité des valeurs de point de charge zéro de la goethite est observée. Elle s'étale de 6,7 à 9,3.

Tableau I.7 : PZC classés par valeurs décroissantes [54].

Bibliographique

Auteurs	Méthode de synthèse, traitement préliminaire méthode de titrage de la goethite	PZC (pK ⁻ - pK ⁺)	
Villalobos (2000)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1)*, 70 m ² /g, ss CO ₂	9,2 (3)	NaCl
	Méthode titrage identique à celle que nous avons employée (titrage aller retour après 18h à pH 4,5)	9,0 (3)	NaNO ₃
Lumsdon et Evans (1994)	<u>Goethite</u> : sans CO ₂	9,1 (3)	NaCl
Van Geen et al. (1994)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), dialyse, 45 m ² /g, titrage sans CO ₂ DLM Ns = 2,3 sites /nm ²	8,9 (1)	NaClO ₄ (7,9 - 10)
Zeltner et Anderson (1988)	Goethite meth. (1), 80 m ² /g non décarbonatée	8,1± 0,1	NaClO ₄
	<u>Goethite</u> : sans carbonate (purge sur azote de 9 semaines)	9 ± 0,3	NaClO ₄
Filius et al. (1997)	<u>Goethite</u> :	9,2 - 9,3	NaNO ₃
Boily (2001)	<u>Goethite</u> : sans CO ₂ (purge sous azote) pendant 2 mois	9,3 (3) - 9,7 (2)	
	<u>Goethite</u> : meth (1)*, 23-37 m ² /g, lavage modèle MUSIC	9,4 (2)	NaNO ₃
Weerasooriya (2000)	<u>Goethite</u> : meth (3)*, 85 m ² /g, lavage modèle MUSIC	9,4 (2)	NaNO ₃
d'après Hiemstra (1996)	<u>Goethite</u> : méth. (4), 95 m ² /g, modèle TLM C1 = 1,02 F / m ² C2 = 5 F / m ² Ns = 6,14 sites / nm ²	9,5 (1)	
Evans (1979)	<u>Goethite</u> non décarbonatée	8,6 (3)	
Lovgren (1990)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), 40 m ² /g	8,49 (1)	(7,47-9,51)
Palmqvist (1999)	modèle CCM C = 1,28 F / m ² Ns = 1,7 sites / nm ²		
Hsi et al. (1985)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), 45 m ² /g NaNO ₃ , modèle 18 sites / nm ² C1= 1,4 F / m ² C2= 0,2 F / m ²	8,9 (2) - 8,5 ± 0,5 (3)	(4,5-12)
Hayes (1991)	<u>Goethite</u>	8,6	
Davis and Leckie (1978)	<u>Goethite</u> : 182 m ² /g, utilisation d'électrodes séparées	8 (3)	NaNO ₃
Atkinson (1969)	<u>Goethite</u> : 14-77 m ² /g différentes méthode de synthèse	7,8 - 8,9	
Bonissel-Gissingner (1999) et Muller et Sigg (1991)	<u>Goethite</u> : Bayferrox (910) de chez Bayer (15 m ² /g), carbonate avant lavage : 1% (XPS), lavage eau UHQ + dessiccateur, modèle CCM: C = 2,9± 0,1 F / m ²	7,85	KNO ₃ (6,7/ 9)
Atkinson et al. (1967)	<u>Goethite</u> : 70m ² /g, synthèse par précipitation (contamination par Si ?) puis dialyse	7,55 (1)	
Yates (1975)	<u>Goethite</u> : 48 m ² /g - modélisation Ns = 18,8 sites/nm ² C1 = 1F / m ² C2 = 0,2F / m ²	7,5 (1)	KNO ₃ (4,2-10,8)
Balistreri (1981)	<u>Goethite</u> : méth. (1)*, 52m ² /g, modèle Ns = 2,5 sites / nm ² (titrée à pH 11 dans NaCl 1M) C1= 1,4 F / m ²	7,5 (3) (5,57 / 9,52)	NaCl et KCl I = 0,1M
Davis and Kent (1990)	<u>Goethite</u>	7,3	
Masset (2000)	<u>Goethite</u> BASF: 25 m ² /g modèle DLM	7,2	(7,1 / 8)

Bibliographique

*Meth. (1) méthode de Atkinson et al. (1967), Meth. (2) méthode de Matijevic et al. (1978), Meth.(3) qui consiste à ajouter en mélangeant un total de 2,4 L de KOH (2,5 M) à 10 L de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,5 M) à une vitesse de 10 mL / min à température ambiante. Evolution ensuite du précipité pendant 100 h à 60°C, Méth. (4) méthode proposée par Hiemstra (1989)

** les valeurs de PZC trouvées par modélisation sont suivies de (1), les valeurs de PZC (PIE) trouvées par des mesures électrocinétiques sont suivies de (2), et les valeurs de PZC (= PZSE) obtenues à partir de la lecture graphique de l'intersection des courbes de charge pour différentes forces ioniques sont suivies de (3). Les valeurs ($\text{pK}^+ - \text{pK}^-$) correspondent aux valeurs de pK obtenues par modélisation.

I.2.8. Adsorption

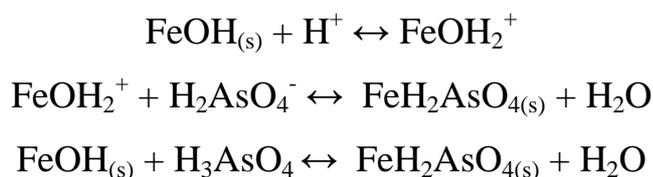
Dans la littérature de nombreuses études de l'adsorption sur la goethite ont été rapportées. Eric et al [84] ont étudié l'adsorption du phénol à température, pH et force ionique constants. Il a pu montrer une adsorption non significative dans ces conditions. Il convient de mentionner que pour un pH de solution au-dessous du pKa ($\text{pKa} = 10.0$ [85], 9.89 [86]), le phénol est resté non chargé pendant l'expérience.

R. Rahnemaie et al ont étudié l'adsorption du carbonate sur la goethite en présence des phosphates. Le mécanisme d'adsorption du carbonate sur la goethite a été étudié par spectroscopie infrarouge [87,88]. Ces auteurs ont montré que les carbonates peuvent avoir une influence sur l'adsorption d'un certain nombre d'ions et que ces ions carbonate se lient beaucoup plus faiblement que les phosphates à la surface goethite [89]. Ming-Chun Lu a montré que la quantité du 2-chlorophenol adsorbée sur la surface de la goethite est faible elle est moins de 8 % [90]. J.J. Wu et al ont montré que la quantité adsorbée de dimethyl sulphoxyde (DMSO) est en dessous de la limite de détection de la technique analytique utilisée [91]. Cependant Bandara et al [92] ont observé que l'adsorption du colorant (Orange II) sur la surface de la Goethite est presque saturée en 30 minutes. La présence du groupe sulfonique dans la formule du colorant pourrait être à l'origine de ce résultat.

De faibles propriétés d'adsorption sur la Goethite ont été également annoncées pour les oxalates et les citrates [93,94]. L'étude de l'élimination de l'Arsenic par adsorption sur les oxydes de fer semble donner les résultats les plus encourageants [95]. Les résultats de Raven et al [96] montrent qu'à la fois As(V) et As(III) ont de fortes affinités pour les oxyhydroxydes de fer. L'As(III) est retenu en plus grande quantité qu'As(V) à $\text{pH} > 7,5$ au sein de la

Bibliographique

solution. L'adsorption spécifique d' AsO_4^{3-} sur la Goethite consiste en un échange de ligand avec les groupements hydroxyle de surface selon [97] :

**I.2. 9. Réactivités des oxyhydroxydes de fer**

Les hydroxydes de Fe (III) sont parmi les composantes le plus chimiquement réactives dans les systèmes aquatiques. Il a été également mentionné que ces espèces sont parmi les composants de la matière en suspension les plus chimiquement réactifs spécialement dans l'eau atmosphérique [98]. Ils peuvent présenter de ce fait différentes réactivités thermiques ou photochimiques. **La figure I.15** schématise les transformations les plus importantes du fer en solution. Ce qui montre la complexité de cet élément en chimie aqueuse.

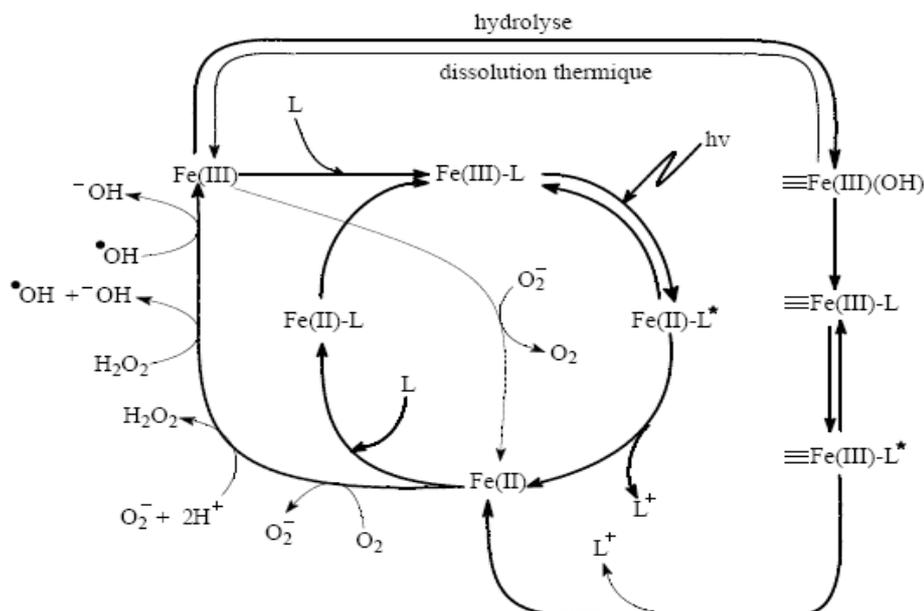


Figure I.15 : Schéma des différentes transformations de Fe(III) et Fe(II) qui peuvent se produire en solution aqueuse : Fe(II)-L et Fe(III)-L représentent le fer Ferrique et ferreux complexés par un ligand L, ≡Fe(III)(OH) et ≡Fe(III)-L représentent les espèces attachées à la surface d'oxyhydroxydes de fer et Fe(II) et Fe(III) représentent les ions ferreux et ferrique aqueux

Bibliographique

- **Réactivités photochimiques des oxyhydroxydes de fer**

Lors de l'irradiation de suspension d'oxyhydroxydes de Fe(III) en présence de molécules organiques, la dégradation de ces dernières a été observée [99]. Ainsi Cunningham et al [98] ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle lors de l'irradiation d'une suspension de Goethite (α -FeOOH). Faust et Hoffmann [100] ont expliqué l'activité photochimique via un mécanisme LMCT entre le polluant adsorbé à la surface de l'oxyde Fe_2O_3 et le Fe(III) de ce même oxyde.

Les oxyhydroxyde de Fe (III) absorbent la lumière jusqu'à 600 nm. La plupart d'entre eux ont des propriétés de semi-conducteur et peuvent ensuite se comporter comme les photocatalyseurs avec recombinaison très efficaces de trous positifs - électrons [101].

Mazelier et al ont montré lors de l'irradiation de suspension aqueuse Goethite – DMP à 365 nm, que la dégradation du polluant phénolique est observée dans ce système avec la formation de différents photoproduits [37]. Sous l'effet de la lumière, les espèces radicalaires formées $\text{O}_2^{\cdot-}$ ou HO^{\cdot} en solution aqueuse provoquent la transformation de polluants organiques (Figure I.16).

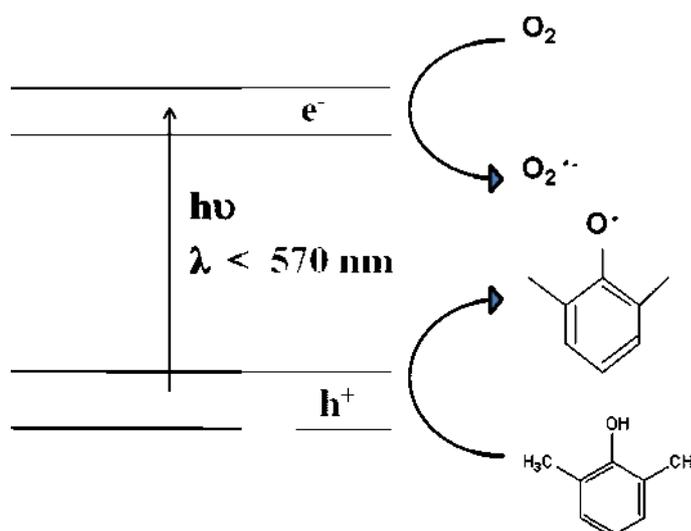


Figure I.16 : Schéma de dégradation à la surface de la goethite [37].

L'effet photoinducteur des oxydes de Fe(III) est loin d'être aussi efficace en termes de dégradation des molécules organiques que celui observé avec TiO_2 ou ZnO . L'écart d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est pourtant du même ordre (2,2 à 3eV) pour les oxyhydroxydes cristallins [101].

Bibliographique

Très peu de travaux sur la dégradation de polluants organiques ont été publiés où aucune adsorption spécifique sur l'oxyhydroxyde n'est décelée et aucune formation de complexe de surface n'est détectée. Pelizzetti et al [102] ont observé la transformation d'atrazine photoinduite par Fe_2O_3 en milieu acide mais aucun mécanisme pour cette réaction n'est donné. Chartterjee et al ont attribué la dégradation de phénol par la suspension colloïdale Fe_2O_3 par la formation de radicaux hydroxyles. Cependant aucune mise en évidence n'a été établie pour la première étape du mécanisme de dégradation de polluant organique [99].

Il est intéressant de noter que la nature de la molécule organique à dégrader par l'oxyhydroxyde de Fe(III), comme dans le cas des sels de Fe(III), joue un rôle important sur le mécanisme mis en jeu :

- Si la molécule est peu ou pas du tout complexante du Fe(III) (c'est-à-dire qu'elle ne s'adsorbera pas à la surface de l'oxyde), un effet photocatalytique est envisagé.
- Si la molécule est complexante du Fe(III) alors différents types de dissolution de l'oxyhydroxyde de Fe(III) thermiques ou bien photochimiques, peuvent avoir lieu [103]:

a. Dissolution non réductrice induite par un complexant

Le complexant va former un complexe de surface en s'adsorbant sur un atome de Fe (III). Ce complexe va soit faciliter la dissolution (cas des dicarboxylate), soit l'inhiber (cas des ions chrome(III) [104]).

b. Dissolution réductrice induite par un complexant

Il va y avoir changement d'état d'oxydation de Fe(III). Dans ce cas, la dissolution de l'oxyhydroxyde est alors beaucoup plus rapide. En effet, elle dépend de la quantité de réducteur (comme l'ascorbate) qui sera adsorbé à la surface de l'oxyde [105].

c. Dissolution réductrice induite par la lumière

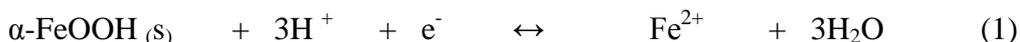
En présence de molécules pouvant former des complexes à la surface, la lumière peut fournir l'énergie nécessaire par passage d'un électron de la molécule vers le métal. A titre d'exemple, citons le système hématite –oxalate étudié par Sieffert [103]. La lumière accélère la dissolution de l'oxyhydroxydes de Fe(III).

Bibliographique

• **Réactivité de la Goethite en présence de peroxyde d'hydrogène**

La Goethite (α -FeOOH) avec le peroxyde d'hydrogène ont été utilisés comme un oxydant efficace pour les substances organiques en raison de la catalyse sur la surface de la goethite et la génération d'ion ferreux [106,107].

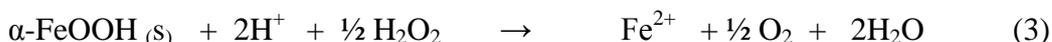
Les ions ferreux produits de la dissolution réductrice de goethite sont montrées ci-dessous [108].



L'eau oxygénée produit des électrons



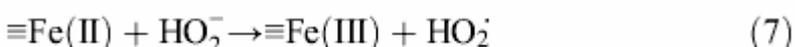
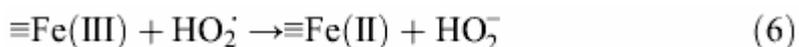
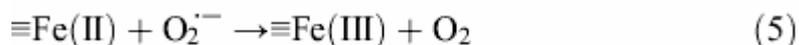
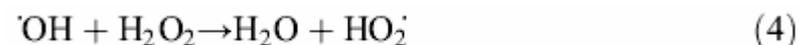
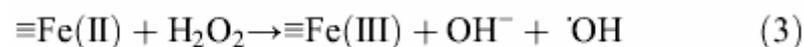
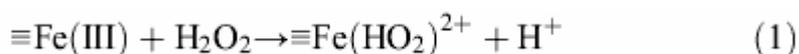
La combinaison des équations (1) et (2) donne l'équation suivante :



La présence des ions ferreux dans une solution contenant le peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyle selon la réaction Fenton :



D'autres part, certains auteurs ont proposé un autre mécanisme d'interaction entre la Goethite et le peroxyde d'hydrogène ayant lieu à la surface de l'oxyde de Fe(III) [109]. Cette réaction se déroule dans la séquence :



Bibliographique

Lin et Gurol [110] ont constaté que le chlorure de n-butyle a été oxydé par les radicaux hydroxyles produits par l'action d'eau oxygénée avec les particules de Goethite. Lu [106] a aussi indiqué que 2-chlorophenol peut être décomposé avec H₂O₂ catalysé par la Goethite.

Ming-Jer Liou et al ont étudié la dégradation catalytique d'explosifs aromatiques nitrés (l'acide picrique et picrate d'ammonium) en utilisant le processus de α-FeOOH/H₂O₂ [111].

Les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation de la réaction fenton [112-121]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle. Ce procédé est appelé le Photofenton :

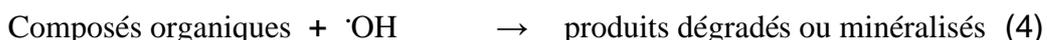
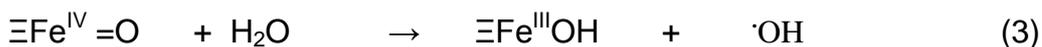
Les ions ferriques formés dans l'étape antérieure de décomposition de H₂O₂ par les ions ferreux (réaction de fenton) et leurs complexes absorbent en effet dans l'UV et une partie du visible. En conséquence, l'irradiation dans ces domaines de longueurs d'ondes contribue à l'accélération de la décomposition du substrat.

Photoréduction de Fe(III) :



En plus de la production des radicaux HO[•], la photoréduction des ions ferriques s'accompagne de la régénération des ions ferreux. Ces derniers vont induire la décomposition de nouvelles molécules de H₂O₂, en initiant ainsi une nouvelle réaction de Fenton, et assurant par là même le développement d'un cycle catalytique dans lequel la production de radicaux HO[•] est renforcée.

De la même manière en phase hétérogène, un mécanisme de réaction (réactions de (1) à (4)) a été proposé pour le système α-FeOOH/H₂O₂ à pH neutre [122].



Bibliographique

$\exists \text{Fe}^{\text{III}}$ représente le fer de la Goethite

Ju He et al ont étudié la photodégradation de différents composés organiques aromatiques simples à une concentration initiale de 0.2 mM avec de différentes sortes de groupes fonctionnels, comme l'attraction électrostatique entre la surface de la Goethite ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 8,0$) et le complexe organique est très faible à pH neutre [122], l'attachement des composés organiques à la Goethite peut être décrit par un modèle de complexation à la surface (Vasudevan et stone 1996), les différentes structures des complexes de dérivés aromatiques formés sur la surface de la Goethite sont montrées sur la figure I.17. [123]

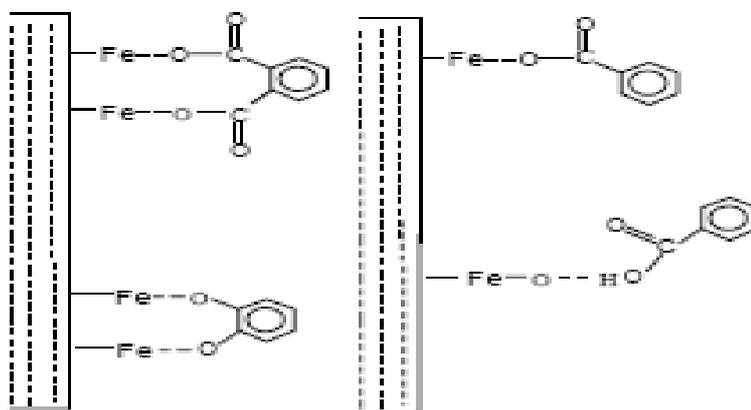


Figure I.17: Structures possibles des complexes de surface des acides organiques et catéchols adsorbés sur la Goethite

L'ordre des taux de réaction de substances organiques est le suivant : l'acide salicylique \approx acide m-hydroxylbenzoïque > acide p- hydroxylbenzoïque \approx acide benzoïque > acide p-biphthalique > phénol > acide benzenesulfonique.

Cet ordre est tout à fait en accord avec leur capacité de sorption à la surface de goethite [122].

- **Réactivité de la Goethite en présence d'acide oxalique**

La dissolution de la Goethite peut se faire selon différentes voies soit par attaque protonique soit par introduction d'un complexant. L'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) est utilisé pour améliorer la dissolution d'oxyde de Fer. Il opère comme un donateur protonique et un ligand en même temps. Certaines études ont montré des taux de dissolution très rapides et efficaces pour la ferrihydrite, la lepidocrocite et la Goethite en utilisant de l'acide oxalique 0,1M (Figure I.18).

Bibliographique

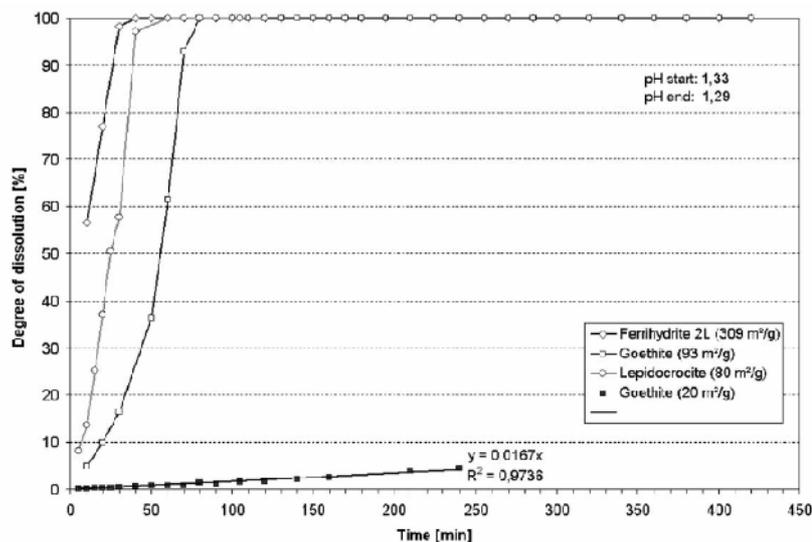
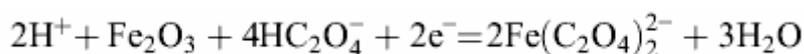


Figure I.18 : Dissolution de la Ferrihydrite , Lépidocrocite, Goethite (surface spécifique = 90 m²/g) et la Goethite (surface spécifique = 20 m²/g) par l'acide oxalique 0,1 M

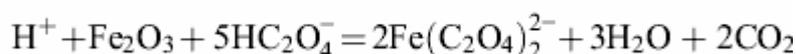
La dissolution de l'oxyde de fer est supposée avoir lieu via un procédé de photoréduction électrochimique, comportant un mécanisme compliqué de transfert de charge entre les espèces d'oxalate prédominantes, à savoir l'oxalate ferrique, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, l'oxalate ferreux, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ agissant aussi comme un auto-catalyseur, et le ligand oxalate sur la surface d'oxyde de fer [124, 125] :



Réduction de l'hématite formant Fe (II) oxalate



La réaction de dissolution est donc:



En absence de lumière la réaction se déroule lentement, ce qui complique la réaction ultérieure.

A travers l'étude de l'aspect thermodynamique du processus de dissolution réalisée par Atkinson et al, il ressort que la dissolution de l'oxyde de fer semble être régie par de nombreuses étapes de réaction. Ces auteurs ont montré que dans la gamme de pH 2,5-3,0 la réaction s'est bien déroulée. Cependant à l'extérieur de cet intervalle, le taux de réaction a

Bibliographique

sensiblement diminué. La répartition des trois espèces d'acide oxalique (à savoir $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$ et $C_2O_4^{2-}$), comme illustré dans la **figure I.19**, met en lumière la raison pour laquelle la vitesse de réaction est la plus élevée avec $HC_2O_4^-$ montrée comme espèce prédominante dans la gamme de pH 2,5-3,0.

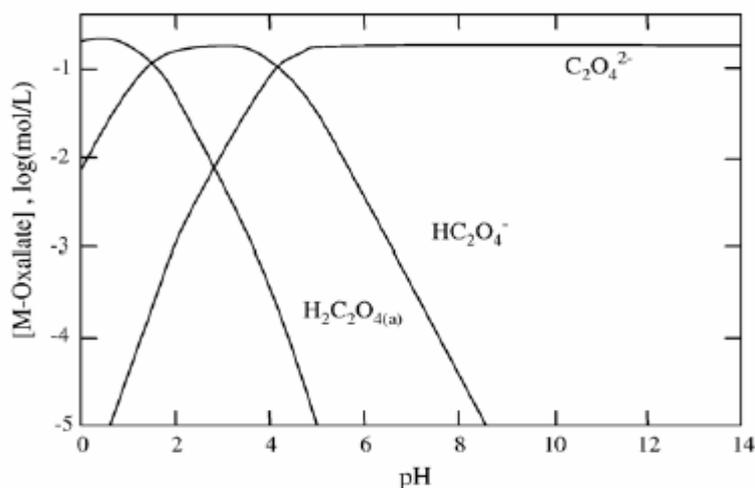


Figure I.19 : Spéciation des différentes espèces d'oxalate à 0,2 mol.L⁻¹ d'acide oxalique

Dans les systèmes contenant initialement un hydroxyde Fe (III) tel que la Goethite, la première étape essentielle consiste en l'adsorption spécifiques de l'acide oxalique sur la surface de l'hydroxyde de Fe (III). Sous irradiation, la photolyse des complexes de Fe (III) à la surface est suivie par la dissociation du radical oxalate $C_2O_4^{•-}$, de la surface et le détachement du fer réduit du réseau cristallin pour enfin transférer en solution. Le radical oxalate réagit avec l'oxygène moléculaire cédant $O_2^{•-}$ ($O_2^{•-}$ est en équilibre avec $HO_2^•$) comme le montre la séquence II des réactions dans la **figure I.20**.

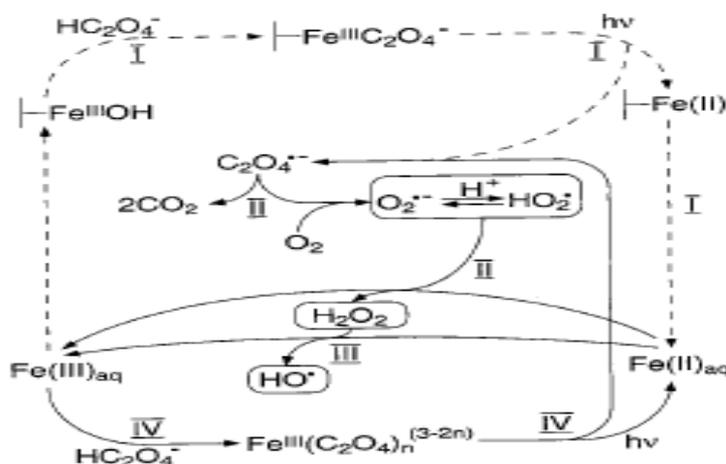


Figure I.20 : Réactions en phase hétérogènes dans le cycle du fer en présence de lumière

I. 3. LES MOLECULES ORGANIQUES ETUDIEES

I.3.1. Notion sur les molécules organiques étudiées

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées diversement substituées et de ses homologues supérieurs (methylphénols(crésols), diméthylphénols(xylénols), nitrophénols, chlorophénols, etc.).

Les phénols sont des substances organiques très répandues dans notre environnement et présentent une toxicité élevée pour de nombreuses espèces. Les principales sources d'émission de phénol et de crésols dans la troposphère sont les rejets automobiles, la combustion du bois et les rejets industriels. Mais ils sont aussi trouvés dans l'atmosphère de manière plus discrète par la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants, les insecticides ou fongicides. Les phénols et crésols sont aussi formés dans l'atmosphère par des réactions photochimiques d'alkylbenzène en phase gazeuse [129-136].

Les dérivés phénoliques sont probablement les composés organiques le plus souvent associés à des problèmes de goût et d'odeur de l'eau. On peut les détecter à des concentrations aussi faibles que $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$.

I.3.2. Nuisances des dérivés phénoliques et méthodes d'élimination

➤ Phénol

Le phénol est une substance utilisée dans la fabrication de plusieurs produits tels que résines synthétiques, colorants, produits pharmaceutiques, pesticides, matières tannantes, parfums, lubrifiants et solvants. Elle se trouve de ce fait dans différents résidus industriels.

Les solutions de phénol ainsi que leurs vapeurs sont toxiques. En effet, ils pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort.

La photocatalyse semble être une méthode prometteuse pour la dépollution des eaux résiduaires contenant ce genre de polluants. Récemment la transformation des chlorophénols [137] et du phénol [138] a été étudiée en présence d'oxyde de zinc et d'oxyde

Bibliographique

de titane [139,140]. Sclafani et al [141] ont étudié l'influence des méthodes de préparation du TiO_2 sur la photodégradation du phénol. Ils ont observé que le bioxyde de titane de type rutile est photoactif sous certaines conditions de préparation et photoinactif sous d'autres. Augugliaro et al ont suivi la dégradation photocatalytique du phénol en présence de TiO_2 . Ils ont pu identifier l'hydroquinone et le pyrocatechol comme produits intermédiaires majoritaires [142].

➤ **m-méthylphénol (crésol)**

Les crésols ont une odeur caractéristique à celle d'autres phénols simples, ils sont employés comme dissolvant, désinfectants et bactéricides des bois [143,144]. Des solutions de crésol sont employées comme décapants et désinfectants de ménage, connus sous le nom commercial **Lysol**. Dans le passé, des solutions de crésol ont été employées comme antiseptiques dans la chirurgie, mais elles ont été en grande partie remplacées par des composés moins toxiques.

Dans le compartiment aquatique, à fortes doses, les crésols provoquent la mort chez les poissons. Quand les crésols sont respirés, ingérés, ou appliqués à la peau à un niveau élevé, ils peuvent être très nocifs. Les concentrations élevées de crésols peut brûler la peau et endommager les reins, le foie, le sang, le cerveau et les poumons.

L'oxydation de l'ortho, méta et para crésols photoinduite par ZnO et TiO_2 a été mise en évidence dans une étude réalisée par Malouki et al [145]. Une comparaison entre la photoréactivité de ces deux semi conducteurs a été réalisée. Pour les trois crésols, la transformation est plus rapide en présence de ZnO qu'en présence de TiO_2 et une grande différence de réactivité des deux semi-conducteurs est observée dans le cas du méta crésol.

Terzian et al. ont étudié l'oxydation photocatalytique des crésols en présence de TiO_2 [146].

➤ **Diméthylphénol**

Le 2,6-diméthylphénol fait partie de la famille des xylénols (diméthylphénols, ou methylcresol). Ce produit entre dans la composition des insecticides utilisés dans l'industrie de préservation du bois et se trouve de ce fait en quantité non négligeable dans l'environnement.

La dégradation photocatalytique des xylénols (diméthylphénols) a été étudiée par Terzian et al. [147]. La disparition des différents isomères de position du diméthylphénol (2,3-DMP ; 2,4-DMP ; 2,5-DMP ; 2,6-DMP ; 3,4-DMP ; 3,5-DMP) en présence de TiO_2 est obtenue en

Bibliographique

moins d'une heure à pH=3. Par ailleurs il a été montré qu'en présence d'un excès d'oxygène, la dégradation du 3,4-DMP est plus rapide et la minéralisation totale en CO₂ et H₂O est observée au bout d'une heure d'irradiation.

En 1996, J-P Aguer et al [148] ont suivi la dégradation photoinduite par l'acide humique de plusieurs substrats : 2,4,6-triméthylphénol (TMP), 2,6-diméthylphénol, 4-méthoxyphénol et pyrocatechol. L'irradiation à 365nm a mis en évidence la formation de plusieurs espèces oxydantes moins réactives puisqu'elles réagissent seulement avec le TMP. Ils ont suggéré que la formation de ces intermédiaires était reliée aux cations métalliques contenus dans l'acide humique sous forme de complexes très stables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Pehkonen S.O., Erel Y. et Hoffmann M.R., *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 1731.
- [2] Georges Pédro, de l'Académie des sciences, Secrétaire perpétuel de l'Académie d'agriculture de France et Jean-Claude Mounolou, de l'Académie d'agriculture de France mercredi 8 décembre **2004**.
- [3] Bell, A.V. Base metal mine waste management in Canada. Dans : *Minerals and the environment*. Institute of Mining and Metallurgy, Londres, R.-U. **1975**.
- [4] James, S.C. Metals in municipal landfill leachate and their health effects. *Am. J. Public Health*, **1977**, 67: 429.
- [5] Oliver, B.G. et Cosgrove, E.G. Metal concentrations in the sewage, effluents and sludges of some southern Ontario wastewater treatment plants. *Environ. Lett.*, **1975**, 9 : 75.
- [6] Conseil de la qualité de l'eau des Grands Lacs. Fourth annual report, p. 45 ,1976. (Appendix). Air Quality Assessment Unit, Etobicoke **1987**.
- [7] Hem, J.D. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **1972**, 140 : 17.
- [8] Balzani V. et Carassiti V., *Photochemistry of coordination compounds*, Academic New-York, **1970**, ch X, 172.
- [9] Desai A.G. et Milburn R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 1958.
- [10] Milburn R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 54.
- [11] Langford C.H. et Carey J.H., *Can. J. Chem.*, **1975**, 53, 2430.
- [12] Buerge I.J. et Hug S. J., *Environ. Sci. Technol.*, **1984**, 18, 450 et 617.
- [13] Behra P. et Sigg L., *Nature*, **1990**. 344, 419.
- [14] Sulzberger B., Laubscher H., Karametaxas G., In: *Aquatic and surface Photochemistry ed.*: Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publisher, **1994**, 53.
- [15] Flynn C.M.Jr., *Chem. Rev.* **1984** .54, 31.
- [16] Sommer B.A. et Margerum D.W., *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2517.
- [17] Faust B.C. et Hoigné J., *Atmospheric Environment*, **1990**, 24A, 79-89.
- [18] Knight R.J. et Sylva R.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, 37, 779.
- [19] Sylva R.N., *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **1972**, 22, 115.
- [20] Milburn R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 79, 537.

- [21] Benkelberg H.J. et Warneck P., J. Phys. Chem.,**1995**, 99, 5214.
- [22] Escot M.T., Thèse de doctorat en Pharmacie, **1973**.
- [23] Neff D.,Descostes M.,Dillmann P., Mécanismes de corrosion à long terme des aciers non alliés – Apport des calculs de solubilité des produits de corrosion du fer à l'études des analogues archéologiques.**2004**,CEA :Saclay.p.157
- [24] Evans M.G. et Uri N., Nature, **1949**,164, 404.
- [25] Bates H.G.C. et Uri N., J. Am. Chem. Soc., **1953**,75, 2754.
- [26] Baxendale J.H. et Magee J., Trans. Faraday Soc., **1955**, 51, 205.
- [27] Mazellier P. et Bolte M.,Chemosphere,**1997**,35 ,2181.
- [28] Jean-Pierre Aguer, Gilles Mailhot and Míchèle Bolte , Unexpected 2,4,6-trimethylphenol oxidation in the presence of Fe(III) Aquacomplexes , Received (in Montpellier, France) 17th October 2005, Accepted 25th November **2005**.
- [29] Kari F.G.,Hilger S.Canonica S.,Environ.Sci.Technol.,**1995**,29,1008.
- [30] Andrianirinarivel S.L.,Pilichowski J.-F.et Bolte M., Transition Met.Chem.,**1993**,18,37.
- [31] Matthijs E.,De oude N.T.,Bolte M .et Lemaire J,Wat.Res., **1989** ,23,845.
- [32] Faust B.C.et Zepp R.G., Environ. Sci .Technol.,**1993**,27,2517.
- [33] Nuttal.R.H.et Stalker D.M.,Talanta,**1977**,24,355.
- [34] Carey J.H. et Langford C.H.,Can.J.Chem.,**1973**,51,2517.
- [35] Frank R. et Kloppfer W., Chemosphere, 17, 985, (1988).
- [36] Kawaguchi H.et Inagaki A .,Chemosphere,**1994**,28,57.
- [37] Mazellier P. et Bolte M., J. Photochem. Photobiol. A: Chem,**2000**. 132, 1-2.
- [38] Mazellier P, Jirkovsky J and Bolte M. Degradation of diuron photoinduced by iron(III) in aqueous solution. Pestic Sci, **1997**, 49, 259-267.
- [39] Castini C.,Sarakha M.,and Mailhot G,and Bolte M,Sci.Total environ.,298,219, **2002**
- [40] Mestankova H, G. Mailhot, J.-F. Pilichoski, Mineralisation of **Monuron** photoinduced by Fe(III) in aqueous solution,**2004**.
- [41] Brand, N. thèse, Dégradation de composés entrant dans la formulation des détergents photoinduite par les sels de Fer(III) en solution aqueuse, Université Blaise Pascal, France **1998**.

- [42] Nadra Debbache , Kamel Djebbar , Bernadette Lavedrine , Gilles Mailhot ,Michele Bolte a Fe(III) promoted LAS (linear alkylbenzenesulfonate) removal from waters Chemosphere 72 , **2008**, 457–464.
- [43] CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook). Boca Raton Florida : Edit by Weast R.C, Aste M.J and Beyer W.H. CRC Press, **1985**.
- [44] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B. J Phys Chem Ref Data, **1988**, (17) : 513-886.
- [45] Atkinson R. Environ Sci Tehnol, **1987** ,(27) : 305.
- [46] Haag R.W and David Yao C.C. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Environ Sci Technol, **1992**, 26, 1005-1013.
- [47] Hoigné J and Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II : Dissociating organic compounds. Wat Res, **1983**, 17, 185.
- [48] Cater S.R, Bircher K.G and Stevens R.D.S. A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In : Proceedings of a symposium on advanced oxidation process for the treatment of contaminated water and air, Toronto Canada, **1990**.
- [49] Taylor S.R., Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table, Geochim.Cosmochim. Acta , **1964**,28, p 1273-1285.
- [50] Jenne E.A., 'Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water' dans 'Trace in inorganics in water' (R.F. Gould, Ed.), ASC Advances in Chemistry, vol 73, p 337 Am.Chem. Soc., Washington DC, **1968**.
- [51] Schwertmann U., Cornel R.M., Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization, edition VCH **1991** .
- [52] Jolivet J.P., L' interface oxyde-solution', chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254, **1994**.
- [53] M. Descoste, **2001** d'après les données de J. Chivot (Chivot, 1998 ; 1999).
- [54] DUC MYRIAM., Thèse de doctorat, Ecole centrale paris, Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide:Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, **2002**.
- [55] Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P, Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface, J. Phys. Chem, **1967**,71, 3, p 550-558.
- [56] Stumm W., Chemistry of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems, Wiley -Interscience publication, John Wiley and sons, New York ,**1991**.

- [57] Weiland E., Wehrli B., Stumm W., The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1988**,52, p 1969-1981.
- [58] Furrer G., Stumm W., The coordination chemistry of weathering : I. dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1986**,50, p 1847-1860.
- [59] Casey W.H., Surface chemistry during the dissolution of oxide and silicate materials dans 'Mineral surfaces', de Vaughan D.J., et Pattrick R.A.D., The Mineralogical Society Series, publié par Chapman & Hall, London, **1995**.
- [60] Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques Yannick Cudennec and André Lecerf Groupe de recherche en chimie et métallurgie, Insa-Rennes, 20, av. des Buttes-de-Coësmes, 35043, Rennes cedex, France.
- [61] Schwertmann U, Cambier P., Murad E., Properties of goethites of varying crystallinity, *Clays Clay Min.*, **1985**, 33, 5, p 369-378.
- [62] Smit W., Holten C.L.M., Stein H.N., De Goeij J.J.M., Theelen H.M.J., A radiotracer determination of the adsorption of sodium ion in the compact part of the double layer of vitreous silica, *J. Colloid Interface Sci.*, **1978**, 63, 1, p 121-128.
- [63] Torrent J., Barron V., Schertmann U., Phosphate adsorption and desorption by goethite differing in crystal morphology, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1990**.54, p 1007-1012.
- [64] Venema P., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Multisite adsorption of cadmium on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 183, p 515-527.
- [65] Weidler P.G, Schwinn T., Gaub H.E., Vicinal faces ion synthetic goethite observed by atomic force microscopy, *Clays Miner.*, **1996**, 44, 4, p 437-442.
- [66] Weidler P.G., HUG S.J., Wetche T.P., Hiemstra T., Determination of growth rates of (100) and (110) faces of synthetic goethite by scanning force microscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1998**, 62,21/22, p 3407-3412.
- [67] Manceau A., The mechanism of anion adsorption on iron oxides : evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH)₆ edges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, 59, 17, p 3647-3653.
- [68] Manceau A., Nagy L.L., Spadini L., Ragnarsdottir K.V., Influence of anionic layer structure of Fe-Oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 228, p306-316.
- [69] A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A.Wanic, W.Wolski, Neutron diffraction studies of α -FeO(OH), *Physica Status Solidi* 26 **1968**,429.

- [70] Junta-Rosso J.L., Hochella M.F., The chemistry of hematite (001) surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* , **1996**, 60, p 305.
- [71] Yapp C.J., Effect of AlOOH-FeOOH solid solution on goethite-hematite equilibrium, *Clays Clay Miner.*, **1983** ,31, p 239-240.
- [72] Schwertmann U., Goethite and hematite formation in the presence of clay minerals and gibbsites, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **1988** ,52, p 288-291.
- [73] Schwertmann U., Transformation of hematite to goethite in soils, *Nature*, **1971** , 232, p 624-624.
- [74] Onoda G.Y., de Bruyn P.L., Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface. I - A kinetic study of adsorption, *Surf. Sci.*, **1966** ,4, p 48-63.
- [75] Watanabe H., Seto J., The intrinsic equilibrium constants of the surface hydroxyl groups of maghemite and hematite, *J. Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1990** ,63, p 2916-2921.
- [76] Berubé Y.G., Onoda G.Y., de Bruyn P.L., Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface II Analysis of the kinetic data, *Surf. Sci.*, **1967**,8, p 448-461.
- [77] J. Hernandez, thèse de doctorat de chimie inorganique, Université Paris 6, **1998**.
- [78] R.J. Atkinson, A.M. Posner et J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, 71, **1967**, 550.
- [79] Yates, D. E. Ph.D. Dissertation, Melbourne University, Australia, **1975**.
- [80] Delphine NEFF, thèse de doctorat , Université de Technologie de Compiègne, Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols, **2003**.
- [81] Pechenyuk S.I., The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, *Russ. Chem. Bull.* , 48, 6, **1999**, p, 1017-1023.
- [82] Parks G.A., The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems, *Chem. Rev.*, **1965**, 65, p 177-198.
- [83] Morrison S.R., The solid-liquid interface (Chap 2), dans 'Electrochemistry at semi-conductor and oxidised metal electrodes', Plenum Press, New York, **1980**, p 49.
- [84] Eric C. Yost" and Marc A. Anderson , Absence of Phenol Adsorption on Goethite *Environ. Sci. Technol.* **1984**, 18, 101-106.
- [85] Merck Index, Ninth ed., **1976**.
- [86] Luh, M.-D.; Baker, R. A. *Eng. Ext. Ser. (Purdue Uniu.)* **1970**, NO. 137, 534-542.
- [87] H. Wijnja, C.P. Schulthess, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 ,**2000**, 324.
- [88] M. Villalobos, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* 235 , **2001**, 15.

- [89] Rasoul Rahnemaie , Tjisse Hiemstra ., Willem H. van Riemsdijk, Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 ,**2007**,415–425.
- [90] Ming-Chun Lu , Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite, **1999**.
- [91] J.J. Wu , M. Muruganandham, J.S. Yang, S.S. Lin, Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH,**2006**.
- [92] Bandara, J.; Mielczarski, J. A.; Kiwi, J. *Langmuir* **1999**, 15, 7670.
- [93] W. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, *Dyes Pigments* 19 ,**1992**, 179.
- [94] H. Giesche, E. Matijevic, *Dyes Pigments* 17 ,**1991**, 323.
- [95] Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U. Granular ferric hydroxide- a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *J. Water Suppl. Res. Technol.- Aqua*, **1998**,47, 30 35.
- [96] Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium and adsorption envelopes, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 344 349.
- [97] Wang Y., Reardon E. J. A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters, *Appl. Geochem.*, **2001**,16, 1241-1249.
- [98] Cunningham K.M.,Goldberg M.C.et Weiner E.R.,*Environ.Sci.Technol.*,**1988**,22,1090.
- [99] Chatterjee S.,Sarkar S. et Bhattacharyya S.N.,*J .Photochem.Photobiol.A :Chem.*,**1994** ,81,199.
- [100] Faust B.C.et Hoffmann M.R.,*Environ.Sci.Technol.*,**1986** ,20,943.
- [101] Leland J.K.et Bard A.J.,*J.Phys.Chem.*,**1987**,91,5077.
- [102] Pelizzetti E.,Minero C.et Carlin V.,*New J.Chem.*,**1993**,17,315.
- [103] Sieffert C.,*Dissertation ETH Zurich N 8852*,**1989**.
- [104] Bondietti G.,Sinniger J.et Stumm W.,*Colloids Surfaces A :Physicochem.Eng. Aspects*, **1993** ,79,157.
- [105] Banwart S.,*Dissertation ETH Zurich N 8934*,**1989**.
- [106] M.C. Lu, Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite, *Chemosphere* 40 , **2000** ,125–130.
- [107] B. Zinder,G. Furrer,W. Stumm, The coordination chemistry of weathering. II. Dissociation of Fe(III) oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 ,**1986** , 1861–1869.
- [108] Zinder, B., Furrer, G., Stumm, W., The coordination chemistry of weathering: II. Dissociation of Fe(III) oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1986**, 50, 1861-1869.

- [109] Kwan WP, Voelker BM. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ Sci Technol* **2003**;37:1150-8.
- [110] Lin, S.S., Gurol, M.D., 1996. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. In: *Proceedings of the 18th IAWQ Biennial International Conference*, vol. 5, pp. 48-55.
- [111] Ming-Jer Liou, Ming-Chun Lu, Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide, **2007**.
- [112] Von Sonntag C and Isak V.G. The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods. *Angew Chem Int Ed Engl*, **1991**, 30, 1229-1253.
- [113] Sychev A.Y and Isak V.G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and the oxidation of organic substrates. *Russian Chem Rev*, **1995**, 12, 1105-1129.
- [114] Bossman S.H, Oliveros E, Gob S, Siegwart S, Dahlen E.P, Payawan L, Straub M, Worner M and Braun A. New evidence against hydroxyl radicals as intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J Phys Chem*, **1998**, 102, 5542-5550.
- [115] Gallard H. Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieux aqueux dilués par des procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III). Doctorat de l'Université de Poitiers, Université de Poitiers, 16 septembre **1998**.
- [166] De Laat J and Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution : Mechanism and kinetic modeling. *Environ Sci Technol*, **1999** 33, 2726-2732.
- [117] Kwan W.P and Woelker M.B. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environ Sci Technol*, **2003**, 47, 1150-1158.
- [118] Kwan W.P and Woelker M.B. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Environ Sci Technol*, **2002**, 36,1467-1476.
- [119] Walling C. Fenton's reagent revisited. *Acc Chem Res*, **1975**, 8, 125-131.
- [120] Gallard H, De Laat J and Legube B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Wat Res*, **1999**, 13, 2929-2936.
- [121] Walling C, Goosen A. *J Am Chem Soc*, **1973**, 95, 2987-2991.

- [122] Ju He, Wanhong Ma, Wenjing Song, Jincai Zhao, Xinhua Qian, Shibo Zhang, Jimmy C. Yu, Photoreaction of aromatic compounds at a-FeOOH/H₂O interface in the presence of H₂O₂: evidence for organic-goethite surface complex formation, **2004**.
- [123] Vasudevan, D., Stone, A.J., Adsorption of Catechols, 2- Aminophenols, and 1,2-Phenylenediamines at the metal (Hydr)oxide/water interface: effect of ring substituents on the adsorption onto TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* **1996**,30, 1604–1613.
- [124] Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., a. Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid. *Hydrometallurgy*, **1997**,46, 215–227.
- [125] Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C., Maroto, A.J.G., Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid– ferrous ion solutions. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3713–3717.
- [126] Sung Oh Lee , Tam Tran, Byoung Hi Jung, Seong Jun Kim, Myong Jun Kim, Dissolution of iron oxide using oxalic acid, *Hydrometallurgy* 87 ,**2007**, 91–99.
- [127] Waite, T. D.; Morel, F. M. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 102, 121-137.
- [128] Siffert, C.; Sulzberger, B. *Langmuir* **1991**, 7, 1627-1634.
- [129] Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J. and Carter, W.P.L., Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of benzene and toluene. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989** ,21, 801-827.
- [130] Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.U., Seiber, J.N. and De Voogt, P., Transformation of pesticides in the atmosphere : a state of the art. *Water, Air and Soil Pollution* ,**1999**, 115, 219-243.
- [131] Bjergbakke, E., Sillesen, A. and Pagsberg, P., UV spectrum and kinetics of hydroxycyclohexadienyl radicals. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5729-5736.
- [132] Klotz, B., Sørensen, S., Barnes, I., Becker, K.H., Etzkorn, T., Volkammer, R., Platt, U., Wirtz, K. and Martin-Reviejo, M., Atmospheric oxidation of toluene in a large-volume outdoor photoreactor: In situ Determination of ring-retaining products yields. *J. Phys. Chem. A* ,**1998**, 102, 10289-10299.
- [133] Smith, D.F., Mever, C.D. and Kleindienst, T.E., Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb NO_x mixing ratios. *J. atmos. Chem.* **1998**, 30, 209-228.
- [134] Berndt, T. and Böge, O., Gas-phase reaction of OH radicals with benzene: products and mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4946-4959.
- [135] Berndt, T., Böge, O. and Herrmann, H., On the formation of benzene oxide/oxepin in the gas-phase reaction of OH radicals with benzene. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 314, 435-442.

- [136] Volkammer, R., Klotz, B., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Washida, N., Becker, K.H. and Platt, U., OH-initiated oxidation of benzene: I. Phenol formation under atmospheric conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1598-1610.
- [137] T. Sehili, P. Boule et J. Lemaire, *J. Photochem. Photobiol.*, 50, 117, **1989**.
- [138] J. Peral, J. Casado et J. Domenich, *J. Photochem. Photobiol., A.- Chem.*, 44, 209, **1988**.
- [139] H.Kawaguchi ; *Environ.Technol.Lett.* **1984**,5,471.
- [140] K.Okamoto,Y.Yamamoto,H.Tanaka et A.Itaya ; *Bull . Chem. Soc.Jpn.*, **1985**,58,2023.
- [141] A.Sclafani, L.Palmisano et M.Schiavello ; *J.Phys.Chem.*, **1990**, 94,829-832.
- [142] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, *Toxicol. Environ. Chem.*, **1988**, 16, 89.
- [143] *Dangerous Prop. Ind . Mater .Rep.* **1985**, 5,30.
- [144] *Dangerous Prop. Ind . Mater .Rep.* **1986**, 6,41.
- [145] M.A.Malouki , T.Sehili et P.Boule ; *Toxicol.Environ.Chem.*, **1996**, 55,235-246.
- [146] R. Terzian, N. Serpone, C. Minero and E. Pelizzetti, *J Catal.*, **1991**,128, 352-365.
- [147] R.Terzian et N. Serpone ; *JPhotochen . Photobiol, A :Chem.*, **1995**, 89,163-175.
- [148] J-P Aguer et C.Richard ; *J.Photochem.Photobiol.A :Chem* ; **1996**, 93,193-198.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. Techniques expérimentales

II.1. Réactifs et solvants

Nous avons utilisé les produits suivants :

- 3,5-diméthylphénol (3,5-xylénol), Reidel-de Haën, 99,5 %
- 2,6-diméthylphénol (2,6-xylénol), Reidel-de Haën, 99,5 %
- m-méthylphénol (m-crésol), Reidel-de Haën, 99 %
- phénol, Reidel-de Haën, 99,5 %
- Peroxyde d'hydrogène, Labosi, 30 %
- Perchlorate de Fe(III), Carlo Erba, pur
- Sulfate de Fe(II) heptahydraté, 99%, (Fe(SO₄), 7H₂O), Aldrich
- Acide perchlorique (HClO₄), Merck, 60 %

• Pour les dosages chimiques

- 1,10-phénantroline, Fluka, >99%.
- Acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (HQSA), Aldrich, >98%.
- Acétate de sodium, Prolabo, >99%.
- Hydroxyde de sodium, Prolabo, >97%.
- Sulfate de Fe(II) heptahydraté, Aldrich ,99%, (Fe(SO₄), 7H₂O)
- Tertiobutanol, Prolabo, >99%.

• Pour l'analyse

- Acétonitrile, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti
- Eau bi distillée.

II.2. Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH entre 4-7 ou 7-10).

• Solutions de Fe(III)

Les solutions de Fe (III) sont préparées à partir d'une solution mère de concentration $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Elles doivent être utilisées immédiatement après préparation.

- **Solutions de HQSA (0,1 mol.L⁻¹)**

La solution de HQSA(8-hydroxyquinoline-5-sulfonique) (0,1 mol.L⁻¹) a été préparée par dissolution de 1,21g de ce sel dans 50 ml de soude à 0,12 mol.L⁻¹.

- **Tampon acétate de sodium (pH=4,5)**

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

II.3. Dispositif d'irradiation

- **Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm**

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique (**Figure II.1**). La lampe UV utilisée est lampe MAZDA émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante **Figure II.2**), est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en Pyrex de diamètre égal à 2cm est placé au centre entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement des solutions. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation.

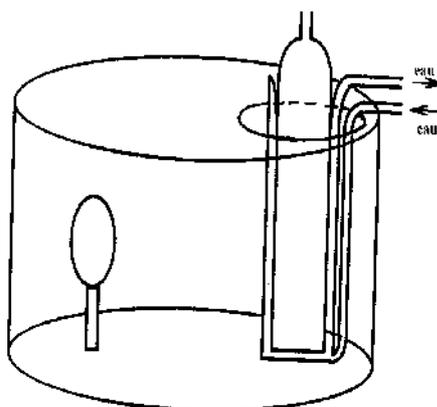


Figure II .1 : Enceinte d'irradiation à 365 nm (système à 1 lampe)

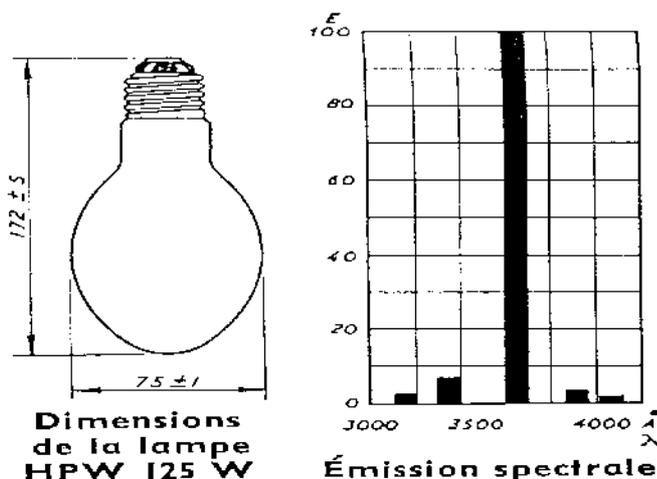


Figure II .2 : Spectre d'émission de la lampe

II.4. Méthodes d'analyse

II.4.1. Méthode de dosage chimique

II.4.1.1. Dosage des espèces monomères de Fe (III)

Les espèces monomères de Fe(III) sont les espèces les plus actives photochimiquement, leur dosage a été réalisé suivant un protocole décrit par Faust et Hoigné [1] mais adapté à nos conditions de travail. Cette méthode est basée sur la formation rapide d'un complexe en présence d'acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (HQSA). Le complexe $\text{Fe}(\text{HQSA})_3$ présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde 572 nm, le coefficient d'absorption molaire étant égal à $5\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La concentration en espèce monomère de Fe(III) est obtenue en appliquant le calcul suivant :

$$[\text{espèces monomères}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{572} \times 10}{8 \ell \varepsilon_{572}}$$

Le pourcentage en espèces monomères de Fe(III) de la solution à doser est ensuite obtenu par le calcul suivant :

$$\% \text{ de complexes monomères} = \frac{[\text{complexes monomères}] \times 100}{[\text{Fe(III)}]_{\text{totale}}}$$

II.4.1.2. Dosage du Fe (II)

Nous avons suivi la formation du Fe (II) par le dosage complexométrique, la méthode est basée sur la formation d'un complexe entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm, le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et égal à $11180 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en **Figure II.3**.

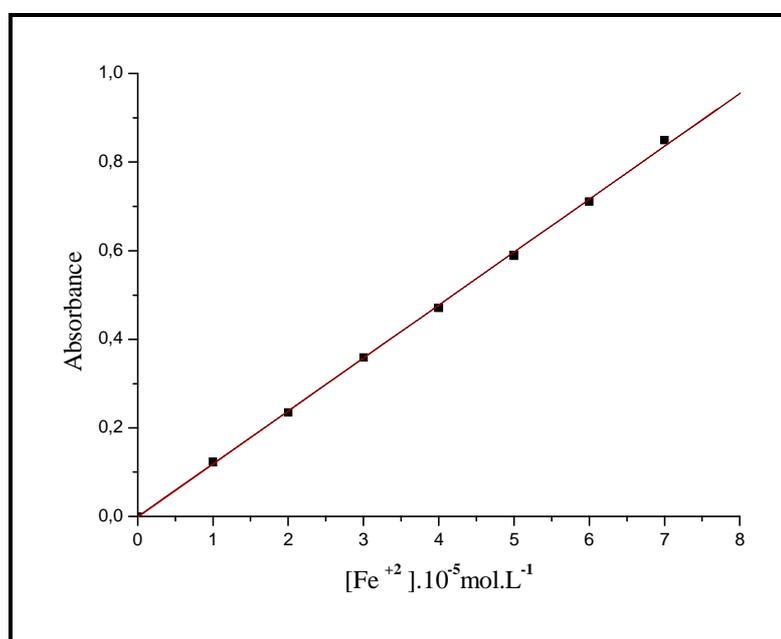


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du Fe(II)

II.4.2. Méthode spectroscopique :

- **Spectroscopie d'absorption UV-Visible :**

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Unicam de type «Helios» 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.4.3. Méthode chromatographique

- **Chromatographie liquide à haute performance HPLC**

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est une technique qui permet de séparer les composants d'un mélange afin de les identifier et de les quantifier.

Un appareil HPLC se compose des éléments suivants : des réservoirs de phase mobile, des dispositifs de pompage, un injecteur, une colonne, un détecteur et une unité d'acquisition et de traitement des données.

Analyse des composés phénoliques et de leurs sous produits de dégradation :

L'analyse par HPLC des composés phénoliques étudiés et de leurs produits de dégradation a été réalisée sur un système HPLC de type WATERS.

Le système HPLC est équipé de :

- **Pompe pour phase mobile**

Le système HPLC comporte une pompe Waters model 590 pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne. Ce passage se traduit, en amont de l'injecteur, par une pression élevée qui dépend du débit, de la viscosité de la phase mobile et de la taille des grains de la phase stationnaire.

- **Injecteur**

L'injection doit se faire en un temps très bref afin de perturber le moins possible le régime dynamique établi dans la colonne et le détecteur. L'échantillon, en solution, est introduit avec une seringue dans un petit volume tubulaire appelé boucle. Dans la position injection, l'échantillon, gardé dans la boucle à pression atmosphérique, est inséré dans le flux de phase mobile.

- **Colonne**

La colonne utilisée est de type phase inverse, la silice greffée C₁₈ de diamètre interne 4,6 mm et de longueur 25 cm. Le débit utilisé dans la colonne est de 1 ml/min.

- **Détecteur spectrophotométrique**

Un détecteur ultraviolet à longueur d'onde variable « LC Spectrophotomètre Lambda – Max Model 481 » mesure en permanence l'absorbance de la phase mobile à la sortie de colonne, à une ou plusieurs longueurs d'onde dans l'UV-Visible. Pour pouvoir repérer les composés présents, la phase mobile ne doit pas, ou très peu, absorber dans le domaine étudié.

➤ **Intégrateur**

Un intégrateur Philips «PU 4810».

II.5. Synthèse de la Goethite

Plusieurs méthodes permettent de synthétiser la goethite. Nous avons choisi la méthode de Atkinson [2] qui consiste en une précipitation en présence de NaOH d'une solution nitrate de Fe(III) $[\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3]$. En effet 180 grammes de ce sel sont dissous dans 730 ml d'eau bi distillée. Nous ajoutons 250 ml de NaOH 3mol.L^{-1} et le mélange est agité lentement pendant deux jours à température ambiante. Ensuite nous ajoutons de la soude en solution aqueuse saturée jusqu'à l'obtention d'un pH dont la valeur est comprise entre 12 et 13. La suspension est alors chauffée pendant 4 jours à 60°C sans agitation. Le mélange est centrifugé dans une centrifugeuse ayant une vitesse de 8000 tour/min pendant 10 minutes. Enfin le précipité est lavé plusieurs fois jusqu'à ce que la valeur du pH de l'eau surnageante soit de l'ordre de 7,5. Le précipité est alors récupéré et séché à 45°C (**Figure II.4**).

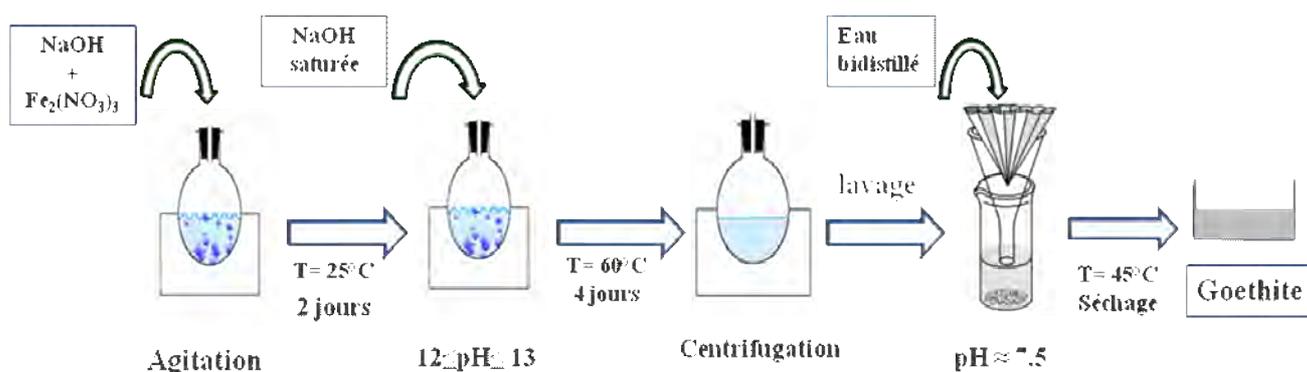


Figure II.4 : Schéma de synthèse de la goethite.

II.5. 1. Caractérisation de la Goethite

Spectroscopie infrarouge :

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré sur un spectrophotomètre Nicolet 5 SXC FT-IR. L'analyse a été réalisée sur l'échantillon de la goethite en pastille de KBr.

Diffraction des rayons X : spectre de poudre.

Le spectre de diffraction des rayons X sur poudre d'oxyhydroxyde de Fe (III) ont été enregistrés sur d'un diffractomètre Siemens.

II.6. Démarche expérimentale

Au cours de ce travail quatre molécules de dérivés phénoliques ont été choisies. Pour ces dernières, la démarche suivie a été sensiblement la même. Elle est brièvement décrite dans ce paragraphe.

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.

Il convient de mentionner que les quatre substrats étudiés en solution aqueuse sont stables à l'obscurité et à température ambiante. Par contre, Fe(III) en solution diluée est un système instable et très complexe. Il sera détaillé dans le chapitre suivant.

II.6.1. Etude du mélange substrat - Fe(III) en phase homogène

Le Fe(III) peut être complexé par de nombreux types de molécules organiques. La première partie de l'étude a été consacrée au suivi de l'évolution thermique (à température ambiante et à l'obscurité) du système polluant - Fe(III), afin de détecter à l'état fondamental une éventuelle réaction de complexation et/ou dégradation des composés. Cette étude a d'abord été faite par spectrophotométrie.

Nous avons ensuite suivi systématiquement la stabilité des mélanges dans différentes conditions expérimentales. Dans la majorité des cas, des dosages chimiques ont été réalisés pour suivre l'évolution thermique des espèces monomères de Fe(III) ainsi que la formation éventuelle de Fe(II).

- **Irradiation des mélanges substrat - Fe(III)**

Les solutions sont irradiées à 365 nm afin d'exciter sélectivement l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle car elle fait partie du spectre d'émission solaire et elle est de plus suffisamment énergétique pour

provoquer la réaction redox souhaitée. Au cours de ce travail, nous avons pu suivre la cinétique de disparition des polluants étudiés.

Sous excitation lumineuse (365 nm) des mélanges substrat - Fe(III), nous avons constaté l'oxydation du polluant et la réduction du Fe(III) en Fe(II). La réaction a été suivie par spectroscopie d'absorption U.V-Visible et par analyse chromatographique. Ceci nous a permis de quantifier la disparition du polluant. La formation du Fe(II) lors de l'irradiation a été déterminée par complexométrie.

Au cours de ces différentes études, nous avons également évalué l'influence de différents facteurs sur les processus thermiques et photochimiques du 3,5-DMP.

- La concentration initiale de Fe(III)
- Le pourcentage initial d'espèces monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$
- La concentration du polluant
- La présence de tertibutanol utilisé comme piège à radicaux hydroxyle.

II.6.2. Etude du mélange substrats - oxydes de Fe(III) en phase hétérogène

Avant d'utiliser la goethite comme semi conducteur, nous avons procédé préalablement à une caractérisation par IR et RX qui nous a confirmé sa structure. Des tests préliminaires ont été réalisés pour optimiser l'utilisation de cet oxyhydroxyde. Après cela la démarche suivie a été sensiblement la même que la partie sels de Fe(III).

Nous avons étudié également l'effet du peroxyde d'hydrogène et l'acide oxalique sur l'activation du système goethite - polluant. Au cours de cette étude, nous avons également estimé l'influence de quelques facteurs sur le processus photochimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Faust B.C. et Hoigné J., Atmospheric Environment, **1990**, 24A, 79-89.
- [2] Atkinson R.J., Posner A.M. et Quirck J.P., Inorg. Chem., **1968**, 30, 2371.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. COMPORTEMENT DES SELS DE Fe(III) EN SOLUTION AQUEUSE

III.1.1. Comportement thermique de Fe(III) en solution aqueuse

Le comportement thermique de Fe(III) en solution aqueuse diluée est très complexe. En effet plusieurs paramètres influent sur la nature des espèces présentes et sur la nature des réactions mises en jeu, rendant ainsi la caractérisation de ce type de solution très difficile.

Nous avons effectué plusieurs séries d'expériences afin de connaître la spéciation de Fe(III) en solution et de comprendre le comportement thermique des complexes aqueux de Fe(III). Dans cette étude nous avons préparé une solution mère de perchlorate de Fe (III) de concentration $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, nous avons effectué ensuite une dilution à $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration de ces sels contrôle le pH de la solution. Ainsi pour une concentration de $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe(III), le pH est de $3,10 \pm 0,10$.

Lors de la dissolution de ces sels plusieurs espèces ioniques vont coexister en solution. Le perchlorate de fer est totalement dissocié dans l'eau en Fe^{3+} et ClO_4^- .

Dans nos conditions expérimentales de concentration et de pH, l'espèce majoritaire initialement présente en solution est le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Il a été montré que ce complexe monomère est l'espèce la plus active en termes de production de radicaux HO^\bullet responsables de la dégradation de la matière organique [1]. Malheureusement cette espèce évolue au cours du temps donnant lieu à d'autres espèces moins réactives que l'espèce initiale. Cette évolution est dépendante de plusieurs facteurs comme la température, le pH et la concentration.

Nous avons suivi l'évolution thermique (dans le noir et à température ambiante) des solutions de sels de Fe(III) en faisant varier différents paramètres et nous avons enregistré les modifications spectrales observées.

- **Propriétés spectrales**

Nous avons travaillé avec une solution de Fe(III) $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ obtenue par dilution de la solution mère $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ fraîchement préparée à température ambiante avoisinant 20°C .

Le spectre d'absorption UV-Visible de cette solution, enregistré à $t=30$ secondes, présente une bande centrée à 297nm caractéristique de l'espèces monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (**Figure III.1.1**).

Le coefficient d'absorption molaire relevé vaut $1930 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est voisine de celle rapportée dans la bibliographie ($2000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [2].

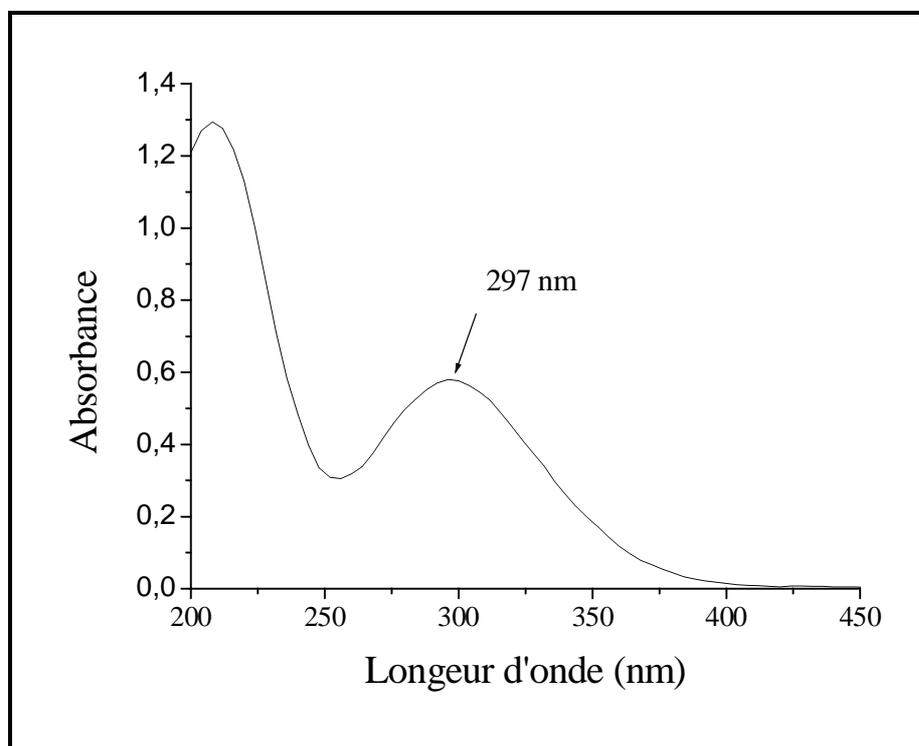


Figure III.1.1 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche de Fe(III) ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH= 3,18, T=20°C

- **Evolution thermique des solutions de Fe(III)**

L'évolution thermique signifie un vieillissement de la solution dans le noir et à température ambiante. Il correspond à une disparition des complexes monomères de Fe(III) et à la formation d'agrégats solubles de Fe(III). Cette disparition a été mise en évidence par spectrophotométrie UV-Visible. En effet le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe(III) relevé au fur et à mesure que la solution vieillit montre une augmentation de la densité optique de part et d'autre de la bande centrée à 297 nm. Cette bande est caractéristique des espèces monomères, impliquant ainsi leur transformation. La présence d'un point isobestique (215nm) confirme l'aspect univoque de la transformation (**Figure III.1.2**).

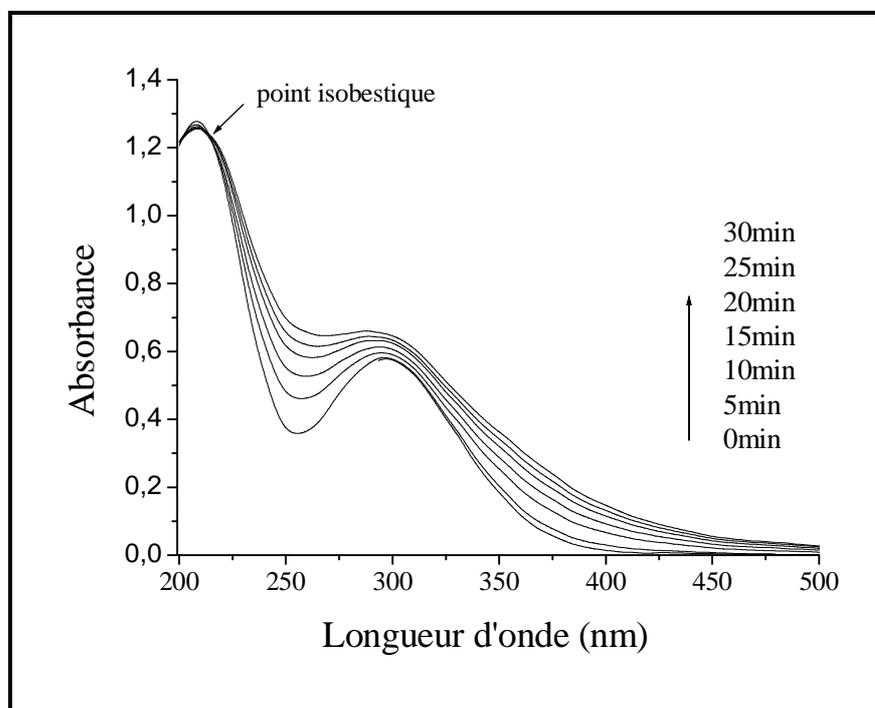


Figure III.1.2 : Evolution thermique à 20°C du spectre d'absorption UV- Visible d'une solution de Fe(III) ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 98 % d'espèces monomères) préparée par dilution d'une solution de Fe (III) ($2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

- **Disparition des complexes monomères lors du vieillissement d'une solution de Fe(III)**

Nous avons suivi la disparition thermique des complexes monomères par complexométrie avec l'acide 8-hydroxyquinoline-sulfonique (HQSA). Ce dernier complexe sélectivement les espèces monomères par formation du complexe $\text{Fe}(\text{HQSA})_3$ présentant un maximum d'absorption à la longueur d'onde 572 nm(cf partie expérimentale).

La Figure III.1.3 montre une disparition rapide de ces monomères en fonction du temps. En effet pour une température ambiante de 22°C, le pourcentage de monomère est passé de 98% à 35% au bout d'une heure. Ceci montre l'utilité de travailler avec des solutions fraîches.

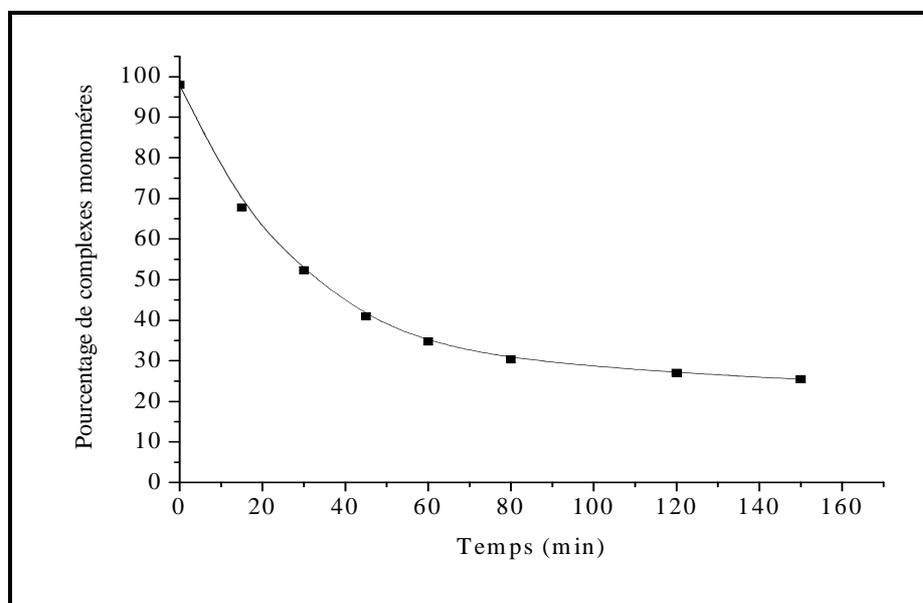


Figure III.1.3 : Disparition thermique de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans une solution diluée de $\text{Fe}(\text{III})$ ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 98% de monomères), $T=22^\circ\text{C}$.

➤ **Influence de la concentration initiale en $\text{Fe}(\text{III})$**

La concentration initiale de $\text{Fe}(\text{III})$ a une grande influence sur la vitesse d'évolution des espèces monomères. La **Figure III.1.4** représente la cinétique de disparition des complexes monomères à différentes concentrations de $\text{Fe}(\text{III})$.

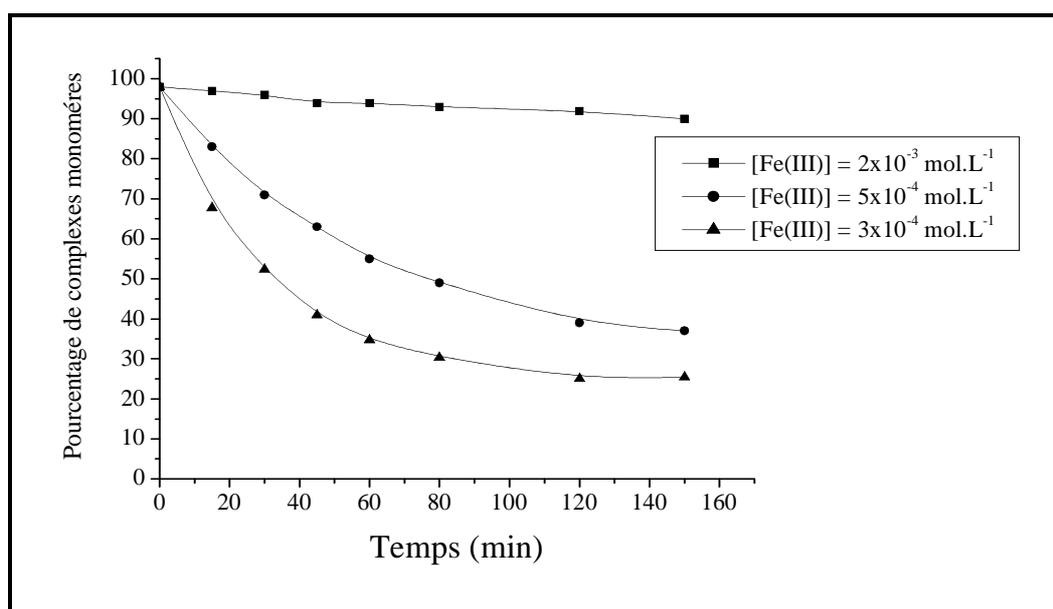


Figure III.1.4 : Disparition thermique de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans une solution de $\text{Fe}(\text{III})$ à différentes concentrations initiales contenant 98 % de complexes monomères à $T=22^\circ\text{C}$.

Il ressort de ces cinétiques que le pourcentage de complexes monomères diminue rapidement dans la solution diluée ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), cependant cette diminution est d'autant plus faible que la solution est concentrée.

➤ **Influence du pourcentage de complexes monomères**

Le pourcentage initial de complexe monomère en solution aqueuse mérite également d'être étudié étant donné qu'il influe sur le comportement thermique de ces espèces. Pour mettre en évidence ce paramètre nous avons choisi des solutions à différents pourcentages (98%,60%,30%) obtenues par vieillissements de différentes solutions mères. En effet, comme le montre **la figure III.1.5**, un changement dans la cinétique de disparition des complexes monomères est observé sur ces solutions.

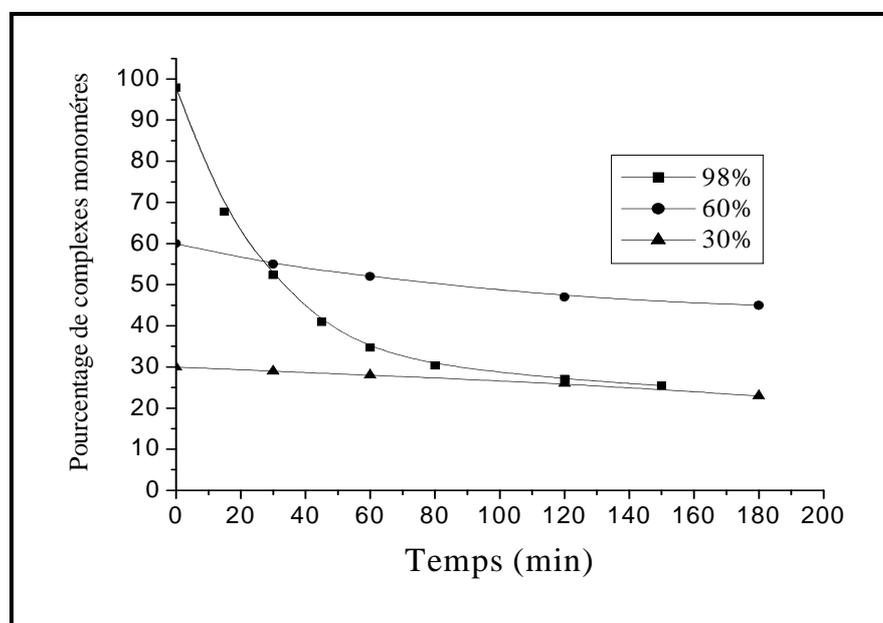


Figure III.1.5 : Disparition des complexes monomères dans des solutions de Fe(III) ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à différents pourcentages de monomère, $T=22^\circ\text{C}$

➤ **Influence de la température**

La disparition des complexes monomères est fortement influencée par la température. Nous avons également suivi, à différentes températures, la disparition des complexes monomères d'une solution de Fe(III) $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

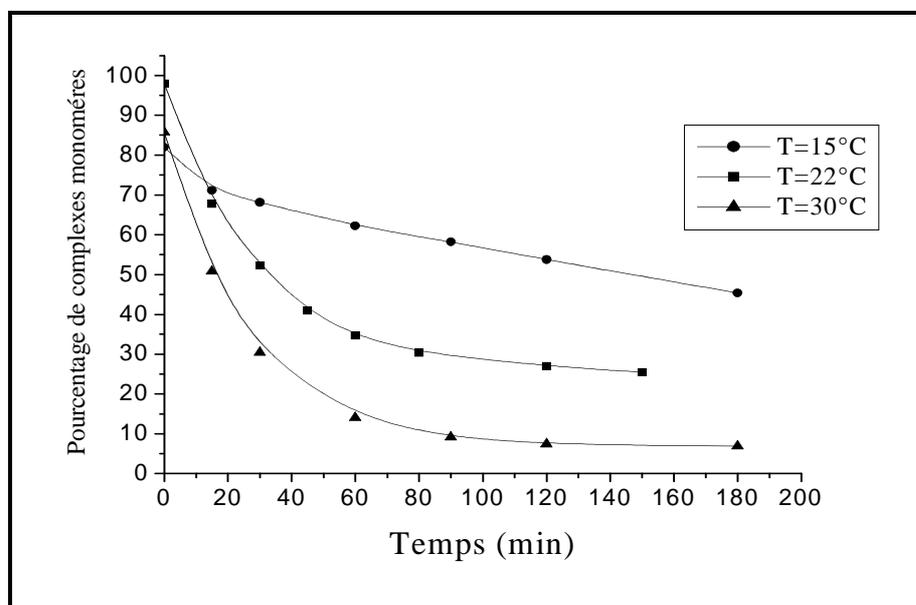


Figure III.1.6 : Disparition des complexes monomères dans une solutions de Fe(III) $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à T=15°C , T=22°C, T=30°C.

Comme il est montré sur la **Figure III.1.6**, la disparition de complexes monomères est d'autant plus rapide que la température est élevée.

III.1.2. Conclusion

Le comportement thermique des solutions aqueuses diluées de Fe(III) est complexe. L'évolution de ces solutions correspond à la disparition des complexes monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, qui dans nos conditions expérimentales (concentration et pH) représentent les espèces majoritaires.

La disparition thermique des complexes monomères, dépendant de nombreux paramètres, (la concentration initiale de Fe(III), le pourcentage initial de complexe monomère, la température), conduit à la formation des espèces oligomères ou des agrégats.

III.2. CARACTERISATION DES DERIVES PHENOLIQUES EN SOLUTION AQUEUSE

Les phénols et les substances phénoliques sont des composés aromatiques hydroxylés dits monohydriques [le phénol, les méthylphénols (crésols), les diméthylphénols (les xylénols)]. Les principales sources anthropiques de ces produits sont les effluents industriels et les eaux usées domestiques.

Notre étude a porté essentiellement sur l'interaction du système xylénols - Fe(III) en phase homogène et hétérogène. Les deux molécules choisies lors de cette étude sont le 3,5-diméthylphénols (3,5-DMP) et le 2,6-diméthylphénols (2,6-DMP).

Pour mettre en évidence l'effet de la substitution (méthyl) sur le cours de la réaction qu'elle soit thermique ou photochimique en phase homogène ou hétérogène, nous avons choisi un composé phénolique comportant un méthyle qui est le m-méthylphénols et le phénol ne contenant pas méthyle.

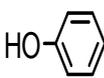
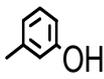
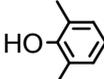
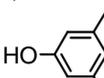
Nous nous proposons dans cette partie de présenter les propriétés physico-chimiques des molécules choisies.

III.2.1. Propriétés physico-chimiques

La préparation des solutions est réalisée avec de l'eau bidistillée. Pour minimiser l'erreur lors de la préparation des solutions, nous avons préparé des solutions mères pour les différents substrats étudiés et nous avons réalisé ensuite des solutions filles (10^{-4} mol.L⁻¹) par dilution de la solution mère.

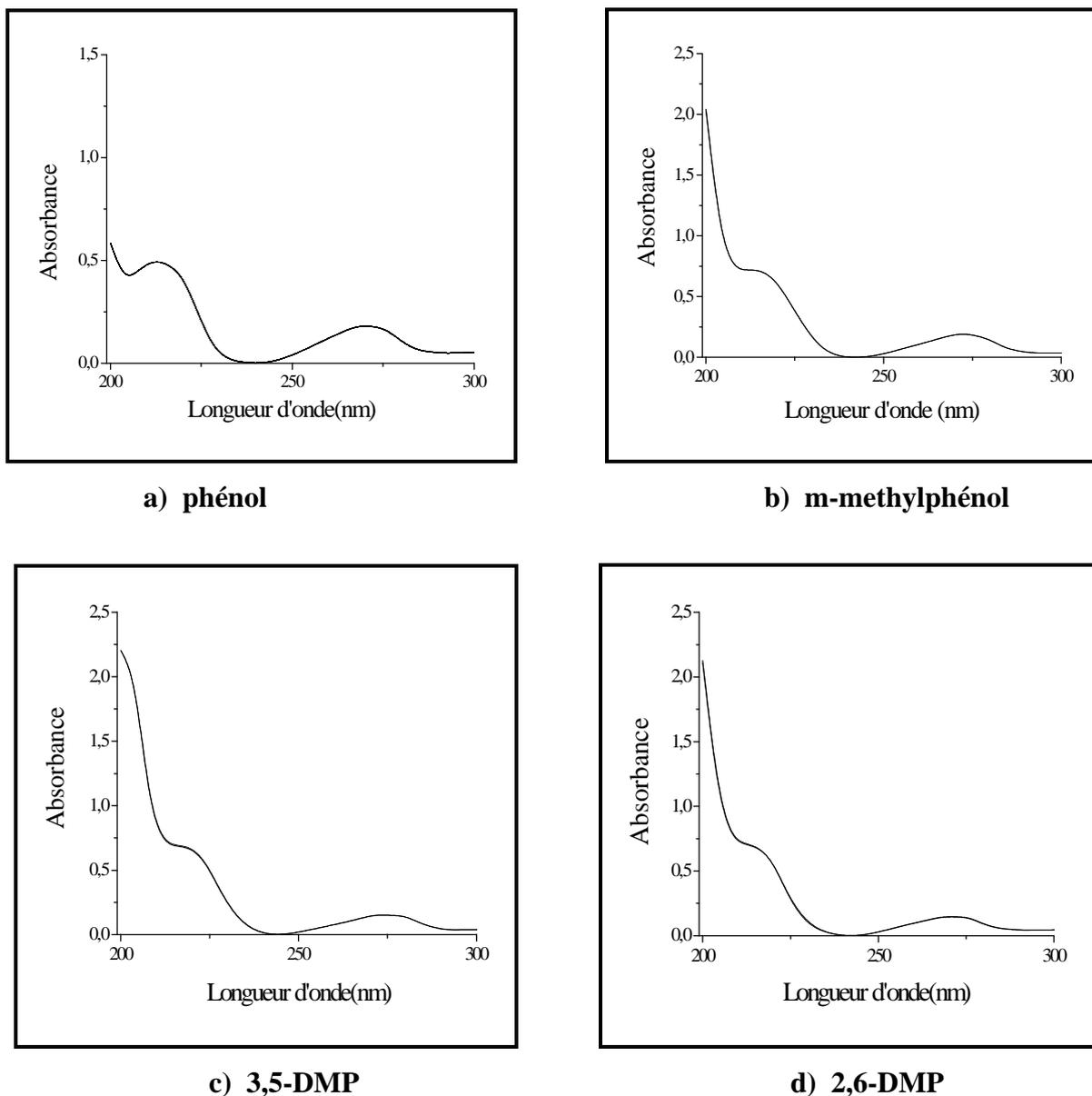
Dans le **tableau III.1** ci-dessous sont récapitulées les propriétés physico-chimiques des quatre molécules.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des quatre molécules étudiées.

Molécules étudiées	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à T=20°C (mg/l)	Densité (mg/ml)	Point de fusion (°C à 101.3 kPa)	Point d'inflammabilité (°C)	Point d'ébullition (°C à 101.3 kPa)	pKa
Phénol 	94.11	90000	1.07	41	605	180 - 182	10 [3]
m-crésol 	108.1	24000	1.03	11 à 12	626	202	10,6 [4]
2,6-DMP 	122.17	6400	0,98	45,6	86	201,0	10,09 [5]
3,5-DMP 	122.17	5000	0.971	63,4	100	221,7	-

III.2.2. Propriétés spectrales

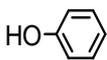
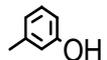
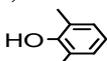
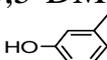
Nous avons enregistré le spectre U.V. Visible des différentes molécules à 10^{-4} mol.L⁻¹ dans les mêmes conditions **Figure III.2.1**.



**Figure III.2.1 : Spectres UV-Visible des solutions 10^{-4} mol.L⁻¹
a) phénol, b) m-méthylphénol, c) 3,5-DMP, d) 2,6-DMP**

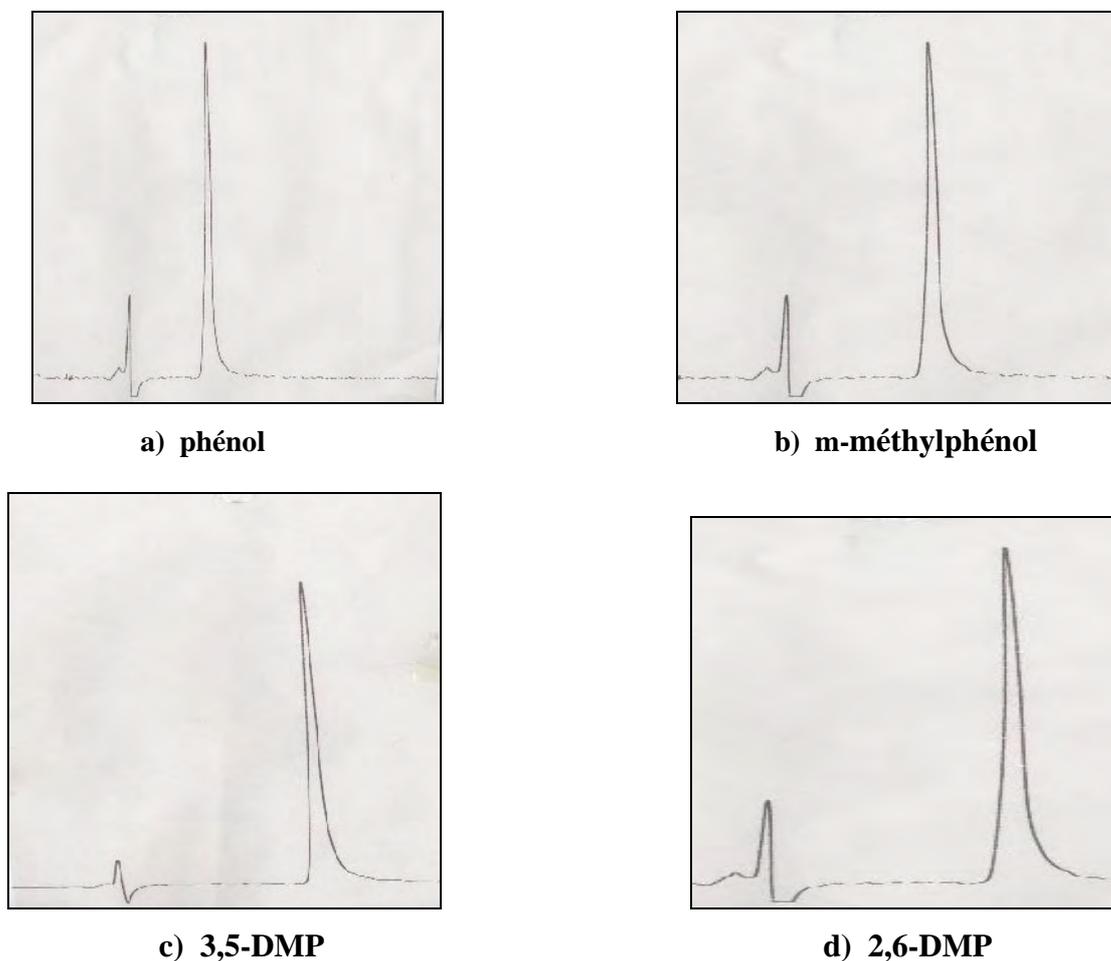
Les spectres d'absorption UV-Visible des molécules étudiées ont des allures similaires; ils présentent en commun une bande d'absorption à 270 nm, bande de faible intensité correspondant à la transition du cycle benzénique $n-\pi^*$. Les caractéristiques spectrales de ces molécules sont regroupées dans le **Tableau III.2**

Tableau III.2 : Caractéristiques spectrales des molécules étudiées

Molécules étudiées	λ_{max} ou (nm)	ϵ littérature ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	ϵ experimental ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
Phénol 	270	2190 [6]	1810
m-méthylphénol 	270	1450 [5]	1960
2,6-DMP 	270	1200 [7]	1450
3,5-DMP 	270	-	1550

III.2.3. Caractérisation par chromatographie liquide

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions d'élution pour les quatre composés étudiés afin de pouvoir les comparer. L'éluant utilisé est un mélange eau/acétonitrile (70/30). Cependant, lors des différentes analyses, que ce soit en thermique ou en photochimique, nous avons adapté pour chaque molécule les conditions (proportion des éluants) qui permettent d'optimiser sa quantification. Sur chaque chromatogramme, le substrat utilisé sort sous forme d'un seul pic. Le phénol, sort le premier, à un temps rétention 1,2 minute (**Figure a**). Ensuite le m-méthylphénol (**Figure b**) caractérisé par un temps de rétention plus long (2 minutes). Le 3,5-DMP sort à un temps rétention plus 3 minutes (**Figure c**) enfin le 2,6-DMP apparaît sur le chromatogramme après 4 minutes de l'injection (**Figure d**). Cette différence est liée à la polarité des molécules étudiées.



**Figure III.2.2 : Chromatogramme d'une solution $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
a) phénol, b) m-méthylphénol, c) 3,5-DMP, d) 2,6-DMP
Conditions d'élution eau/acétonitrile (70 / 30)**

III.2.4. Stabilité des composés organiques

Nous avons suivi à l'obscurité et à température ambiante l'évolution des solutions aqueuses des composés étudiés [2,6-DMP, 3,5-DMP, m-méthylphénol, phénol] ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) par chromatographie liquide (CLHP) et par spectrophotométrie UV-visible pendant une semaine. Tous les composés étudiés étaient stables.

III.3 ETUDE DU SYSTEME XYLENOLS - Fe(III) EN PHASE HOMOGENE

III.3.1 Etude thermique du système xylenols - Fe(III) en solution aqueuse

Après l'étude préliminaire sur les substrats étudiés, nous nous proposons dans ce chapitre de présenter leur comportement thermique en présence des sels de Fe(III) en solution aqueuse. Dans nos conditions expérimentales deux comportements distincts ont été observés en fonction des composés présents. En effet, une réaction particulière a été mise en évidence en présence de sels ferrique avec 2,6-DMP. Cependant aucune interaction n'a été observée lors du mélange 3,5-DMP - Fe(III), la concentration du substrat dans la solution est restée constante lors du vieillissement du mélange 3,5-DMP - Fe(III). Pour mettre en exergue l'influence de la substitution (méthyl) sur la réaction thermique, nous avons donc été amenés à faire une étude comparative avec le m-méthylphénol et le phénol.

III.3.1.1. Etude thermique du système 3,5-DMP - Fe(III) en solution aqueuse

- Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche de 3,5-DMP - Fe (III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹ avec 98 % de complexes monomères) maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement. Sur le spectre d'absorption UV-Visible du mélange, (**Figure III.3.1**), nous observons une augmentation de la densité optique entre 250 nm et 450 nm et notamment à 297 nm correspondant à l'espèce Fe(OH)²⁺ ce qui traduit sa transformation. La présence d'un point isobestique situé à 215 nm environ montre que cette transformation est identique à celle observée lors de l'évolution des aquacomplexes de Fe(III) seuls.

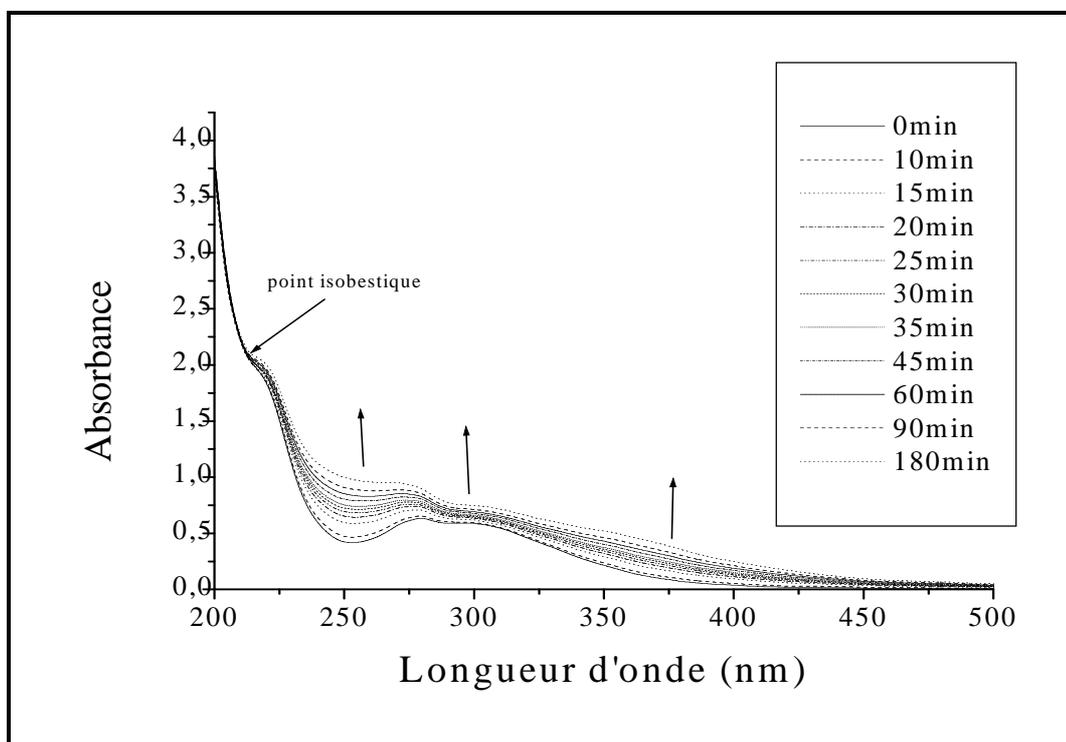


Figure III.3.1 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible lors du vieillissement du mélange 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ 98% de monomères) T=23°C , pH=3.08

Enfin pour mettre en évidence l'implication directe des espèces de Fe(III) dans l'augmentation de l'absorbance du mélange, nous avons suivi l'évolution de l'absorbance à 365 nm du système 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98% de monomère) ainsi que celle du Fe(III) seul (3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98% de monomère) dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus montrent une similitude quasi parfaite dans les deux cas. En effet, **la figure III.3.2** montre une superposition des courbes donnant l'évolution de l'absorbance à 365nm de Fe(III) seul et du mélange.

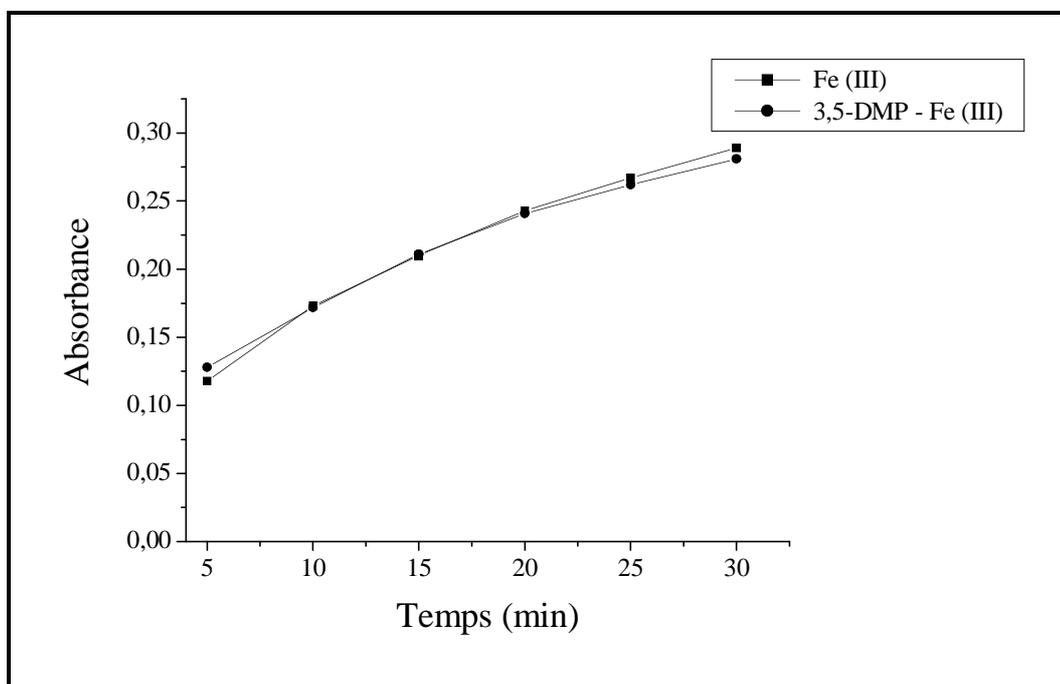


Figure III.3.2 : Evolution de la densité optique à 365nm du mélange 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % de complexes monomères) et d'une solution de Fe(III) dans les mêmes conditions

Par ailleurs, afin de confirmer l'implication ou non du 3,5-DMP dans ce phénomène, différents traitements des données spectrales ont été réalisées. En effet, les spectres différences obtenus à différents temps de vieillissement du mélange et du Fe(III) seul donnent exactement le spectre de la molécule initiale. Ceci montre l'absence d'interaction entre le substrat et les sels de Fe(III).

Par ailleurs, la disparition des complexes monomères dans une solution à 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ en Fe(III) en présence et en absence de 3,5-DMP a été suivie par complexométrie. Les résultats montrent que la présence du 3,5-DMP dans la solution n'a aucun effet sur l'évolution des espèces monomères ce qui confirme l'absence d'interaction entre le 3,5-DMP et les espèces de Fe(III) (**Figure III.3.3**).

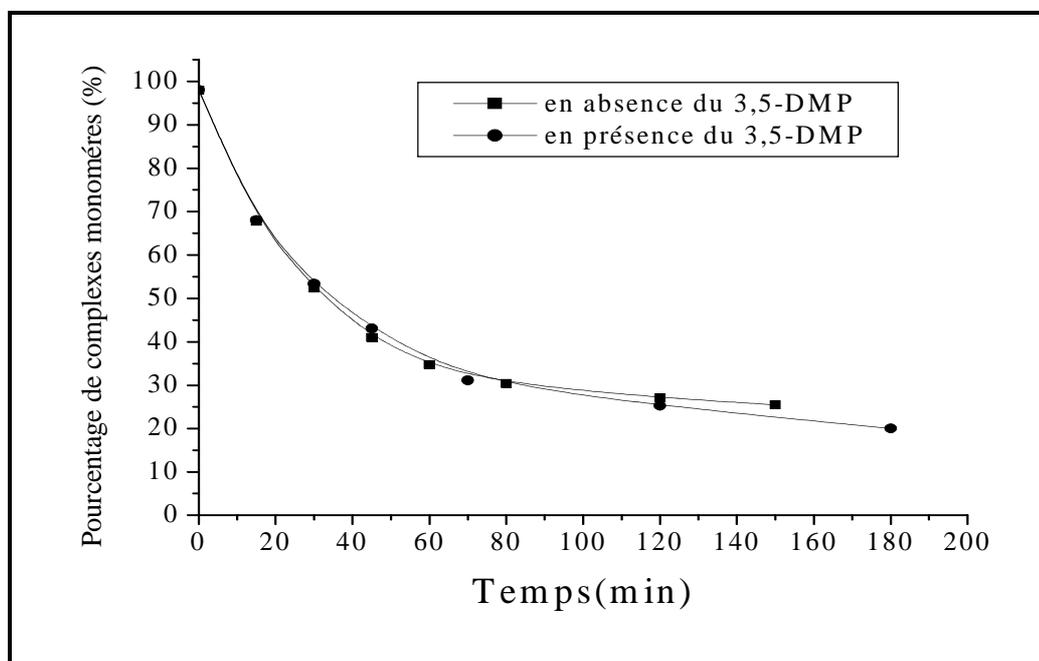


Figure III.3.3: Disparition des complexes monomères dans une solution à $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en Fe(III) en présence et en absence de 3,5-DMP

III.3.1.2. Etude thermique du système 2,6-DMP - Fe(III) en solution aqueuse

• Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution 2,6-DMP -Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 98 % de complexes monomères), maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement.

Sur la **Figure III.3.4**, nous observons que l'absorbance à 270 nm correspondant au 2,6-DMP évolue rapidement. Outre cela, l'apparition d'une bande vers 420 nm où les aquacomplexes de Fe(III) absorbent très peu, montre de façon claire qu'une transformation s'est produite. Nous avons également observé au cours du vieillissement la présence d'un point isobestique situé à 225 nm, différent de celui observé lors du vieillissement d'une solution de Fe(III) seul ($\lambda = 215 \text{ nm}$), confirmant ainsi la présence d'une réaction entre les constituants du mélange. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Mazellier [7].

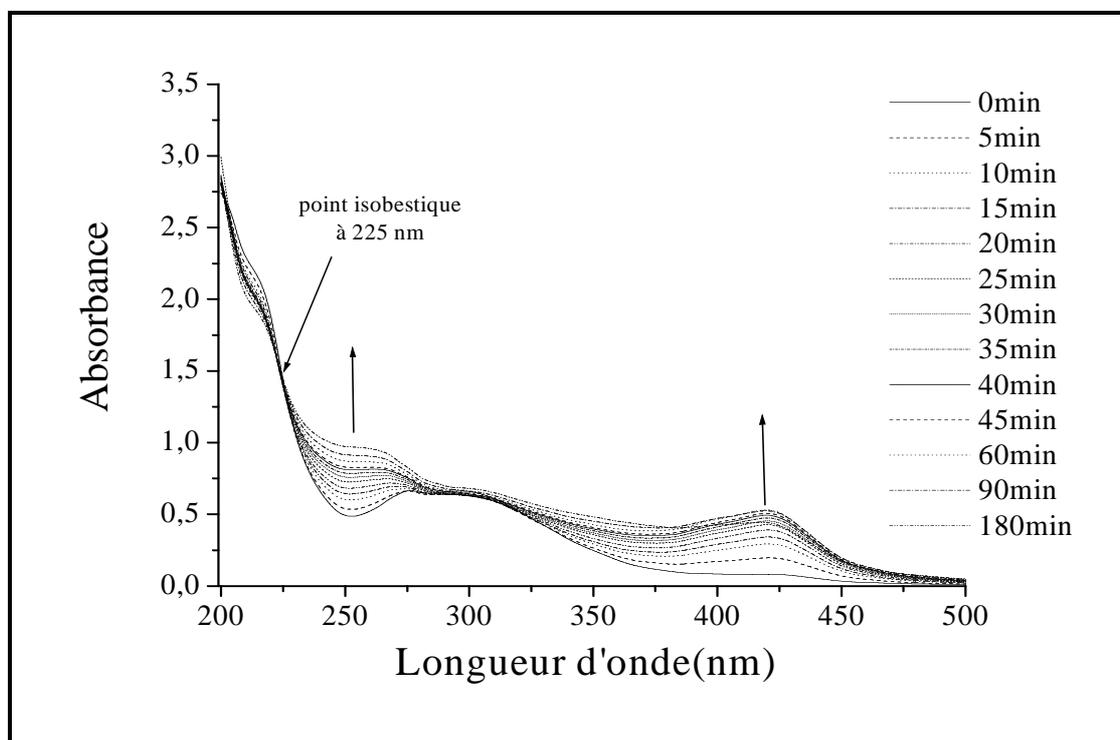


Figure III.3.4 : Evolution du spectre UV-Visible lors du vieillissement du mélange 2,6-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ 98 % de complexes monomères). T=23° C, pH=3.18

Pour mieux voir ce fait, nous avons suivi l'évolution de l'absorbance à 420 nm et 365 nm du mélange 2,6-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ avec 98% de monomère) ainsi que celle du Fe(III) seul (3×10^{-4} mol.L $^{-1}$,98% de monomère) dans les mêmes conditions expérimentales.

Le suivi de l'absorbance à 420 nm au cours du vieillissement montre une augmentation rapide pour atteindre un palier au bout de 30 minutes (**Figure III.3.5**). La formation d'un produit nouveau est envisagée vu que les complexes de Fe (III) n'absorbent que très peu dans ce domaine.

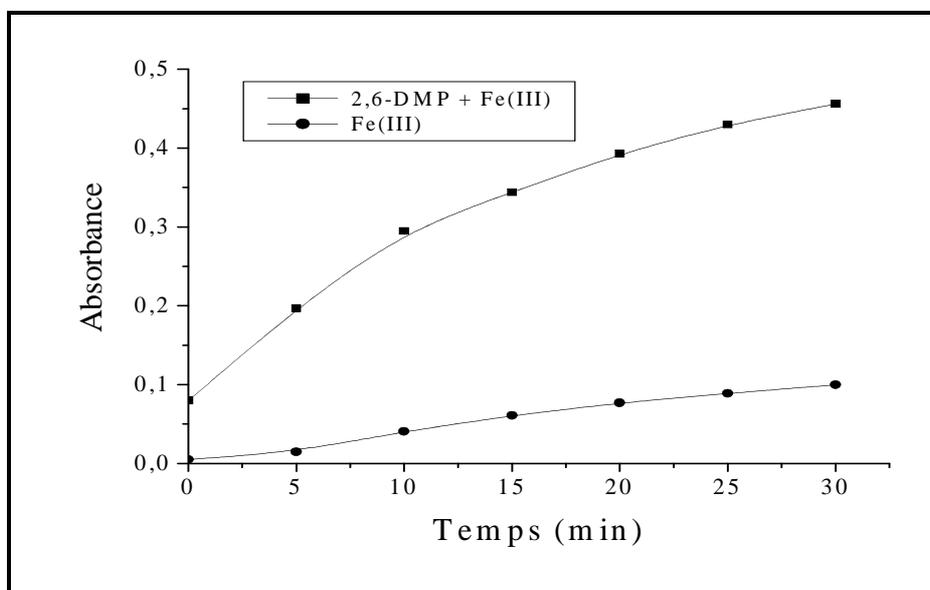


Figure III.3.5: Evolution de la densité optique à 420 nm du mélange 2,6-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % de complexes monomères) et d'une solution de Fe(III) dans les mêmes conditions

De plus cette réaction thermique, peut être mise en évidence sur les courbes représentant l'évolution de l'absorbance à 365 nm du mélange comparée à celle du Fe(III) seul (**Figure III.3.6**).

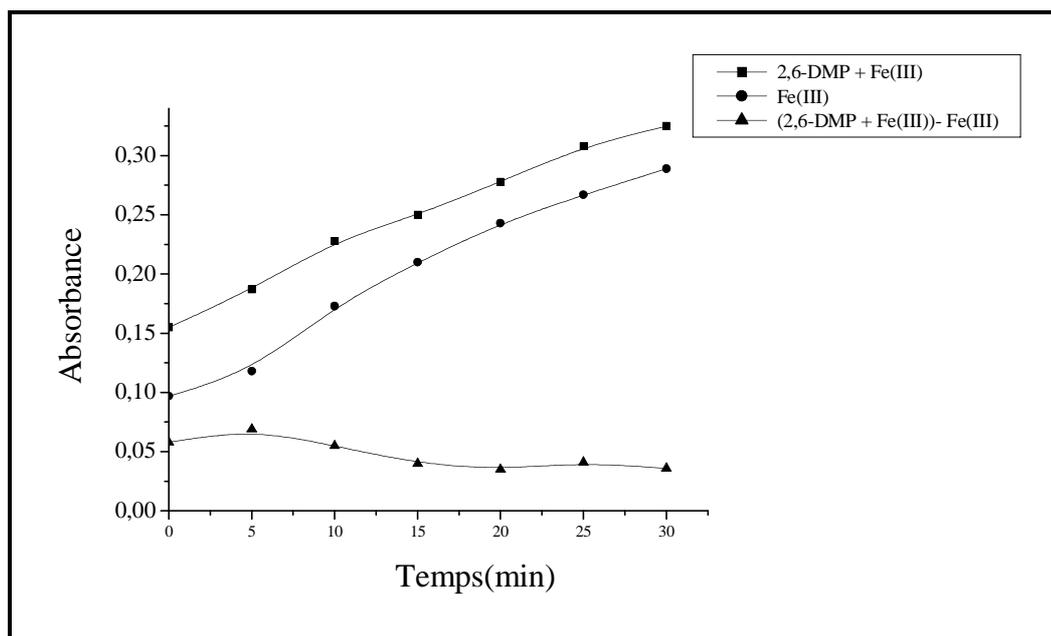


Figure III.3.6 : Evolution de la densité optique à 365 nm lors du vieillissement du mélange 2,6-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % de complexes monomères) et d'une solution de Fe(III) dans les mêmes conditions

• Etude par chromatographie liquide

Dans le but de confirmer le résultat obtenu par spectrophotométrie, nous avons mené également une étude par chromatographie liquide.

Nous avons suivi la disparition de 3,5-DMP et le 2,6-DMP lors du vieillissement thermique des mélanges substrat - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98% de monomères). L'éluant utilisé est un mélange eau/acétonitrile (70/ 30).

L'étude par HPLC (**Figure III.3.7**) a permis de montrer que le 3,5-DMP n'a subi aucune dégradation dans nos conditions expérimentales, alors qu'une disparition appréciable du 2,6-DMP est observée. Mazelier et al. ont attribué cette disparition à une oxydation de ce composé par les sels de Fe(III) [7].

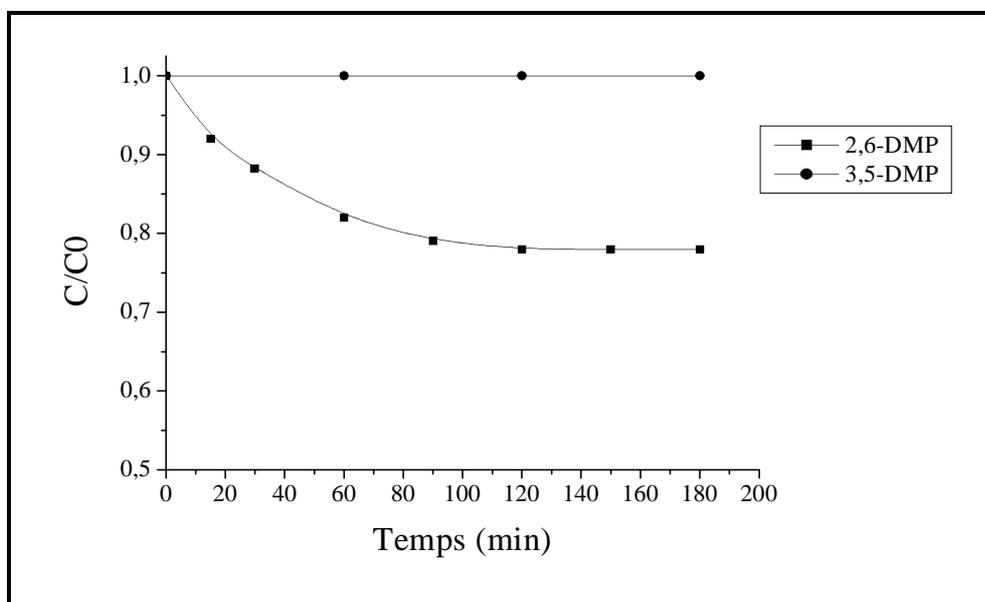


Figure III.3.7 : Disparition du 3,5-DMP et 2,6-DMP lors d'évolution thermique des mélanges substrat - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % de complexes monomères), T=23°C.

III.3.1.3. Influence de la substitution sur comportement thermique du système substrat - Fe (III)

Pour mettre en évidence l'implication de la substitution (méthyle) sur le phénomène thermique, nous avons choisi le m-méthylphénol (possédant un méthyle) et le phénol (ne comportant aucune substitution).

Dans les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment, nous avons enregistré le

spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche contenant un mélange du substrat - Fe(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 98% d'espèces monomères).

➤ **Etude thermique du système m-méthylphénol - Fe(III) en solution aqueuse**

Le spectre d'absorption UV-Visible du mélange m- méthylphénol - Fe(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 98 % de complexes monomères) est caractérisé par une augmentation de la densité optique à 270 nm.

Nous avons constaté également, au cours du vieillissement, que l'absorbance croît de part et d'autre de la bande située à 297nm, correspondant à l'espèce Fe(OH)²⁺ et la présence d'un point isobestique vers 215 nm (**Figure III.3.8**).

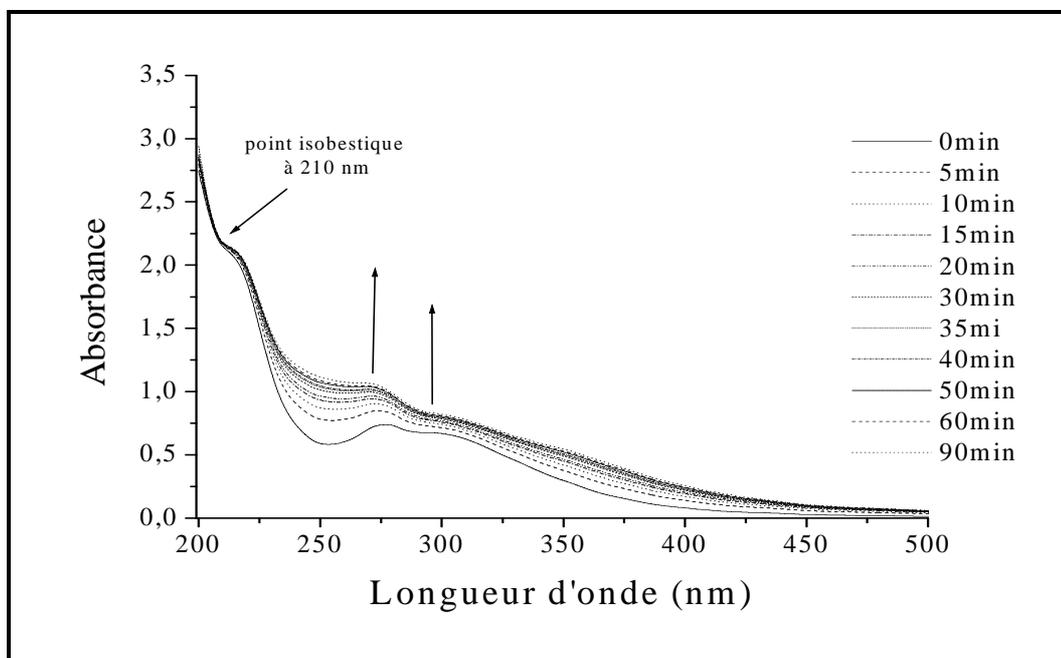


Figure III.3.8 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'un mélange m- méthylphénol - Fe(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 98 % de complexes monomères) lors de la réaction thermique, T=23°C, pH=2.8

Comme nous pouvons le constater sur la **figure III.3.9**, le spectre du mélange est la somme des spectres de m- méthylphénol et le Fe(III) à différents temps lors de la réaction thermique.

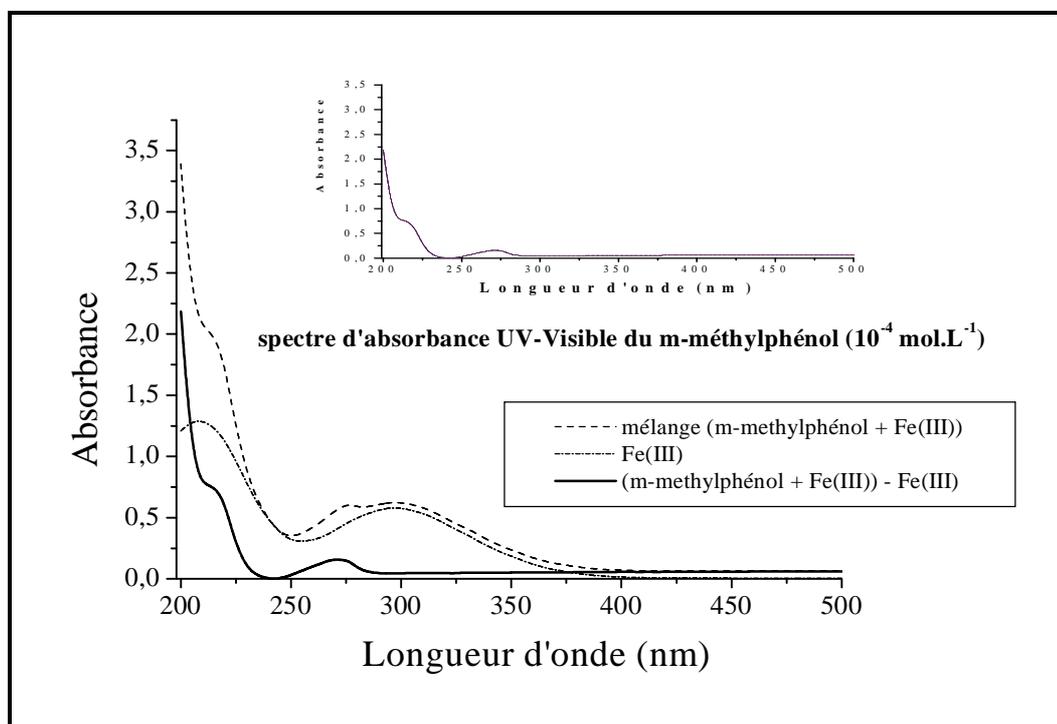


Figure III.3.9 : Spectres d'absorption UV-Visible de :

- Mélange [m-méthylphénol - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$ - 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % monomères)]
- Fe(III) (3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % d'espèces monomères)
- Spectre différence [mélange (m-méthylphénol - Fe(III)) (-) Fe(III)]
- En insert : Spectre UV-Visible du m-méthylphénol (10^{-4} mol.L $^{-1}$)

➤ **Etude thermique du système phénol - Fe(III) en solution aqueuse**

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution contenant un mélange phénol - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ avec 98 % de complexes monomères), maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement. Le spectre d'absorption UV-Visible du mélange évolue très peu et la seule modification observée est probablement due à l'évolution des espèces de Fe(III) en solution (**Figure III.3.10**).

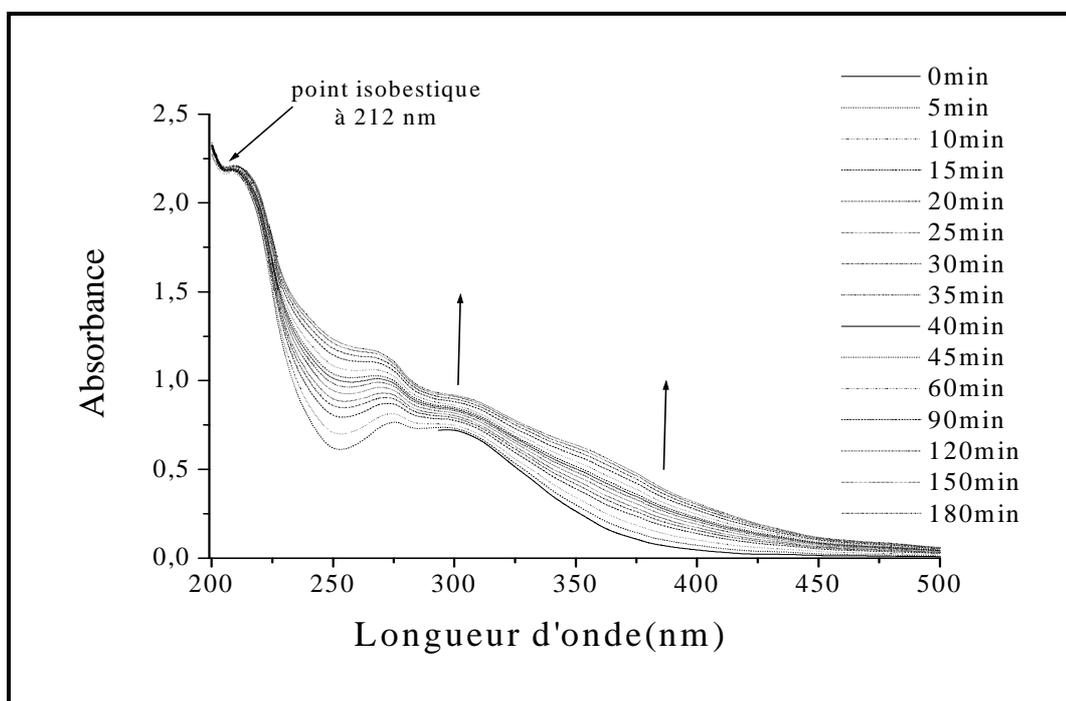


Figure III.3.10 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'un mélange phénol - Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 98 % de complexes monomères) lors de la réaction thermique, $T=23^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3.02$

Le spectre différence obtenu par soustraction du spectre mélange et celui de la solution de Fe(III) seul à différents temps correspond à celui du phénol. La **figure III.3.11** illustre bien cette superposition.

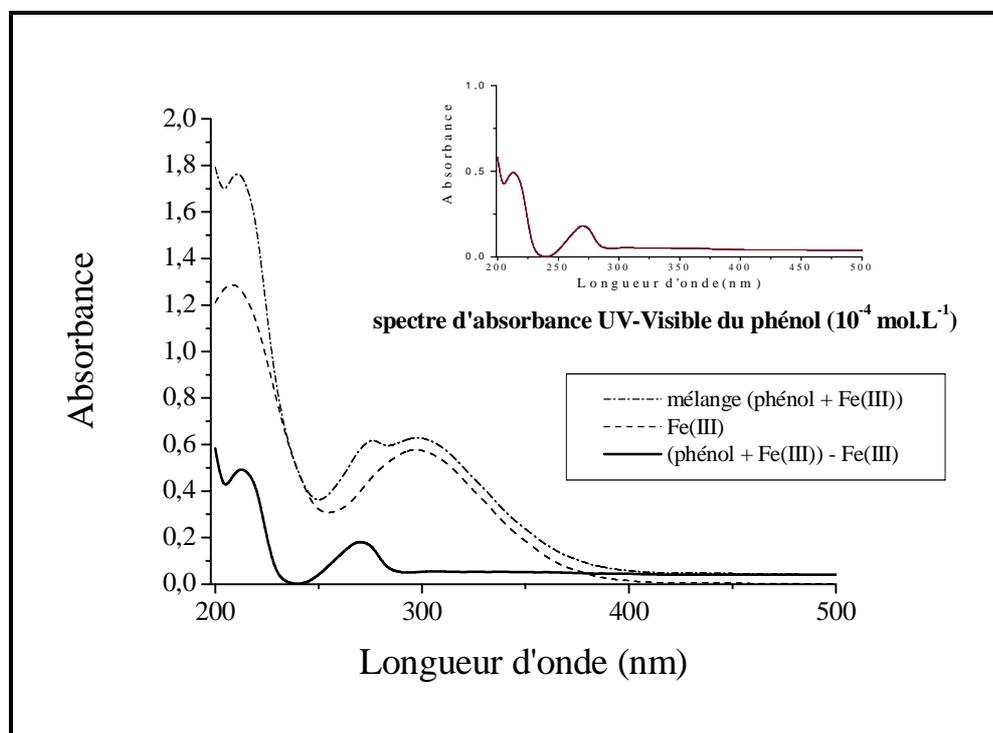


Figure III.3.11 : Spectres d'absorption UV-Visible de :

- Mélange [Phénol - Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 98 % d'espèces monomères)]
- Fe(III) ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 98 % d'espèces monomères)
 - Le spectre différence [mélange (phénol + Fe(III)) (-) Fe(III)]
 - En insert : Spectre UV-Visible du phénol ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

III.3.1.4. Conclusion

Cette étude thermique a permis de mettre en évidence l'absence d'interaction entre les espèces de Fe(III) et le 3,5-DMP en solution. En effet l'évolution de l'absorbance du mélange en fonction du temps est attribuée à la seule évolution des complexes aqueux de Fe(III). Outre cela l'étude par HPLC a permis de montrer que 3,5-DMP n'a subi aucune dégradation.

Cependant une réaction entre le 2,6-DMP et les différents complexes de Fe(III) a été mise en évidence par spectrophotométrie et par HPLC. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par Mazellier et al [7] qui ont montré que la nature de la réaction était une oxydoréduction.

Afin de mettre en évidence l'effet du substituent méthyle sur la réaction thermique avec le Fe(III), les différents spectres obtenus montrent l'absence d'interaction avec le phénol et le m-méthylphénol. Par ailleurs l'étude par HPLC a permis de montrer que ces substrats n'ont subi aucune dégradation. Ces résultats montrent l'effet nul du substituant méthyle sur la réaction thermique.

III.3.2. Etude photochimique du système xylenols - Fe(III) en phase homogène

Dans cette partie, nous exposons en détail la dégradation des xylenols photo induite par les sels de Fe(III) en solution aqueuse dans le but de mieux comprendre le comportement des systèmes xylenols - Fe(III) sous irradiation.

Lors de cette étude aucune complexation n'a pu être mise en évidence par rapport aux molécules étudiées, dans le cas du 3,5-DMP, le comportement photochimique fait uniquement intervenir les complexes aqueux de Fe(III) alors que pour 2,6-DMP d'autres processus vont probablement contribuer à la disparition du substrat.

Nous avons suivi la disparition du substrat sous irradiation monochromatique à 365nm. Au cours de ce travail nous avons étudié l'influence de divers paramètres tels le pourcentage des espèces monomères, la concentration initiale des sels de Fe(III) et du substrat et ainsi que l'effet du tertiobutanol.

D'une façon générale les irradiations à "365 nm" ont été réalisées dans des enceintes elliptiques avec des lampes dont la répartition spectrale de l'émission est la suivante: 313 nm (2%), 334 nm (6,5%), 365 nm (87,5%), 405 nm (2,7%) et 434 nm (1,3%).

III.3.2.1. Photo transformation du substrat sous excitation directe à 365nm

Pour mettre en évidence l'efficacité du processus photo catalytique, nous avons vérifié la contribution de la photolyse directe à la dégradation des polluants étudiés dans nos conditions expérimentales (pH = 5,8, température ambiante). La photo transformation des composés a été réalisée par excitation directe à 365 nm : cette longueur d'onde est présente dans le spectre solaire (cf **Figure I.9**) et assez énergétique pour provoquer les réactions redox conduisant à la dégradation du polluant.

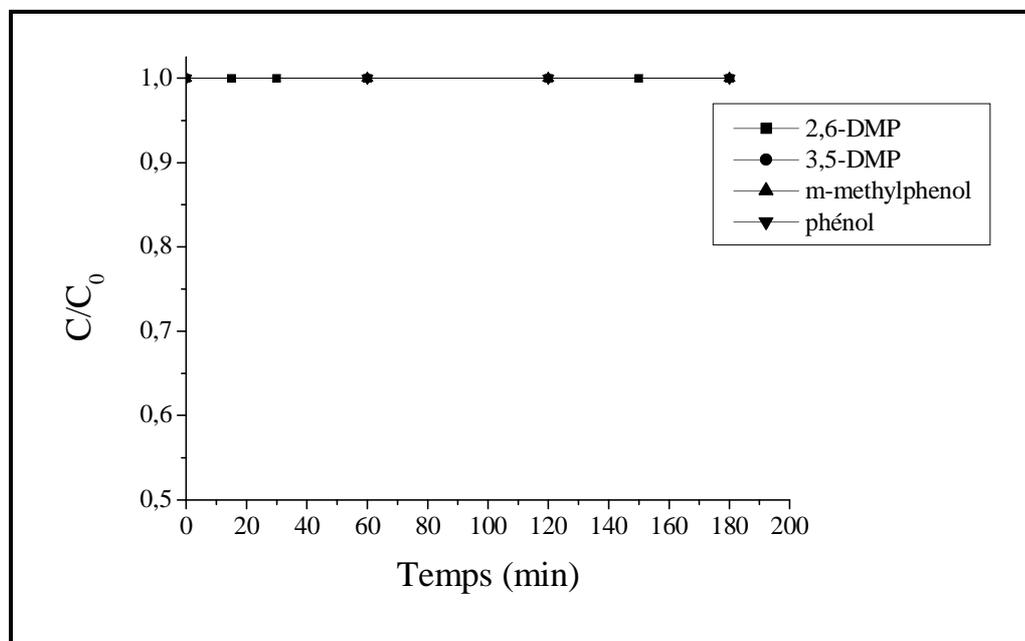


Figure III.3.12 : Cinétique de disparition lors de l'irradiation à $\lambda = 365$ nm des composés étudiés (10^{-4} mol.L $^{-1}$) (phénol, m-methylphenol, 3,5-DMP, 2,6-DMP)

Les molécules étudiées ne montrent aucune disparition sous irradiation directe à la longueur d'onde 365nm (**Figure III.3.12**). On peut donc conclure que l'apport de la photolyse directe est insignifiant en raison du recouvrement quasi nul du spectre d'absorption du polluant et du spectre d'émission de la lampe utilisée.

III.3.2.2. Etude photochimique du mélange 3,5-DMP - Fe(III)

• Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'un mélange 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ avec 98 % de complexes monomères) à différents temps d'irradiation (**Figure III.3.13**). Au fur et à mesure que la réaction évolue, nous avons noté une diminution du maximum d'absorption du 3,5-DMP situé à 270 nm ainsi qu'une diminution de la bande localisée à 297nm. Par ailleurs nous avons noté également l'absence du point isobestique à 215 nm correspondant à l'espèce Fe(OH) $^{2+}$. Ce qui montre une consommation du substrat et du Fe(III).

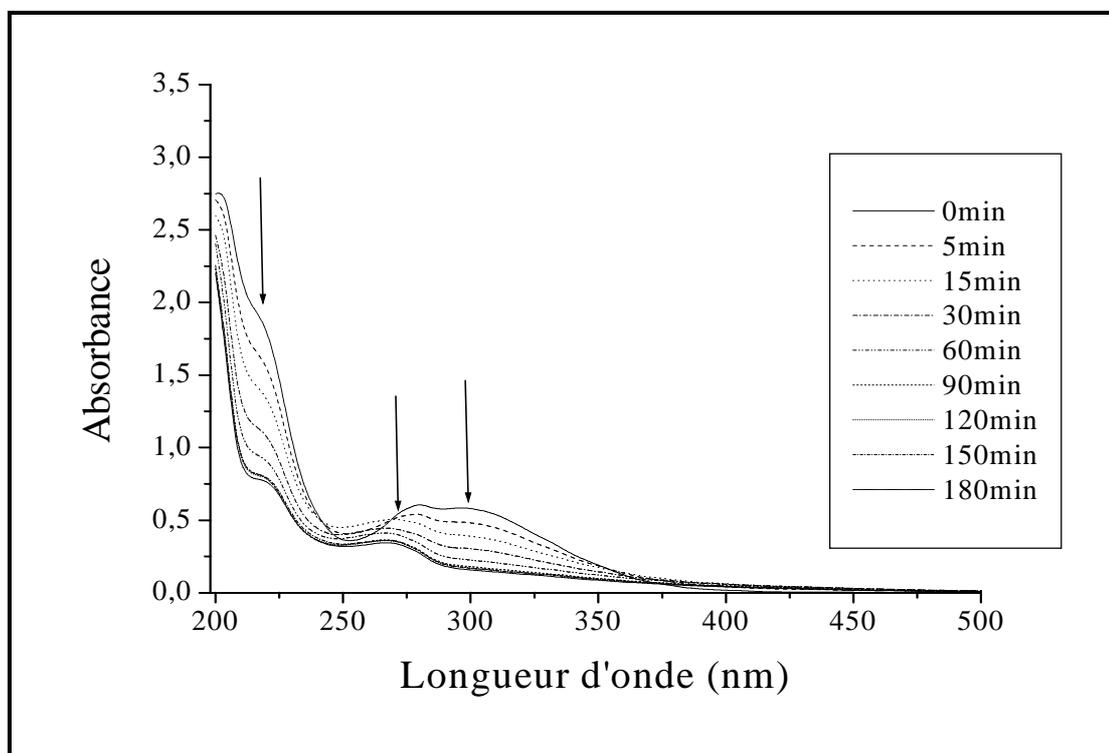


Figure III.3.13 : Evolution du spectre UV-Visible lors de l'irradiation à 365 nm du mélange 3,5-DMP - Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 98 % de complexes monomères)

• **Etude par chromatographie liquide**

L'irradiation à 365 nm d'une solution contenant un mélange 3,5-DMP - Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 98 % de complexes monomères) dans les conditions naturelles de pH et de température conduit à une diminution de la concentration de 3,5-DMP et à la formation de Fe(II).

Nous avons représenté la courbe de disparition du 3,5-DMP dans le mélange irradié, laquelle a été suivie par HPLC. Comme la montre **la figure III.3.14**, la cinétique de disparition du 3,5-DMP est assez rapide au début de la réaction puis elle diminue pour atteindre un pseudo plateau au-delà de 180 min.

La cinétique de disparition du 3,5-DMP obéit à une cinétique d'ordre 1. Étant donné que les variations de la concentration du substrat peuvent être donc exprimées par la relation :

$$\text{Ln } C/C_0 = kt$$

$$\text{Soit } C = C_0 \exp(-kt)$$

Résultats et discussions

Où :

C est la concentration du substrat à l'instant t.

C_0 est la concentration initiale du substrat.

k représente la constante de vitesse de réaction. La valeur de k ainsi déterminée est égale à $8.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

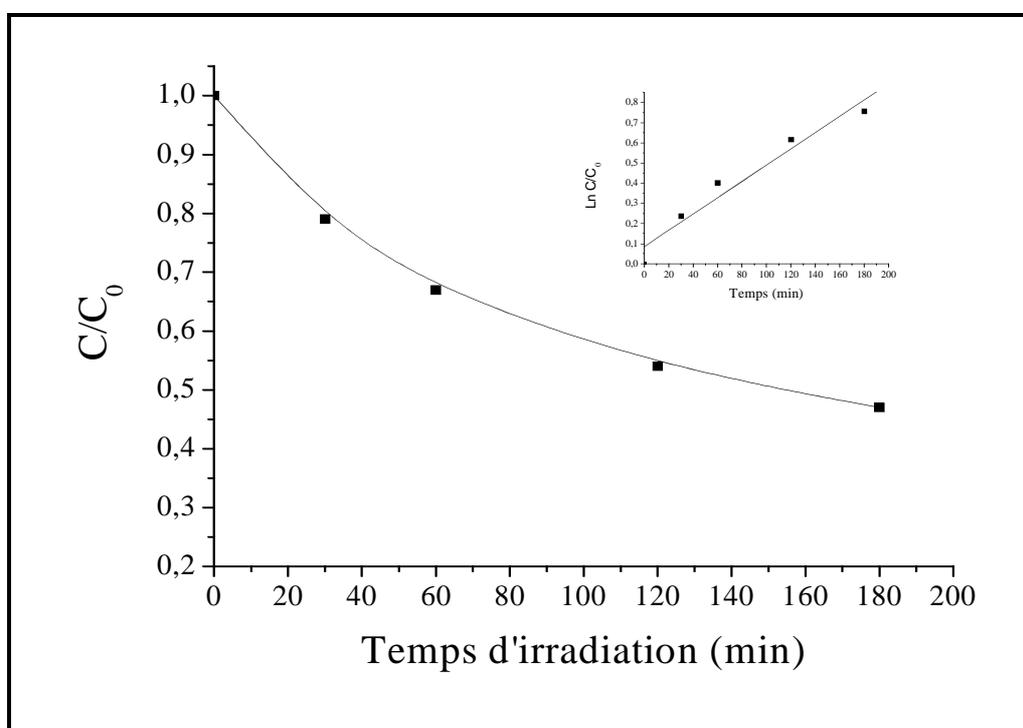


Figure III.3.14 : Cinétique de disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation du mélange 3,5-DMP - Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 98 % de complexes monomères) à 365 nm

Il convient de signaler que la disparition progressive du 3,5-DMP dans le mélange conduit à la formation de photoproduits décelables au bout de 10 minutes d'irradiation sous forme de nouveaux pics dont les plus importants sortent avant le substrat de départ. Ceci montre que ces derniers sont plus polaires que le produit parent.

La figure III.3.15 illustre la cinétique de formation des principaux produits intermédiaires caractérisés par une durée de vie assez longue.

Résultats et discussions

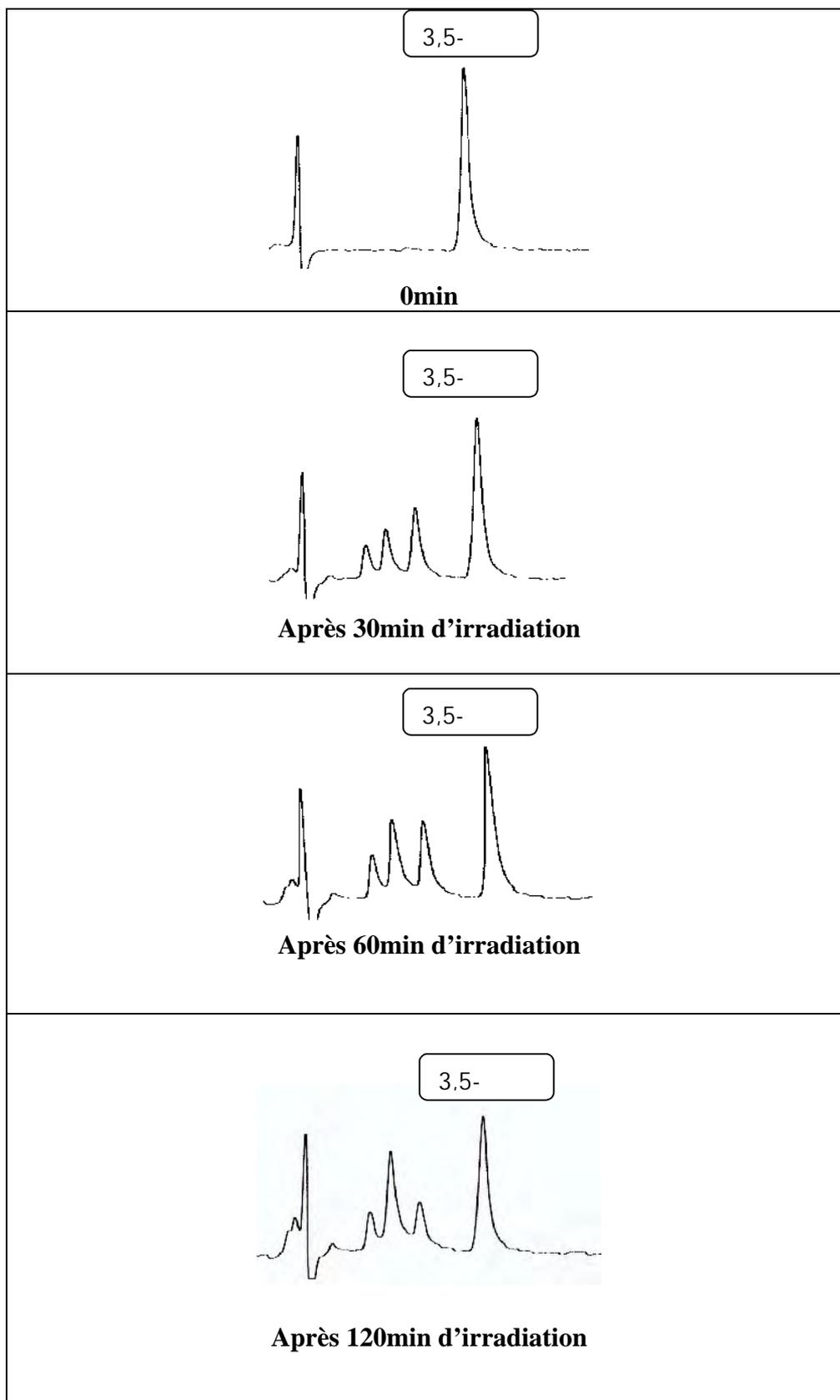


Figure III.3.15 : Chromatogrammes d'un mélange 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ avec 98 % de complexes monomères) à différents temps d'irradiation à 365 nm
Conditions d'élution : 30% acétonitrile - 70% H $_2$ O

Formation du Fe(II)

Le Fe(II) provenant de la photoréduction des complexes aqueux du Fe(III) a été également suivi lors de l'irradiation du mélange 3,5-DMP - Fe(III) par dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline.

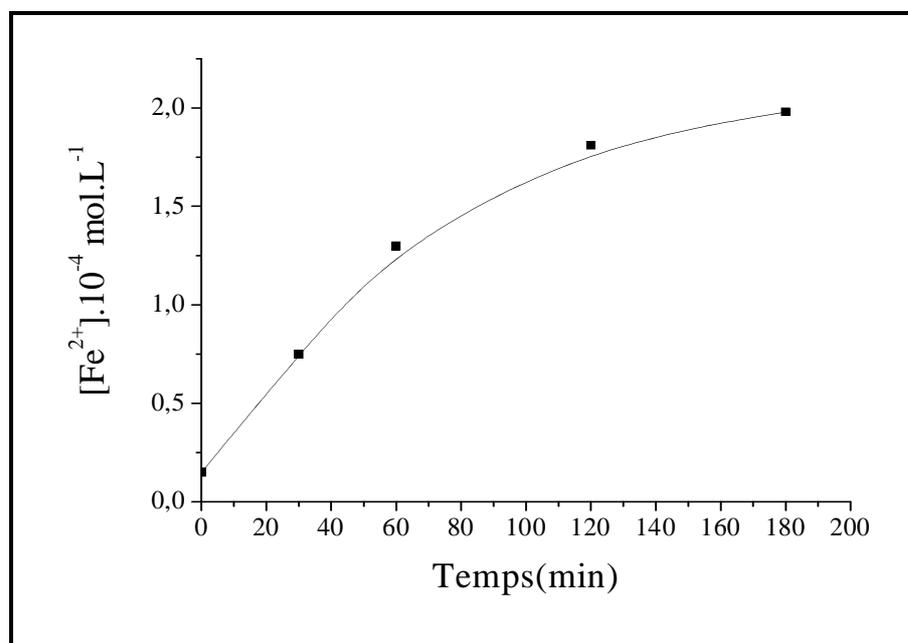
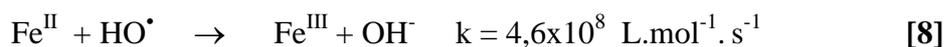


Figure III.3.16 : Formation de Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm de mélange 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ avec 98 % de complexes monomères)

La formation de Fe(II) est rapide au début de l'irradiation puis atteint un pseudo plateau au bout de 180 min d'irradiation (**Figure III.3.16**). La concentration au plateau avoisine $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$. Elle représente la concentration photostationnaire obtenue lors de l'irradiation de la solution, Ceci peut être expliqué par la réoxydation du Fe(II) en Fe (III) selon différentes voies :

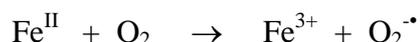
- L'oxydation du fer ferreux en fer ferrique est envisagée par l'intermédiaire des radicaux hydroxyle ou hydroperoxyde selon les réactions :



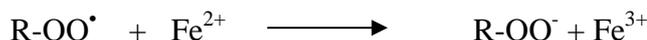
Résultats et discussions



Malgré la très faible absorbance à $\lambda > 300\text{nm}$, l'irradiation d'une solution aérée de Fe(II) à 365 nm conduit, par un processus de transfert d'électron, à la formation de l'anion superoxyde comme il a été rapporté par Catastini et al selon la réaction [10]:



En présence d'oxygène, les radicaux HO^{\bullet} peuvent également intervenir dans le mécanisme pour régénérer indirectement le Fe(III) selon la séquence des réactions suivantes [11] :



Etude paramétrique du système

➤ Influence du pourcentage de monomères

Pour mettre en évidence l'implication de l'espèce monomère dans le processus photochimique, nous avons irradié à 365nm les mélanges 3,5-DMP - Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) contenant différents pourcentages initiaux de complexes monomères (98%, 60%, 30%).

L'examen de **la figure III.3.17** révèle que les courbes de disparition de 3,5-DMP ont des allures similaires montrant une disparition d'autant plus rapide que le pourcentage de l'espèce monomère est plus élevé. Ce fait pourrait être attribué à la production des radicaux HO^{\bullet} générés par les espèces monomères qui sont d'autant plus importants que le pourcentage est élevé [1].

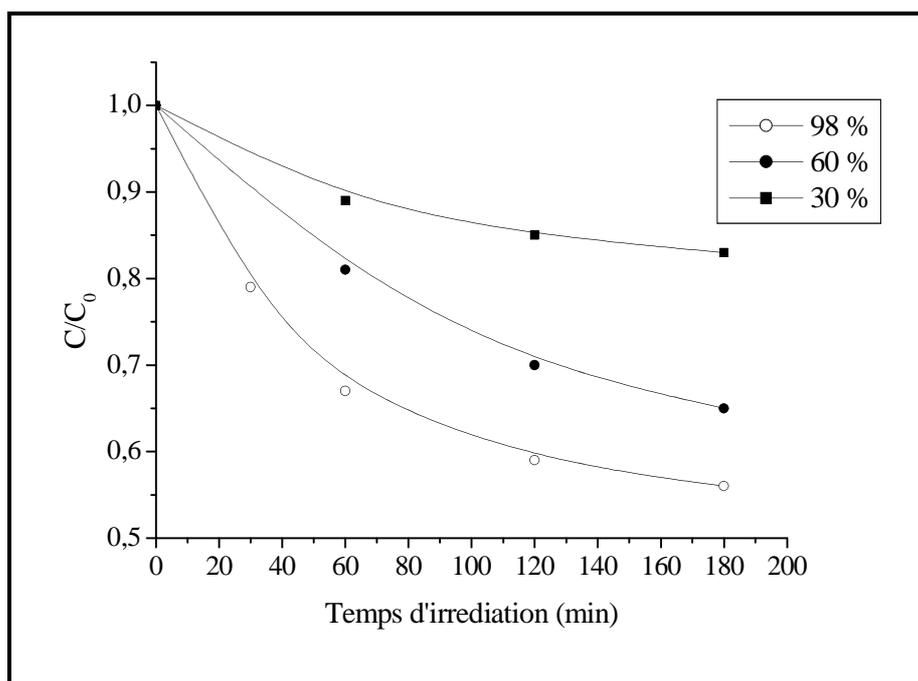


Figure III.3.17 : Cinétiques de disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$) à différents pourcentages de complexes monomères.

Il convient de mentionner que les vitesses initiales de disparition de 3,5-DMP dépendent également du pourcentage de complexes monomère comme l'indique le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Vitesses initiales de disparition du 3,5-DMP et constantes de vitesses à différents pourcentages de complexes monomères

% d'espèces monomères	30	60	98
$V_0 \times 10^{-7}$ mol.L $^{-1}$.min $^{-1}$	2,01	4,04	8,16
k (min $^{-1}$)	0,002	0,004	0,008

Formation du Fe(II)

Résultats et discussions

Nous avons suivi la formation du Fe(II) lors de l'irradiation du mélange 3,5-DMP - Fe(III) à 365 nm à différents pourcentages de complexes monomères (**Figure III.3.18**).

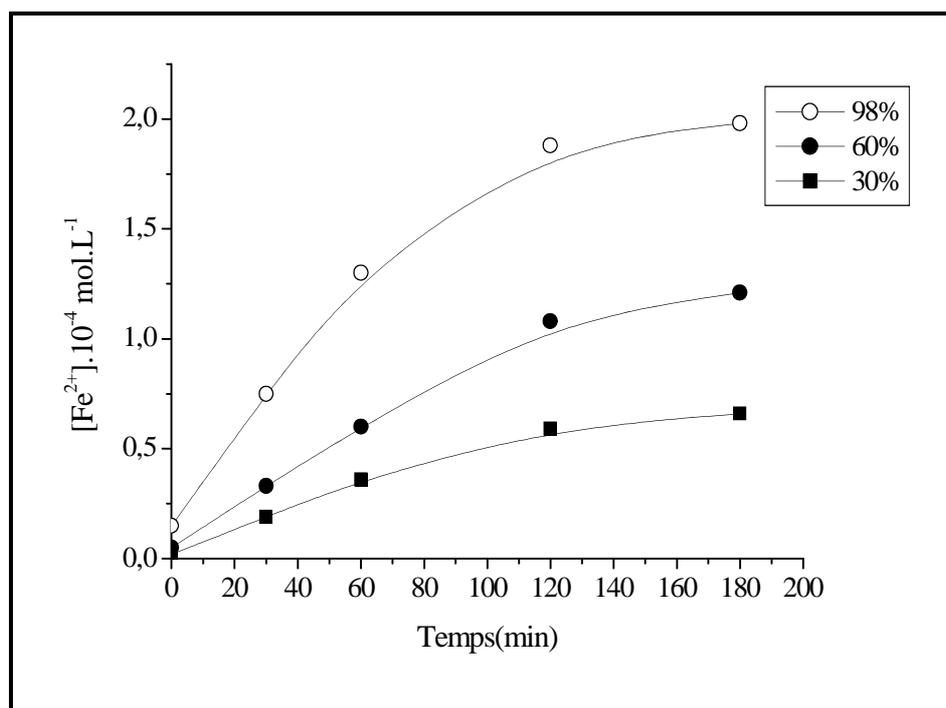


Figure III.3.18 : Cinétiques de formation de Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹) à différents pourcentages de complexes monomères.

Les cinétiques de formation de Fe(II) ont la même allure : la formation de Fe(II) est très rapide en début d'irradiation puis elle ralentit et atteint une valeur plateau au-delà de 180 minutes.

Il convient de mentionner que la vitesse initiale de formation de Fe(II) et la valeur de la concentration en Fe(II) au plateau augmentent quand le pourcentage de complexes monomère augmente (**Tableau III.4**)

Tableau III.4 : Les vitesses initiales de formation de Fe(II), et [fer(II)] au plateau obtenus lors de l'irradiation des mélanges 3,5-DMP - Fe (III) à 365 nm à différents pourcentages de complexes monomères

% d'espèces monomères	30	60	98
V ₀ de formation de Fe(II) (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$11,7 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$

Résultats et discussions

$[\text{Fe(II)}]_{\text{plateau}}$ (mol.L ⁻¹)	$0,66.10^{-4}$	$1,21.10^{-4}$	$1,98.10^{-4}$
--	----------------	----------------	----------------

➤ Influence de la concentration initiale du Fe(III)

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale de Fe(III) sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier sa concentration, en gardant le même pourcentage de monomères

A travers les résultats obtenus, il ressort que la disparition du 3,5-DMP est rapide en début de réaction puis elle ralentit pour atteindre un pseudo plateau au bout de 180 minutes (**Figure III.3.19**).

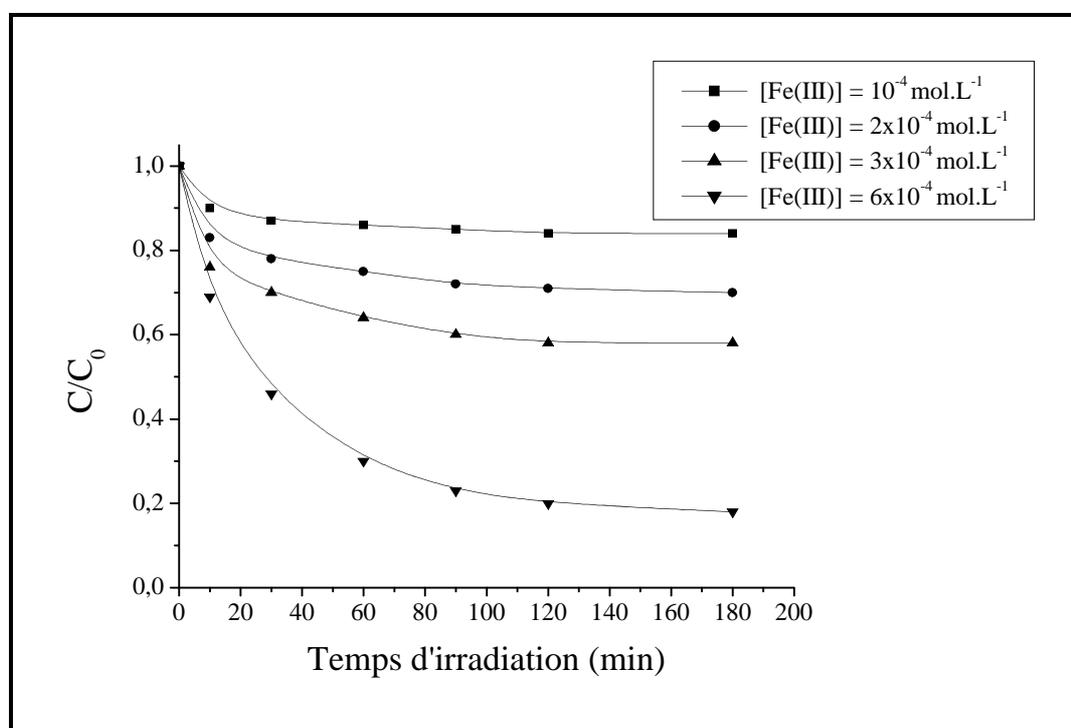


Figure III.3.19 : Cinétiques de disparition du 3,5-DMP (10^{-4} mol.L⁻¹) lors de l'irradiation à 365 des mélanges 3,5-DMP - Fe(III) avec 98 % de complexes monomères à différentes concentrations initiales de Fe(III)

Par ailleurs, en examinant les résultats obtenus, on constate que l'écart entre le palier est proportionnel à la concentration initiale en Fe(III). Pour vérifier l'existence d'un rapport de proportionnalité nous avons tracé le taux d'élimination en fonction de la concentration initiale de Fe(III) (**Figure III.3.20**)

Résultats et discussions

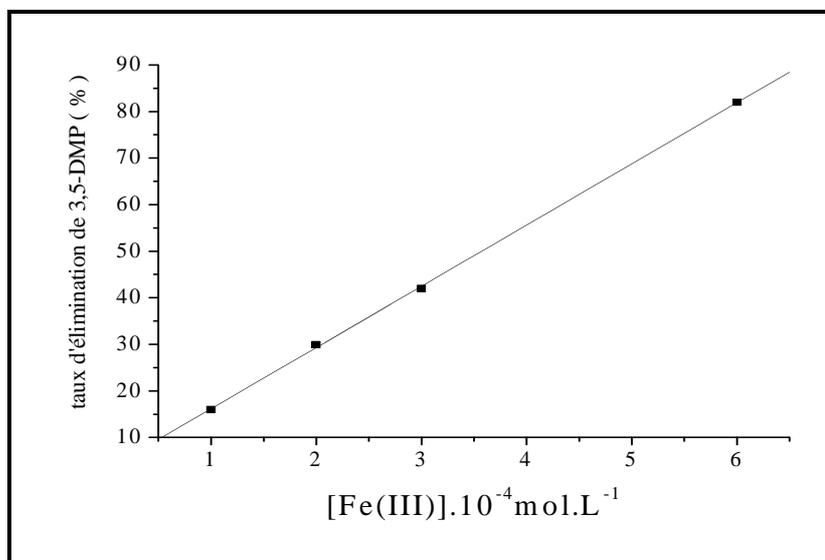


Figure III.3.20 : Taux de disparition du 3,5-DMP en fonction de la concentration initiale de Fe(III) à 180min.

Il est intéressant de mentionner que le taux de disparition du 3,5-DMP croît lorsque la concentration initiale en Fe(III) augmente. Ce fait peut être attribué à la grande concentration des espèces monomères en solution qui favorisent la production des radicaux hydroxyle responsables de la dégradation du polluant.

Par ailleurs, la vitesse initiale de disparition du 3,5-DMP augmente proportionnellement avec la concentration initiale en Fe(III) comme le montre la **figure III.3.21**.

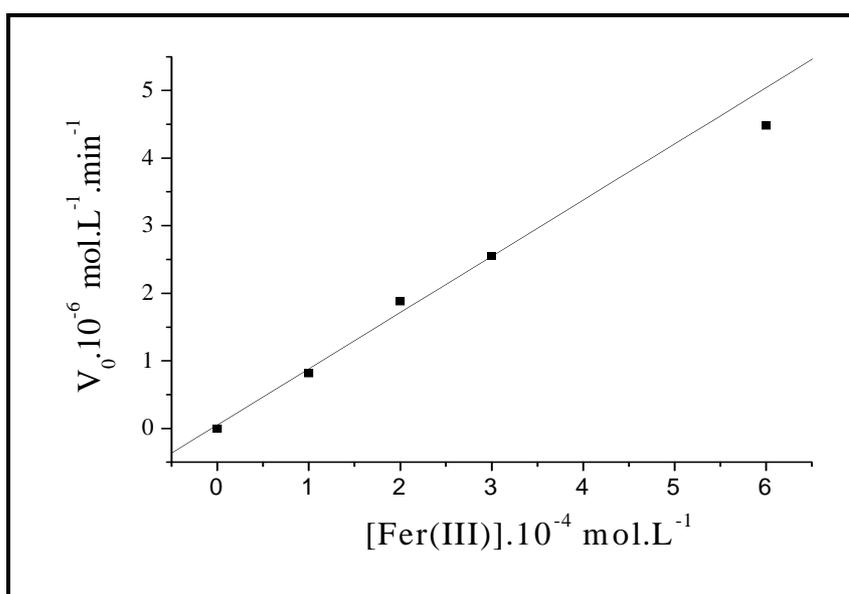


Figure III.3.21 : Vitesse initiale de disparition de 3,5-DMP en fonction de la concentration de Fe(III)

Résultats et discussions

Ceci est en faveur d'un seul et même phénomène dont l'ampleur est corrélée à la concentration en Fe(III).

Formation du Fe(II)

Les courbes représentant la formation de Fe(II) ont la même allure que celles obtenues précédemment : elle est très rapide au départ et atteint une valeur maximale au bout d'environ 2 heures d'irradiation. Il ressort également un rapport de proportionnalité entre la concentration initiale de Fe(III) et la concentration de Fe(II) formé (**Figure III.3.22**).

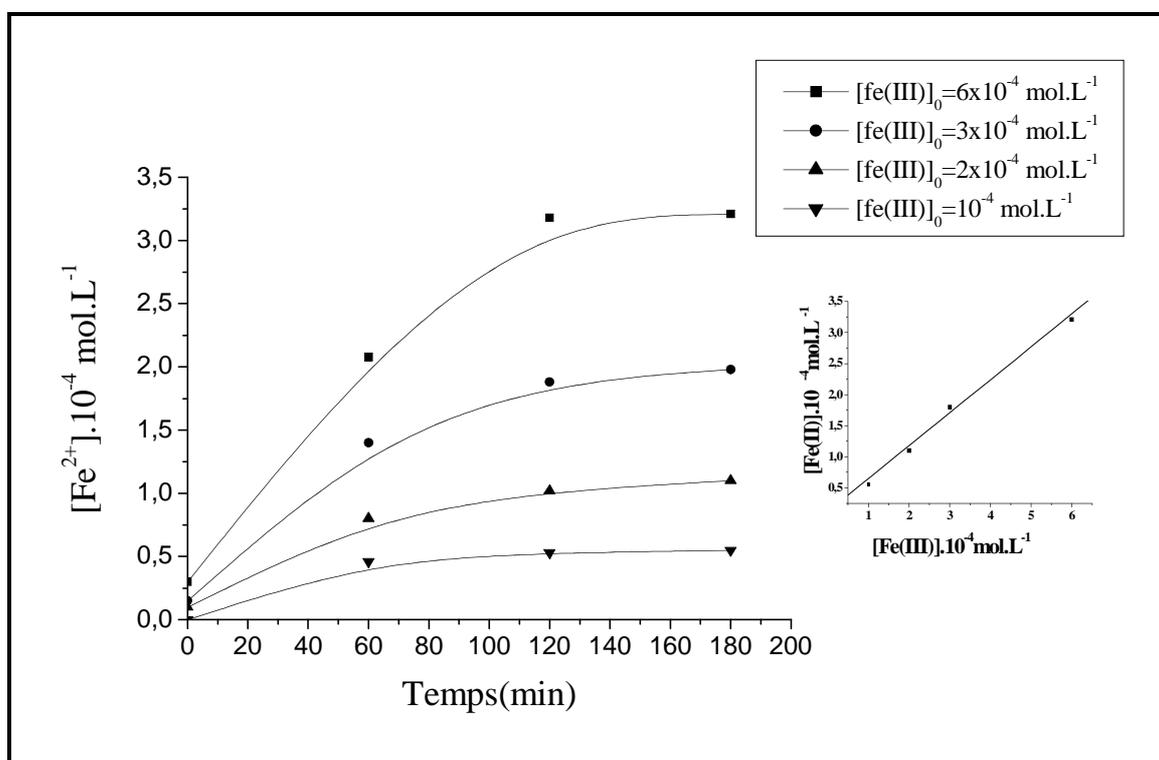


Figure III.3.22 : Cinétiques de formation de Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm d'un mélange 3,5-DMP - Fe(III) ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 98 % de complexes monomères) à différentes concentrations de Fe(III)

En insert : La concentration de Fe(II) formé à 180min en fonction de la concentration initiale de Fe(III)

Il faut également noter que la vitesse initiale de formation de Fe(II) et la concentration de Fe(II) au plateau augmentent lorsque la concentration en Fe(III) augmente.

➤ **Influence de la concentration initiale du substrat**

Nous avons également suivi la cinétique de disparition photochimique du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm de mélanges 3,5-DMP - Fe(III) ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \leq [3,5\text{-DMP}] \leq 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 98 % de complexes monomères) (**Figure III.3.23**)

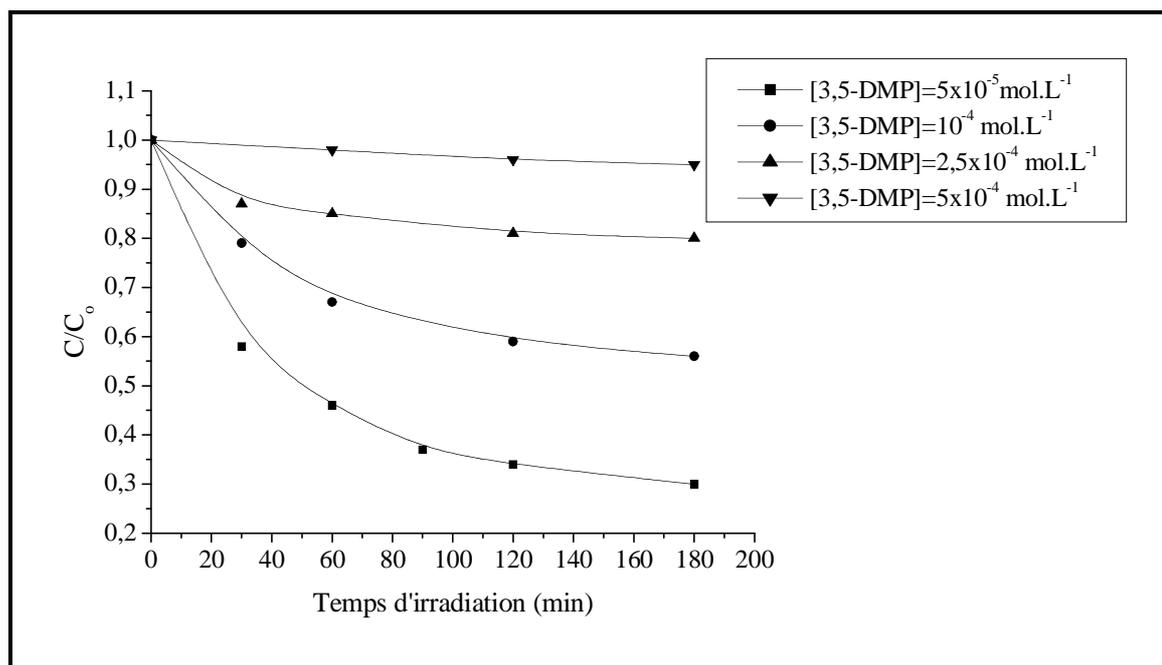


Figure III.3.23 : Cinétiques de disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm de mélanges 3,5-DMP - Fe(III) à différentes concentrations de 3,5-DMP avec $[\text{Fe(III)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 98 % de complexes monomères)

Les courbes représentant les cinétiques de disparition du polluant montrent que la vitesse de réaction est d'autant plus lente que la concentration initiale en substrat est plus importante. Ceci s'explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour les espèces réactives photogénérées est naturellement plus faible.

Sur **la figure III.3.24** il apparaît clairement, que le taux de disparition de 3,5-DMP augmente lorsque la concentration de polluant diminue.

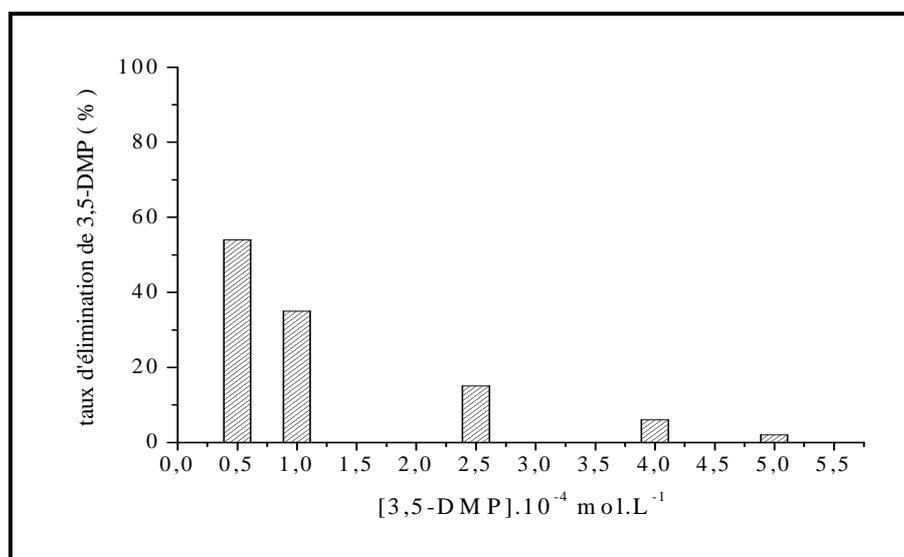


Figure III.3.24 : Taux de disparition du 3,5-DMP en fonction de la en fonction de la concentration initiale du 3,5-DMP à t = 60min

➤ Mise en évidence de la contribution des HO[•]

L'addition du tertiobutanol (1% v/v), utilisé comme piège à radicaux hydroxyle lors de l'irradiation à 365nm d'un mélange de 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L⁻¹, 3×10^{-4} mol.L⁻¹, 98% de monomères), inhibe la réaction photochimique à un taux de 80 - 90%. Cette inhibition bien qu'elle ne soit pas totale permet de mettre en évidence l'implication majoritaire des radicaux hydroxyle (Figure III.3.25).

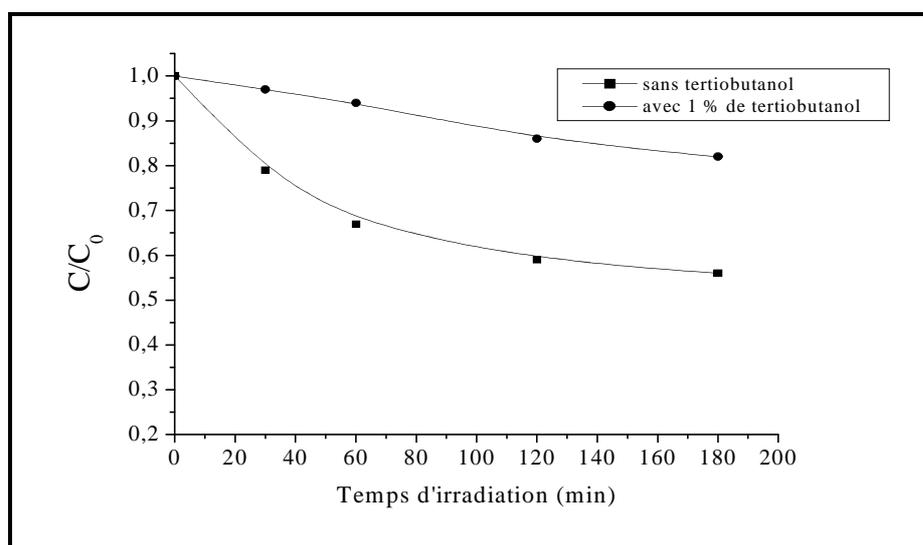


Figure III.3.25 : Cinétiques de disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm de mélanges 3,5-DMP - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$ 98 % de complexes monomères) en présence et en absence de tertibutanol.

III.3.2.3. Etude photochimique du mélange 2,6-DMP - Fe(III)

Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons observé une réaction d'oxydation thermique entre le Fe(III) et le 2,6-DMP dans nos conditions expérimentales.

La présence d'une interaction, en absence de lumière provoquant une disparition du 2,6-DMP pouvait laisser penser que les espèces radicalaires ne sont pas les seules responsables de la dégradation du 2,6-DMP (Figure III.3.26).

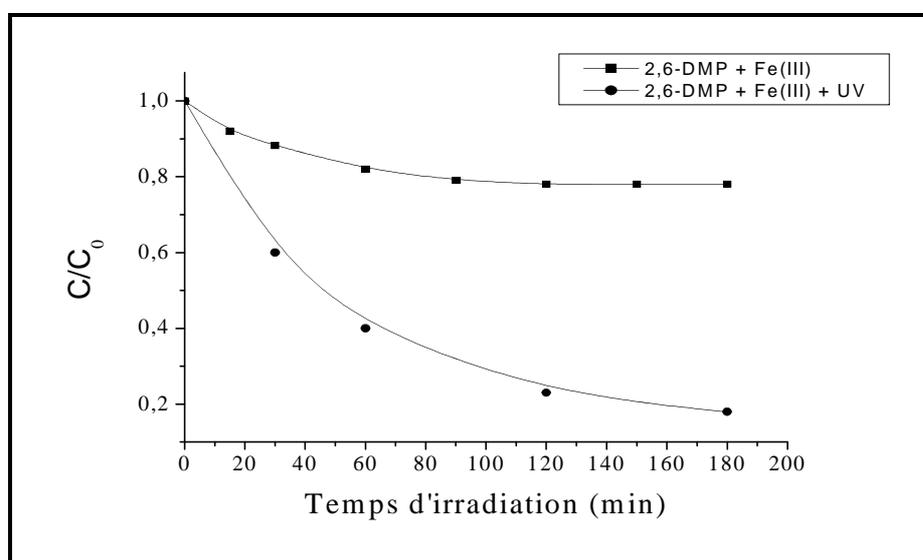


Figure III.3.26 : Cinétiques de disparition thermique et photochimique (365 nm) du 2,6-DMP (10^{-4} mol.L $^{-1}$) en présence de Fe(III) (3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % de complexes monomères)

La première interprétation logique était l'effet conjugué du processus thermique à l'effet photochimique. La réaction globale serait donc une somme pondérée de la contribution thermique avec la contribution photochimique tout en sachant que cette dernière est prédominante. Cependant, Mazelier a montré une orientation différente du processus thermique quand l'effet de la lumière est impliqué [7].

IV.3.2.4. Influence de la substitution sur le cours de la réaction

Pour mettre en évidence l'influence de la substitution (groupement méthyle) sur le cours de la réaction, nous avons suivi les cinétiques de photo dégradations des différentes molécules

Résultats et discussions

(2,6-DMP, 3,5-DMP, m-méthylphénol, phénol) induites par Fe(III) dans les mêmes conditions.

L'examen de **la figure III.3.27** révèle que les courbes de disparition ont des allures similaires montrant une cinétique plus rapide pour le 2,6-DMP. A l'origine de cette différence l'oxydation thermique.

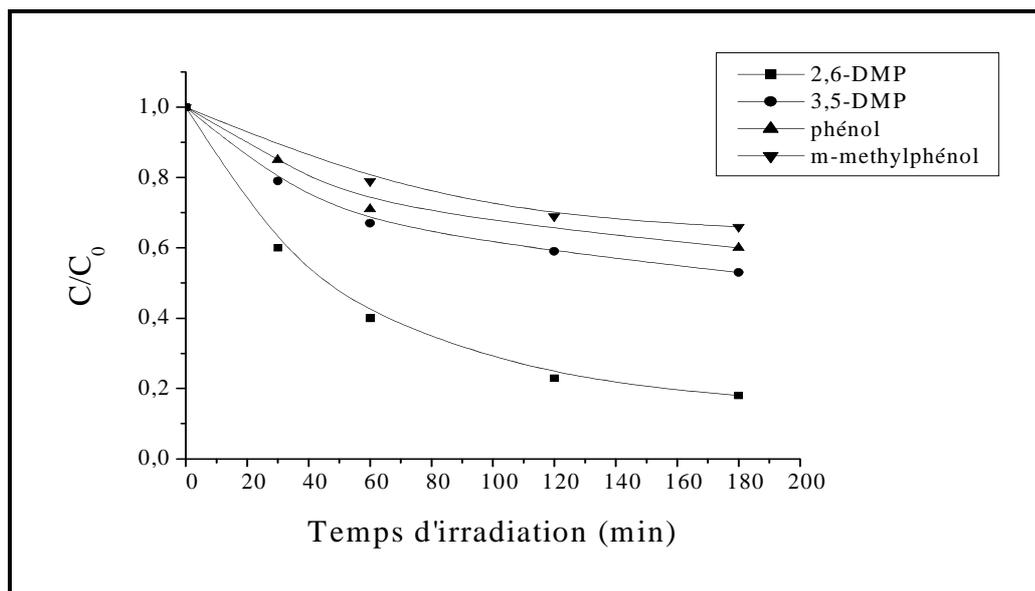


Figure III.3.27 : Disparition des différents composés phénoliques étudiés lors de l'irradiation à 365nm de mélange substrat - Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$, 3×10^{-4} mol.L $^{-1}$, 98 % de complexes monomères)

Par ailleurs, en se basant sur les résultats consignés dans le **tableau III.5**, on note que le taux de disparition des polluants étudiés à différents temps diminue dans l'ordre suivant : 2,6-DMP, 3,5-DMP, phénol, m-méthylphénol. Ceci peut être lié à la structure de la molécule.

Tableau III.5 : Taux d'élimination à différents temps d'irradiation pour les systèmes étudiés

Mélanges	taux d'élimination % à t=30min	taux d'élimination % à t=60 min	taux d'élimination % à t=120 min	taux d'élimination % à t=180 min
2,6-DMP – Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$)	40	60	77	82
3,5-DMP – Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$)	21	33	41	47
phénol – Fe(III) (10^{-4} mol.L $^{-1}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$)	15	29	35	40

Résultats et discussions

m-méthylphénol – Fe(III) (10^{-4} mol.L ⁻¹ – 3.10^{-4} mol.L ⁻¹)	11	21	31	34
---	----	----	----	----

Ces résultats montrent la faible influence de la substitution (méthyle) sur la cinétique de la réaction photochimique.

III.3.2.5. Conclusion

À travers les résultats obtenus nous pouvons conclure que les xylénols peuvent être dégradés en présence de lumière de façon efficace par les radicaux HO[•], résultant du transfert de charge dans le complexe Fe(OH)²⁺.

Le taux de disparition du 3,5-DMP augmente lorsque la concentration de Fe(III) augmente et que le pourcentage de l'espèce monomère est plus élevé.

La formation de Fe(II) et la valeur de la concentration en Fe(II) au plateau augmentent avec le pourcentage d'espèces monomères.

La disparition du 3,5-DMP en présence du tertiobutanol, utilisé comme piège à radicaux, est fortement inhibée montrant ainsi l'implication majoritaire des radicaux hydroxyle dans le processus photochimique.

Enfin notons le faible effet de la substitution méthyle sur le cours de la réaction photochimique.

III.4. ETUDE DU SYSTEME XYLENOLS-GOETHITE EN PHASE HETEROGENE

La Goethite en solution aqueuse a été utilisée en tant que photoinducteur dans le but de dégrader différents substrats organiques. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique cet hydroxyde de fer quand il est soumis à une irradiation lumineuse, peut induire la dégradation du polluant.

L'objectif du présent travail est de montrer l'efficacité de cet oxyhydroxyde à photoinduire la dégradation de polluants organiques.

La Goethite que nous avons synthétisée au niveau de notre laboratoire a fait l'objet d'une étude de caractérisation réalisée par deux méthodes spectroscopiques permettant de confirmer sa structure.

Afin de mettre en évidence la stabilité d'une suspension de Goethite (α -FeOOH) en solution aqueuse, nous avons suivi l'évolution de cet hydroxyde en solution aqueuse 1g/l pendant une semaine. Nous avons entamé une étude sur les interactions de la Goethite avec différentes molécules organiques (déjà utilisées en phase homogène chapitre IV.3.) à l'obscurité et à température ambiante.

En présence de la lumière, l'évolution du système xylenols - Goethite a été suivie par spectrophotométrie et par chromatographie. Le Fe(II) résultant de cette réaction photo oxydoréduction peut éventuellement être suivi par dosage à l'orthophénanthroline.

Pour faire apparaître l'influence de différents paramètres tels que le pH, la concentration de la Goethite, la concentration du substrat et la contribution des radicaux hydroxyl sur le cours de la réaction photochimique, une étude a été également réalisée avec 3,5-DMP.

Comme en phase homogène, Pour faire apparaître l'effet de la substitution (méthyle) sur le cours de la réaction photochimique nous avons travaillé avec les mêmes molécules citées en chapitre III.3

• Caractérisation de la Goethite (α -FeOOH)

L'oxyhydroxyde de Fe(III) (α -FeOOH) utilisé pour induire la dégradation des polluants organiques a été synthétisé selon la méthode décrite par Atkinson (cf partie expérimentale chapitre II). Nous avons caractérisé ce produit par deux techniques spectroscopiques :

Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

Le spectre de diffraction des rayons X relevé d'un échantillon de Goethite synthétisée montre que cet hydroxyde a une structure cristalline (**Figure III.4.1**).

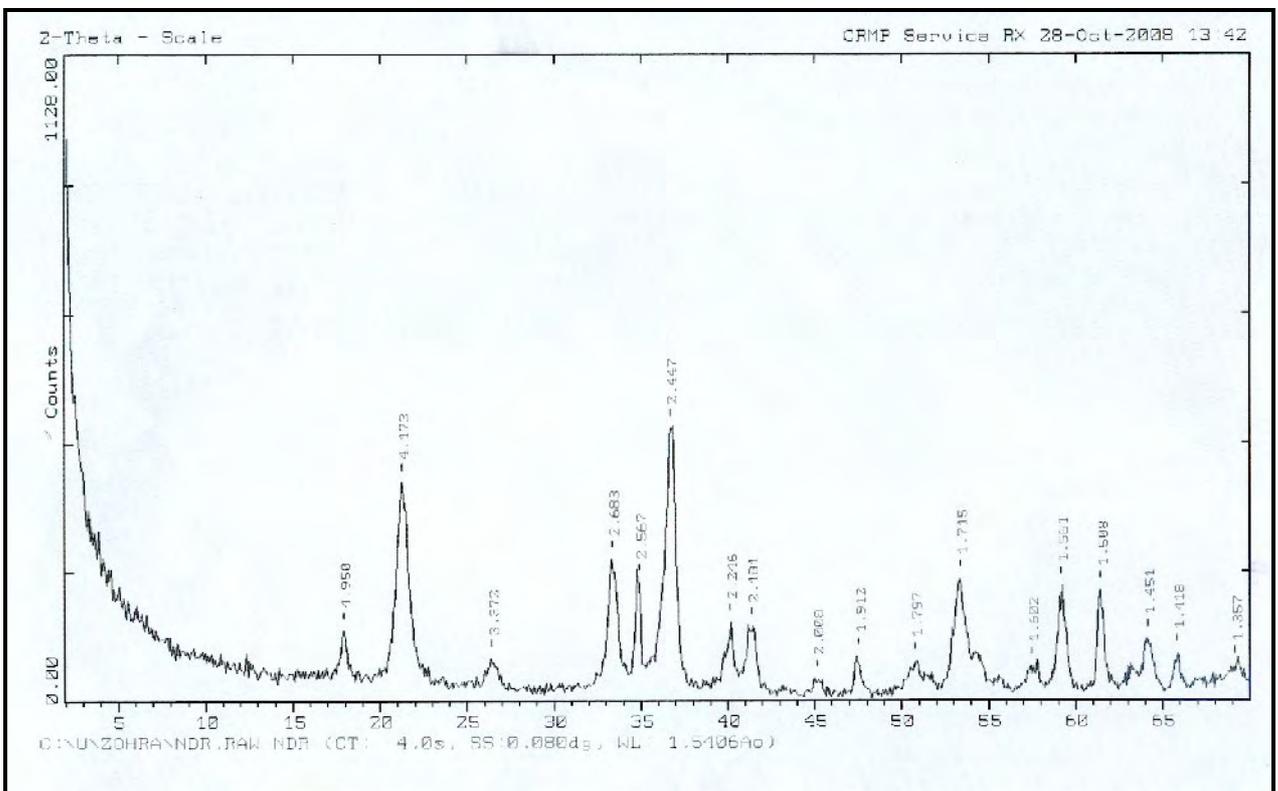


Figure III.4.1 : Spectre de diffraction des rayons X de la Goethite

Outre cela, la comparaison avec les fiches ASTM des produits de référence montrent que ce solide est bien la Goethite (**Figure III.4.2**). Le spectre de diffraction des rayons X obtenu est parfaitement similaire au spectre de Goethite pur annoncé dans la littérature [12,13].

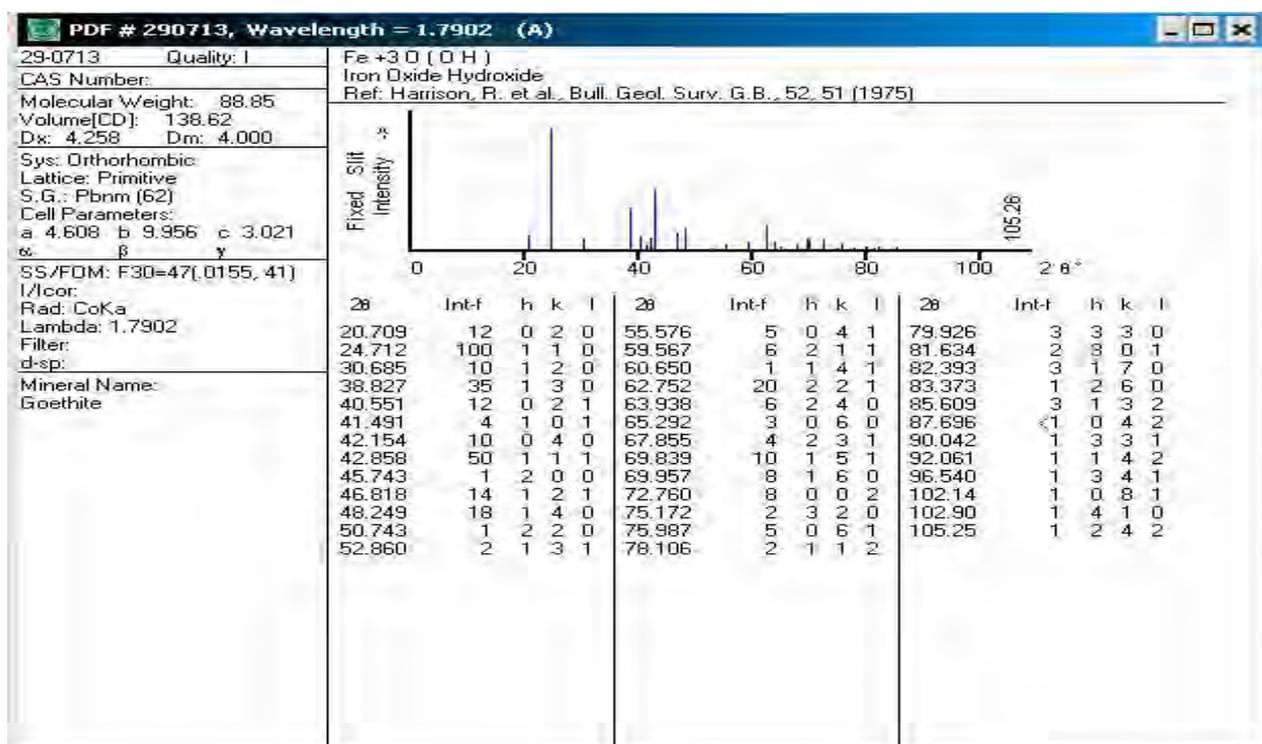


Figure III.4.2 : La fiche ASTM de la Goethite

Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Nous avons reproduit les attributions des bandes fondamentales de spectre infrarouge de notre produit synthétisé.

La bande de forte intensité située à $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée à une vibration de valence du groupe O-H, tandis que celle apparaissant à 1022 cm^{-1} serait à une vibration de déformation de ce même groupe. Outre cela les vibrations apparaissant à environ 630 cm^{-1} pourraient être attribuées à deux types de vibration : déformation au delà du plan du groupe O-H et à une vibration de valence de la liaison Fe-O(**Figure III.4.3**).

Il est intéressant de noter que les vibrations inférieures à 620 cm^{-1} pourraient caractériser la liaison Fe-O de la Goethite. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kustova et al qui ont étudié par spectroscopie IR plusieurs oxyhydroxyde de fer tels que de l'hématite, la lepidocrocite et la Goethite [14].

Les résultats obtenus en spectroscopie infra-rouge confirment et complètent ceux obtenus par Spectroscopie de diffraction (RX).

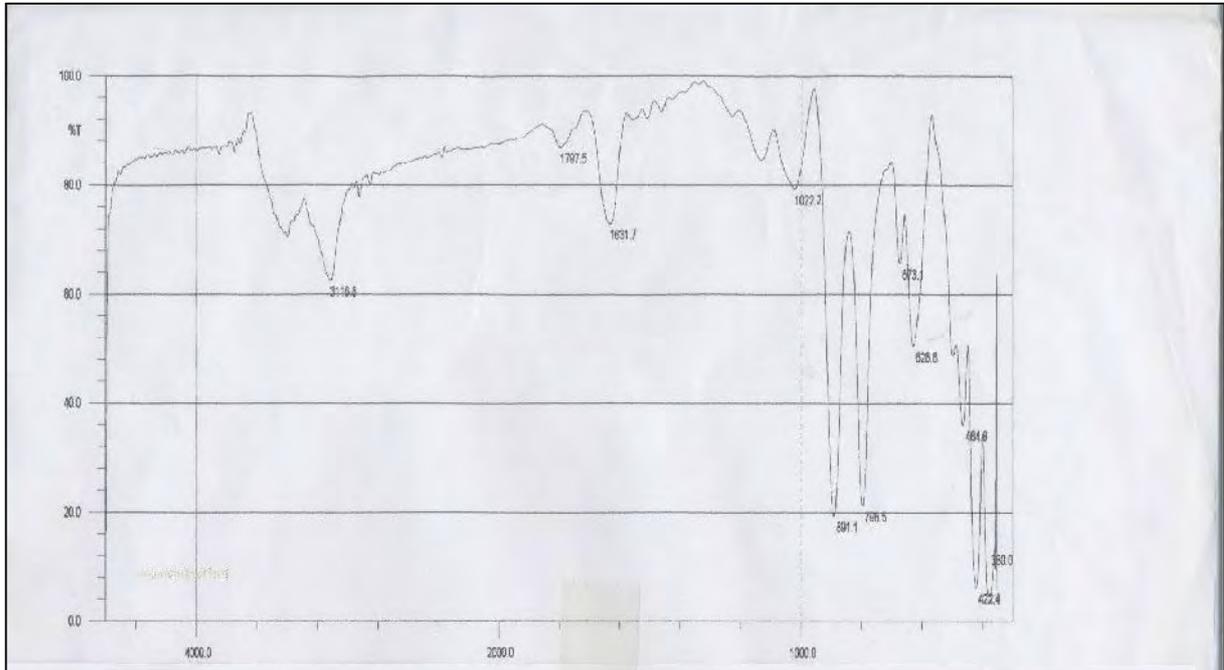


Figure III.4.3: Spectre IR de la Goethite

• **Comportement de la Goethite en suspensions en solution aqueuse**

Cette Goethite synthétisée a été lavée une dizaine de fois à l'eau bidistillée afin de la débarrasser d'un maximum d'impuretés jusqu'à ce que la valeur du pH de l'eau surnageante soit de l'ordre de 7,5. Après filtration, elle a été séchée à l'étuve à 45°C. Nous avons broyé le solide pour avoir une granulométrie exigée par l'analyse.

Nous avons suivi l'évolution de la Goethite (1g.L⁻¹) en maintenant la solution sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant une semaine. Le pH naturel était de 7,5. Une filtration de l'échantillon a été réalisée, à l'aide d'un filtre millipore 0,45 µm, après chaque prélèvement. Les spectres obtenus à différents temps ne présentent aucune absorbance appréciable. Ceci montre la stabilité de la suspension de Goethite en solution aqueuse (**Figure III.4.4**).

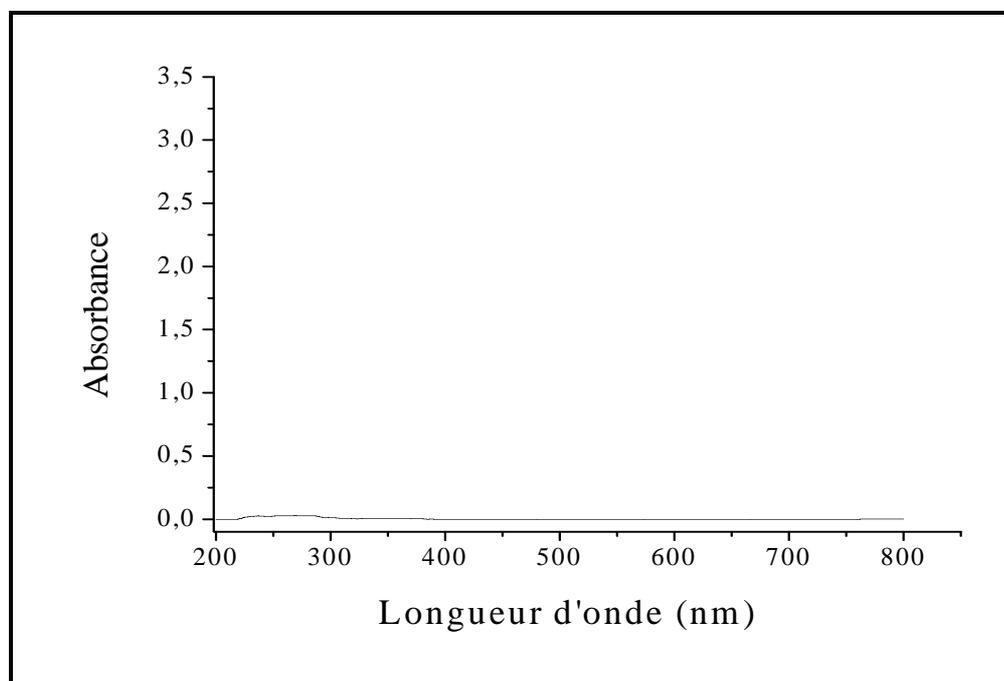


Figure III.4.4 : Spectre UV-Visible d'une eau contenant de la Goethite (1g.L^{-1}) en suspension à $\text{pH} = 7,5$, $T=23^\circ\text{C}$ maintenue à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine.

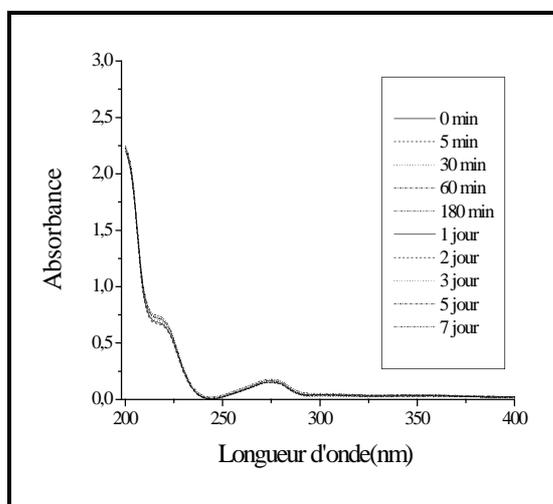
Nous avons suivi également la formation de Fe (II) lors de l'évolution thermique de la Goethite en suspension pendant une semaine. Les résultats ne montrent aucune formation de Fe(II) dans la solution, ce qui confirme bien l'absence de dissolution de la Goethite synthétisée.

III.4.1. Etude du comportement thermique du système xylénols - Goethite

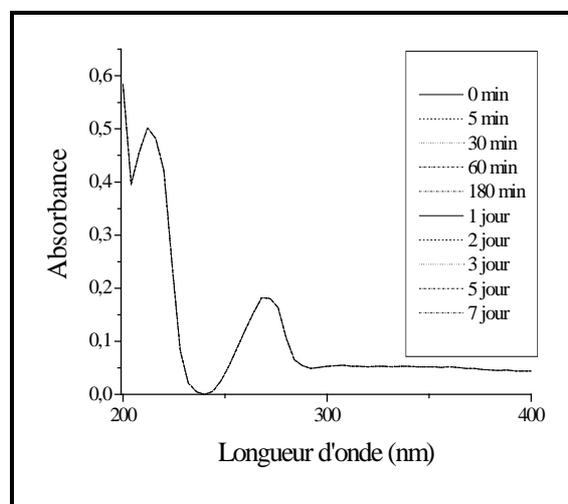
Pour mettre en évidence l'existence d'une éventuelle interaction thermique entre la Goethite et le polluant organique, nous avons suivi l'évolution des mélanges xylénols - Goethite maintenus sous agitation à température ambiante et à l'obscurité pendant une semaine. Deux techniques analytiques ont été utilisées pour suivre cette évolution : HPLC, Spectrophotométrie UV-Visible. Le paramètre pH a été également pris en compte lors du vieillissement de ces mélanges.

- **Etude par spectrophotométrie UV-Visible**

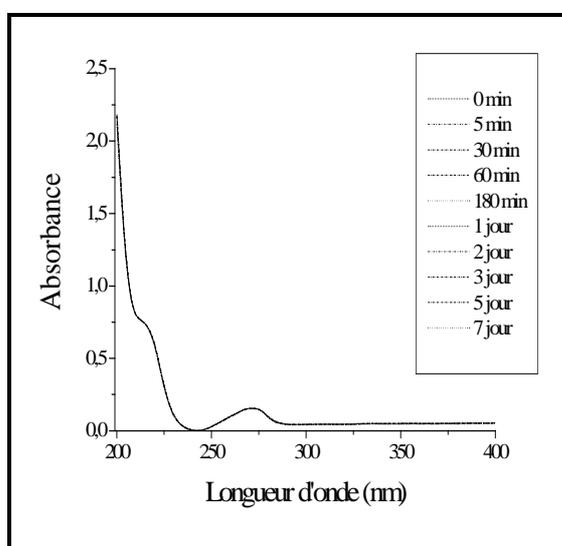
Les spectres UV-visible relevés montrent l'absence de toute interaction entre la Goethite et les polluants étudiés. En effet le spectre du mélange s'est réduit au spectre du substrat (**Figure III.4.5**).



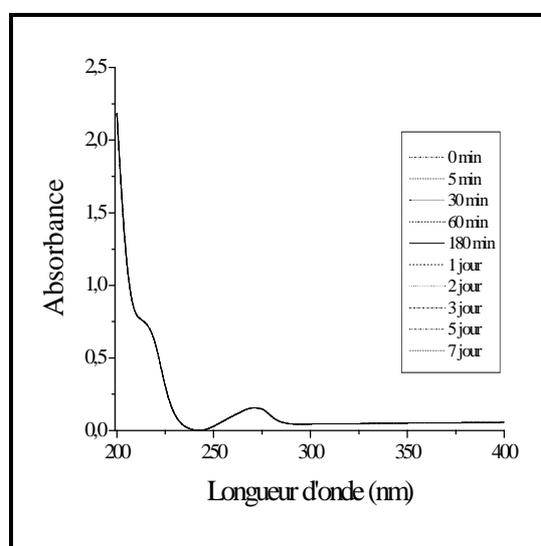
a) 3,5- DMP - Goethite
pH = 6,73



b) phénol - Goethite
pH = 6,68



c) 2,6- DMP - Goethite
pH = 6,87



d) m-méthylphénol - Goethite
pH = 6,70

Figure III.4.5 : L'évolution du spectre d'absorption UV-Visible d'un mélange substrat- Goethite (10^{-4} mol.L $^{-1}$ - 1 g.L $^{-1}$) lors de la réaction thermique.
a) 3,5- DMP - Goethite ,b) phénol - Goethite , c) 2,6- DMP - Goethite
d) m-méthylphenol - Goethite

• **Etude par chromatographie liquide**

Pour compléter cette étude, les analyses par HPLC ont été effectuées et ont confirmé ce qui a été observé par spectrophotométrie. En effet les résultats obtenus montrent que la concentration des substrats est restée quasi constante pendant toute la durée de l'analyse (**Figure III.4.6**).

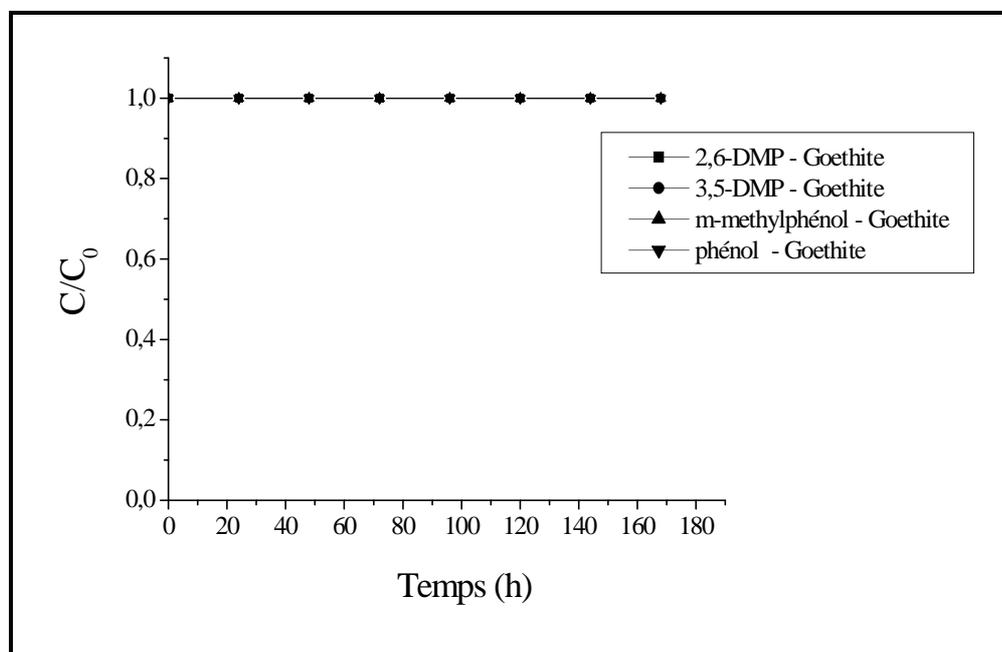


Figure III.4.6 : Cinétique de disparition thermique des substrats dans les mélanges :
2, 6-DMP - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)
3, 5-DMP Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)
m-méthylphénol - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)
phénol - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)
T=23°C

Ces résultats sont en accord avec ceux de Mc Bride et al [15], qui ont obtenu dans le cas 2,6-DMP des résultats similaires lors de l'agitation du mélange 2,6-DMP – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ – 2 g.L⁻¹, pH =7,5) plusieurs jours à température ambiante de l'ordre de 22°C et à l'obscurité. De même, Eric et al [16] ont obtenu des résultats identiques pour le phénol avec des concentrations initiales allant de 2-100 µM, en travaillant avec une concentration de Goethite égale à 23 mg.L⁻¹, la température et le pH d'expérience étaient de 24 °C et 5,8 respectivement.

• Conclusion

On peut donc conclure que dans nos conditions expérimentales de température et de pH aucune interaction polluant organique – Goethite à l'état fondamentale n'a été décelée. La formation de Fe(II) a été également suivie dans la même période et montre l'absence totale de cet élément en solution.

III.4.2. Etude du comportement photochimique du système xylénols - Goethite

Lors de l'irradiation des mélanges xylénols – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) à 365 nm à différents temps, nous avons suivi par HPLC, comme dans la partie précédente III.3.2, l'évolution de la concentration des différents polluants utilisés.

Les cinétiques de disparition représentées sur **la figure III.4.7** montrent que les courbes de disparition des substrats étudiés ont une allure similaire même si la réaction avec DMP évolue plus rapidement que celle observée avec le m-méthylphénol

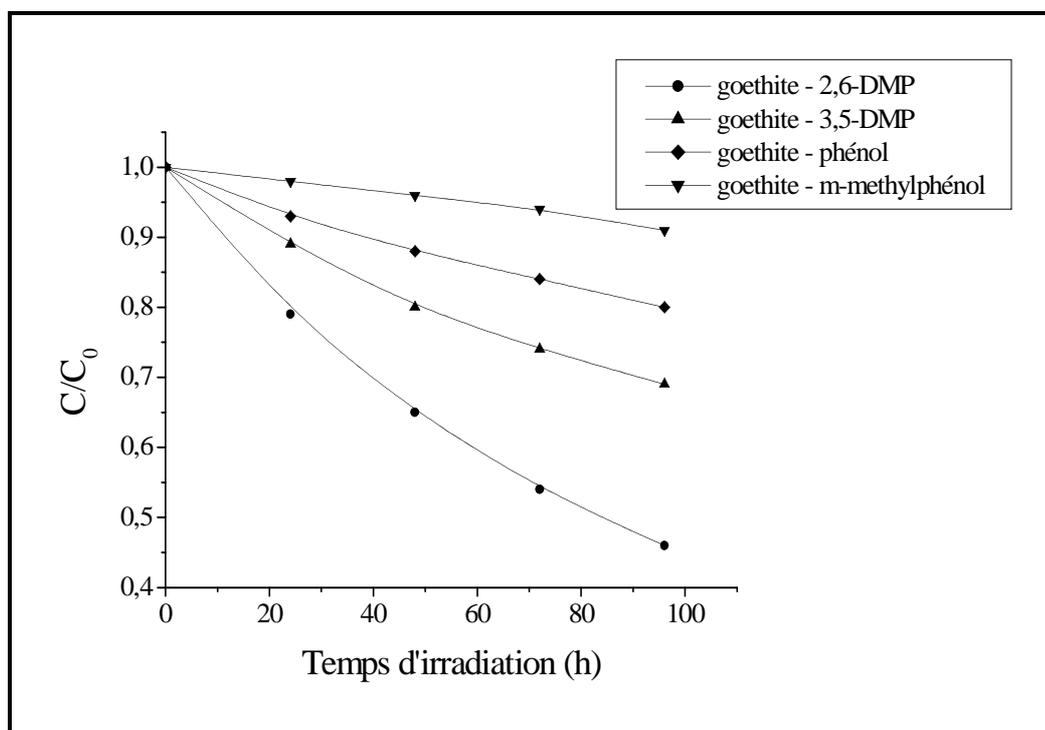


Figure III.4.7 : Disparition des composés phénoliques lors de l'irradiation à 365nm des mélanges :
2, 6-DMP - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)
3, 5-DMP – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)
phénol - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)
m-méthylphénol – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹)

Il ressort également des cinétiques obtenues et illustrées par **la figure III.4.7** que la photodégradation des polluants étudiés en phase hétérogène est un processus relativement lent comparativement aux sels de Fe(III) en phase homogène.

La vitesse de disparition diminue dans l'ordre suivant : 2,6-DMP, 3,5-DMP, phénol, m-méthylphénol (voir **tableau III.6**) Ceci peut être lié à la structure de la molécule qui peut présenter des affinités différentes vis à vis de la Goethite.

Les vitesses initiales de disparition des polluants étudiés en phase hétérogène sont inférieures à celles observés en phase homogène.

Tableau III.6 : Vitesses initiales de disparition des polluants étudiés.

Les composés étudiés	2,6-DMP	3,5-DMP	phénol	m-methylphénol
$V_0 \cdot 10^{-9}$ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹ (Substrat -Goethite)	15,6	8,5	5	1,66
$V_0 \cdot 10^{-7}$ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹ (Substrat -Fe(III))	15	8	6	3

Par ailleurs le dosage du Fe(II) lors de la réaction reste inférieur à la limite de détection. Ceci montre l'absence de toute réaction de dissolution de la Goethite dans le processus photochimique.

Au cours de cette étude, nous avons constaté que cette famille de composés présente des comportements photochimiques similaires. Pour cette raison, nous nous sommes limités à exposer les résultats obtenus avec le 3,5-DMP choisi comme représentant de cette famille.

III.4.3. Etude du comportement photochimique du système 3,5-DMP - Goethite

Lors de cette étude aucune interaction thermique n'a pu être mise en évidence par rapport au 3,5-DMP. Le comportement photochimique fait donc uniquement intervenir l'activité du semi-conducteur sous irradiation lumineuse à 365nm.

Nous avons suivi la disparition du substrat sous irradiation. Au cours de ce travail nous avons étudié l'influence de divers paramètres (concentration initiale du semi-conducteur, pH, concentration initiale du substrat et l'effet de tertiobutanol).

• Etude par chromatographie liquide

L'irradiation à 365 nm d'une solution contenant un mélange 3,5-DMP - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) dans les conditions naturelles de pH et de température (pH= 6,25 ,T=25°C) conduit à une diminution de la concentration du substrat. Nous avons représenté la courbe de disparition du 3,5-DMP dans le mélange irradié, laquelle a été suivie par chromatographie liquide.

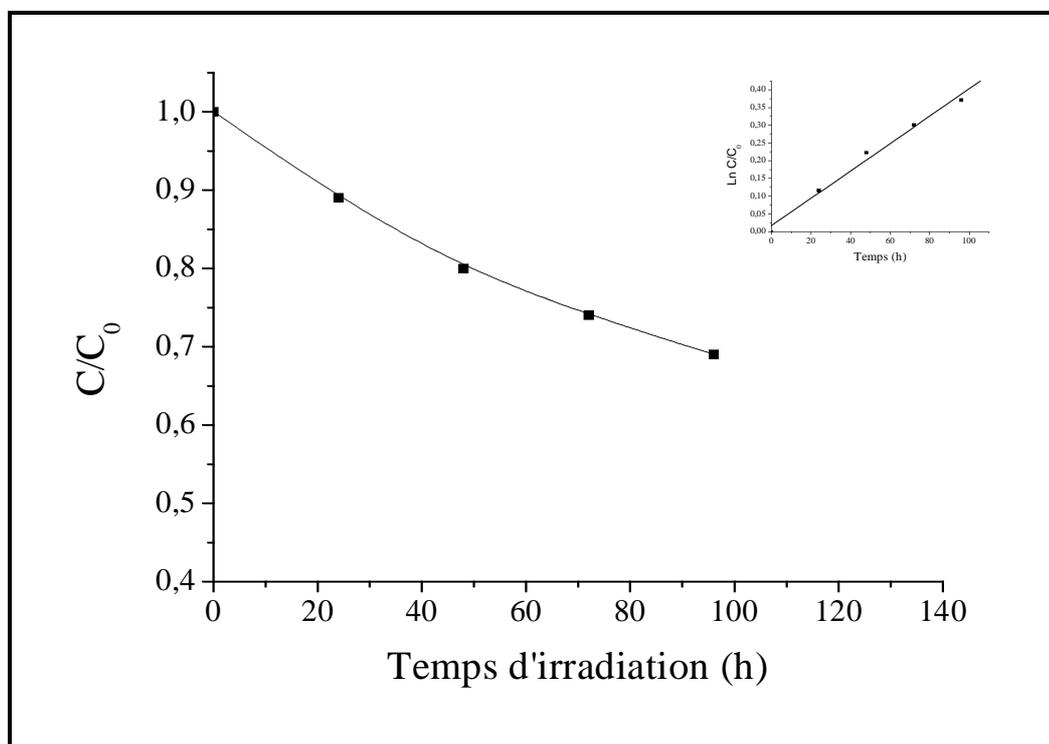


Figure III.4.8 : Disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm du mélange 3,5-DMP- Goethite ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - 1g.L^{-1})

Selon la **figure III.4.8**, il apparaît clairement que la photodégradation du 3,5-DMP en présence de la Goethite suit une cinétique du premier ordre. Étant donné que les variations de la concentration du substrat peuvent être donc exprimées par la relation :

$$\text{Ln } C/C_0 = kt$$

$$\text{Soit } C = C_0 \exp(-kt)$$

Où :

C est la concentration du substrat à l'instant t.

C₀ est la concentration initiale du substrat.

k représente la constante de vitesse de réaction. La valeur de k ainsi déterminée est égale à $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

Formation du Fe(II)

Pour mettre en évidence le processus photochimique mis en jeu lors de la photodégradation des polluants organiques en présence des oxyhydroxydes de Fe(III) utilisés, la formation du Fe(II) a été suivi lors de la réaction. Les résultats obtenus montrent des valeurs inférieures à la limite de détection. Ceci infirme l'activité photochimique via un

mécanisme LMCT entre le polluant adsorbé à la surface de l'oxyde.

Etude paramétrique

➤ Influence de la concentration initiale de la Goethite

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du semi conducteur sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier la concentration de la Goethite en gardant la concentration initiale de 3,5-DMP constante et égale à 10^{-4} mol.L⁻¹.

Les cinétiques de disparitions obtenues pour les différentes concentrations de la Goethite ont des allures similaires comme le montre **la figure III.4.9**. La vitesse de disparition de 3,5-DMP augmente sensiblement lorsque la concentration de la Goethite augmente de 0,5 à 1,5 g.L⁻¹.

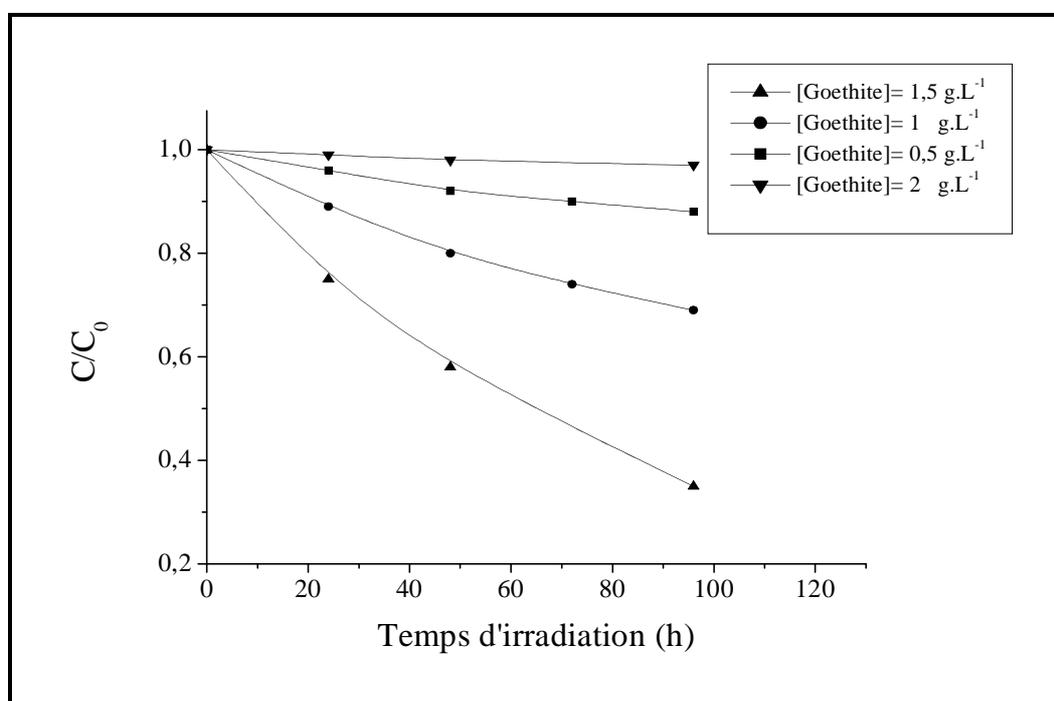


Figure III.4.9 : Disparition du 3,5-DMP lors l'irradiation à 365 nm du système 3,5-DMP - Goethite pour différentes concentrations de Goethite
[3,5-DMP] = 10^{-4} mol.L⁻¹

Il est intéressant de noter qu'en augmentant la concentration initiale du semi conducteur, la vitesse initiale croit jusqu'à atteindre une valeur limite au delà de laquelle on observe un ralentissement voire une inhibition du processus de dégradation (**Tableau III.7**).

Tableau III.7 : Vitesses initiales de disparition du 3,5-DMP (10^{-4} mol.L⁻¹) lors l'irradiation des suspensions 3,5-DMP - Goethite à 365 nm pour différentes concentrations de la Goethite

[Goethite] g.L ⁻¹	$v_0 \cdot 10^{-9}$ mol.L ⁻¹ .min ⁻¹
0,5	3,33
1	8,5
1,5	21,3
2	1,66

La masse optimale de la Goethite dans nos conditions expérimentales est de 1.5 g.L⁻¹(**Figure III.4.10**).

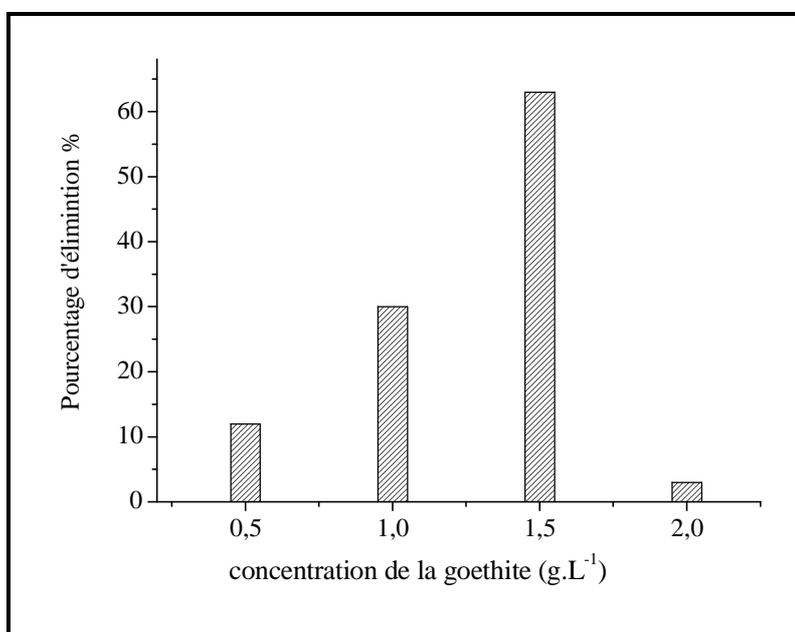


Figure III.4.10 : taux d'élimination du 3,5-DMP en fonction de la [Goethite] à $t_{\text{irradiation}} = 90$ h

➤ **Influence du pH initial**

Le pH est un facteur très important puisque qu'il influe directement sur la charge de goethite. En effet, la surface de la Goethite possède des groupes hydroxyles qui selon la valeur du pH, elle va être chargée positivement ou bien négativement.(cf partie bibliographique).

Pour mettre en évidence l'effet du pH, nous avons donc entrepris une étude sur l'influence de ce paramètre sur le déroulement de la réaction photochimique.

Les mélanges 3,5-DMP – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹) à pH =3, pH=6,25 et pH=9 ont été irradiés à 365nm (**Figure III.4.11**).

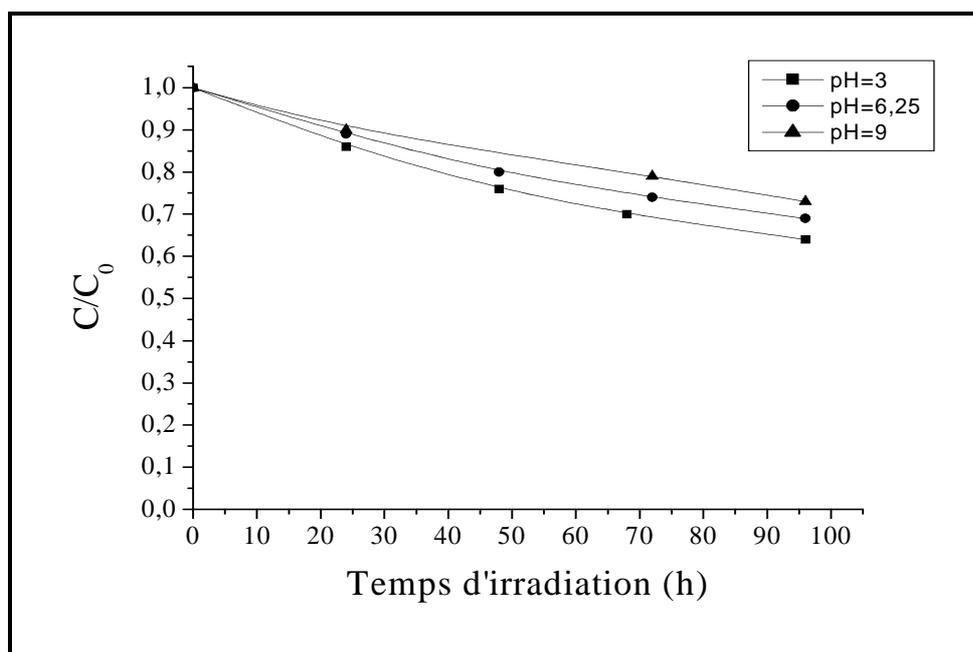


Figure III.4.11 : Disparition du 3,5-DMP lors l'irradiation du mélange 3,5-DMP - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) à 365 nm à différents pH (3, 6,25 , 9)

Les résultats obtenus indiquent que la photodégradation de 3,5-DMP en présence de la Goethite n'est pas affectée par la valeur du pH dans cette gamme.

Des résultats analogues ont été annoncés par Mazellier [7] dans la dégradation de 2,6-DMP en présence de la goethite à différents pH.

➤ Influence de la concentration initiale du 3,5 – DMP

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du 3,5-DMP sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier sa concentration de 5.10^{-5} mol.L⁻¹ à 5.10^{-4} mol.L⁻¹ en gardant la concentration de la Goethite constante (1g.L⁻¹).

La figure III.4.12 montre que la disparition du 3,5-DMP est plus rapide pour la concentration la plus faible en substrat. Ceci s'explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour est naturellement plus faible.

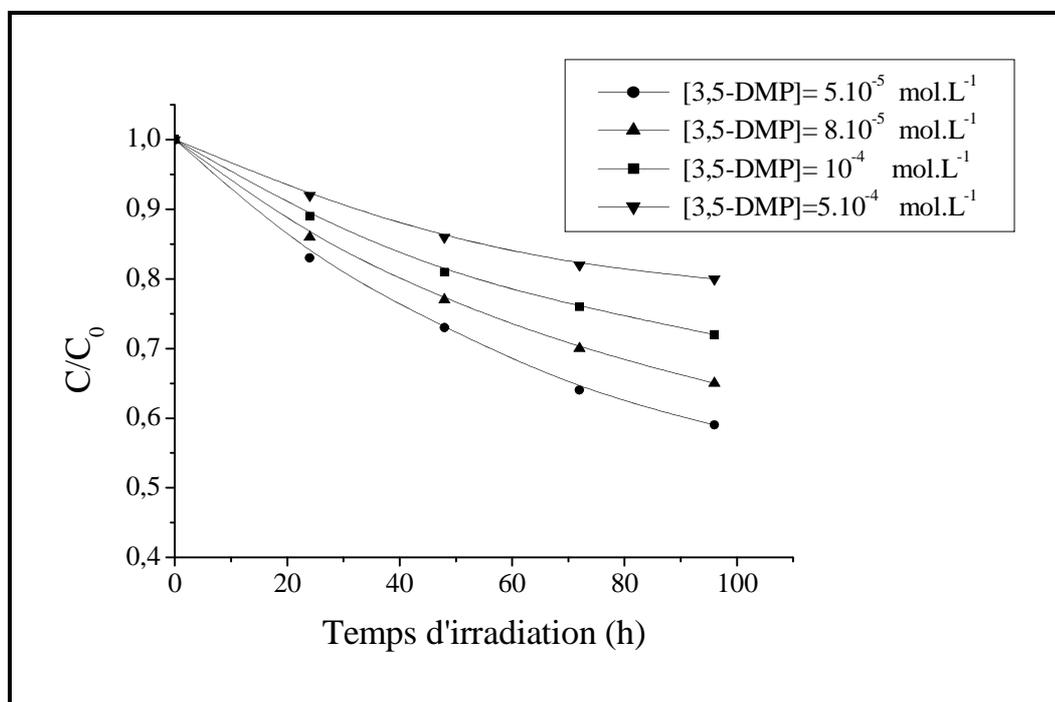


Figure III.4.12 : Disparition du 3,5-DMP lors l'irradiation à 365 nm du système 3,5-DMP - Goethite pour différents concentrations du 3,5-DMP. [Goethite]= 1g.L⁻¹

Par ailleurs le taux de disparition du substrat augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue (Figure III.4.13).

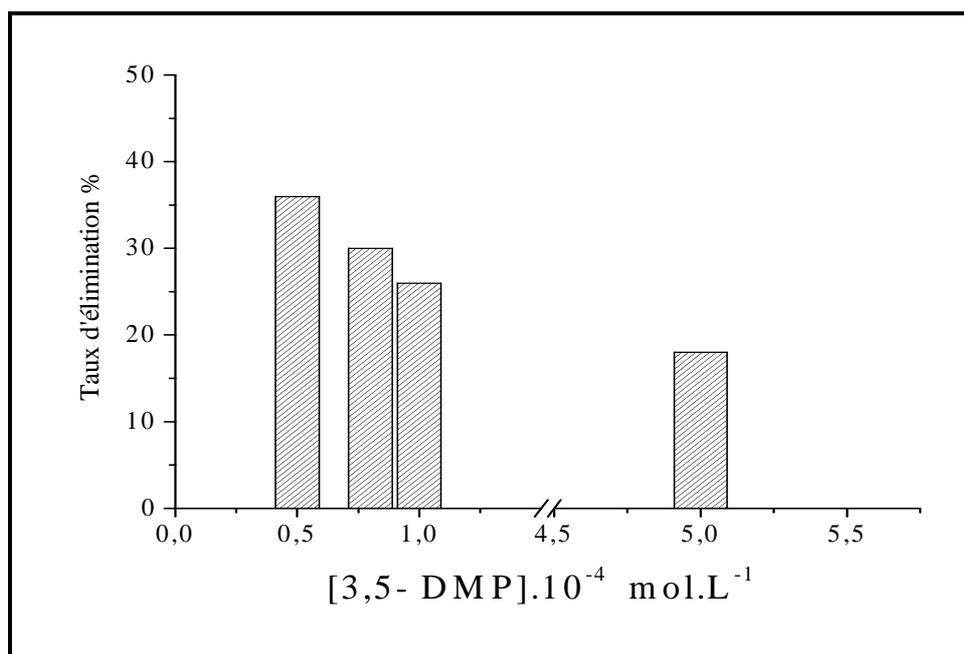


Figure III.4.13 : taux d'élimination du 3,5-DMP dans les mélanges 3,5-DMP - Goethite Goethite :1g.L⁻¹ , t_{irradiation} = 72 h

➤ **Mise en évidence de la contribution des HO[•]**

Il est généralement admis que la dégradation de polluant organique photoinduite par la goethite fait intervenir des réactions entre le radical photogénéré (OH[•]) et le substrat, quand une complexation n'a pas eu lieu.

Dans le but d'étudier la participation de cette espèce dans le processus de photodégradation, une solution contenant un mélange 3,5-DMP – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) a été irradiée en présence de tertiobutanol pris à 1%(v/v).

La figure III.4.14 montre une superposition quasi parfaite des deux courbes. Donc l'hypothèse de la dégradation de 3,5-DMP induite par la formation de radicaux HO[•] est exclue.

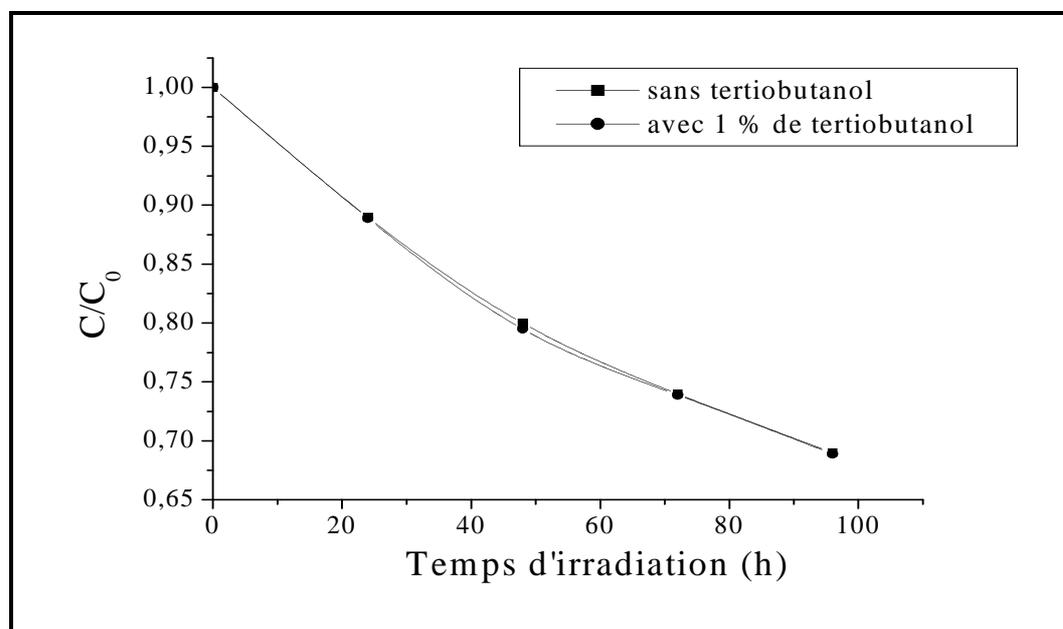


Figure III.4.14 : Cinétiques de disparition de 3,5-DMP lors de l'irradiation de suspensions 3,5-DMP – Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹) à 365nm en présence et en absence de tertio butanol

La formation de Fe(II) a été également suivie dans la même période et montre l'absence totale de cet élément.

En se reportant aux résultats obtenus on peut dire que

- Les radicaux HO[•] ne sont pas impliqués dans le processus photochimique.
- L'absence de la formation de Fe(II) montre que l'activité photochimique via un mécanisme LMCT est exclue

En tenant compte de tous ces résultats, le schéma réactionnel suivant peut être proposé (Figure III.4.15)

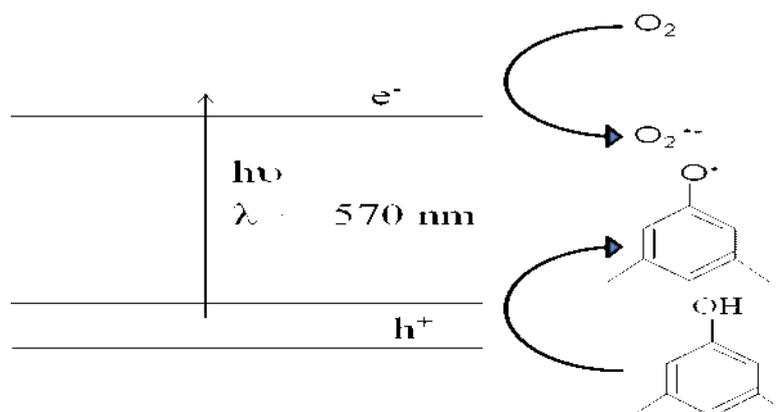


Figure III.4.15: Schéma de dégradation du 3,5-DMP à la surface de la Goethite

III.4.4. Conclusion

Au cours du vieillissement des mélanges substrat – Goethite, l'étude par spectrophotométrie n'a montré aucune interaction décelable. L'analyse par HPLC montre que la concentration du substrat est restée inchangée dans la solution. Ceci confirme l'absence d'interaction à l'obscurité à température ambiante entre le polluant et la Goethite en solution aqueuse.

Sous irradiation monochromatique à 365 nm, une disparition lente des polluants étudiés a été observée dans le système substrat - Goethite. Les cinétiques de disparition des différentes molécules étudiées ont des allures similaires.

Le taux de disparition du 3,5-DMP augmente lorsque la concentration de la Goethite augmente jusqu'à atteindre une valeur limite au-delà de laquelle le processus est inhibé (concentration optimale de goethite est égale 1,5 g.L⁻¹).

Pour un domaine de pH compris entre [3 - 9], la cinétique de photodégradation du 3,5-DMP en présence de la Goethite est faiblement affectée.

Les radicaux HO• ne sont pas impliqués dans le processus de dégradation de 3,5-DMP en présence de la Goethite.

Par ailleurs l'analyse de Fe(II) ne montre aucune formation de cet élément, ce qui confirme la non dissolution de la Goethite lors de la réaction photochimique.

III.5. ACTIVATION DU SYSTEME GOETHITE - 3,5-DMP PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE ET PAR L'ACIDE OXALIQUE

Nous avons pu constater que la vitesse de dégradation des xylénols dans le système xylénols – Goethite est lente et donc pour améliorer la cinétique des réactions de ce système, nous avons introduit un activateur tel que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'acide oxalique.

Ces derniers permettent de générer des radicaux hydroxyles, par un mécanisme de dissolution réductrice de la Goethite en libérant des ions ferreux dans la solution. La coexistence de ces ions avec le peroxyde dans la solution va donner la réaction de Fenton. Par ailleurs, en plus de la génération d'ions ferreux, la goethite pourrait oxyder des substances organiques en raison de la catalyse pouvant avoir lieu à la surface [17,18].

Le couplage du rayonnement ultra-violet et l'oxyhydroxyde de Fe(III) avec le peroxyde d'hydrogène donnera le photofenton qui améliore nettement l'efficacité du système précédent. Il y a lieu de mentionner que le choix de ces deux activateurs est justifié par le fait que ces derniers peuvent se trouver naturellement dans l'environnement.

III.5.1. Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Récemment, l'utilisation de la Goethite (α-FeOOH) avec le peroxyde hydrogène a été trouvée efficace pour oxyder des composés organiques en raison de la catalyse à la surface de la Goethite et la génération d'ion ferreux [19].

Dans le système Goethite / H₂O₂, le Fe(II) est généré par dissolution réductrice de la Goethite montrée comme ci-dessous [18].



Les radicaux hydroxyle sont donc produits par la réaction Fenton :



La réaction Fenton est reconnue comme une des réactions d'oxydation les plus puissantes qui peuvent être utilisées pour décomposer une large gamme de composés réfractaires. L'oxyde de fer est dissous par H₂O₂ pour produire le Fenton ou le photo Fenton. Dans ces conditions, la valeur du pH doit être baissée à une valeur inférieure à 4 comme il a été reporté dans l'étude bibliographique [20-23].

Cependant certains auteurs ont montré que le ce processus peut avoir lieu même à des pH proches de la neutralité.

L'objectif principal de cette étude était donc d'examiner la décomposition du 3,5-DMP par la Goethite en présence de H_2O_2 à pH naturel (expérimental).

III.5.1.1. Etude du système Goethite – H_2O_2

• Formation du Fe(II) dans le système Goethite – H_2O_2

Pour mettre en évidence la dissolution de la Goethite en présence du peroxyde d'hydrogène, nous avons suivi la formation du Fe(II) dans le mélange Goethite - H_2O_2 ($1g.L^{-1} - 5 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$) à l'obscurité et à température ambiante.

La courbe donnant la formation du Fe(II) en fonction du temps montre que la concentration en Fe(II) est faible en début de réaction mais une augmentation appréciable est observée au delà de 5 heures (**Figure III.5.1**).

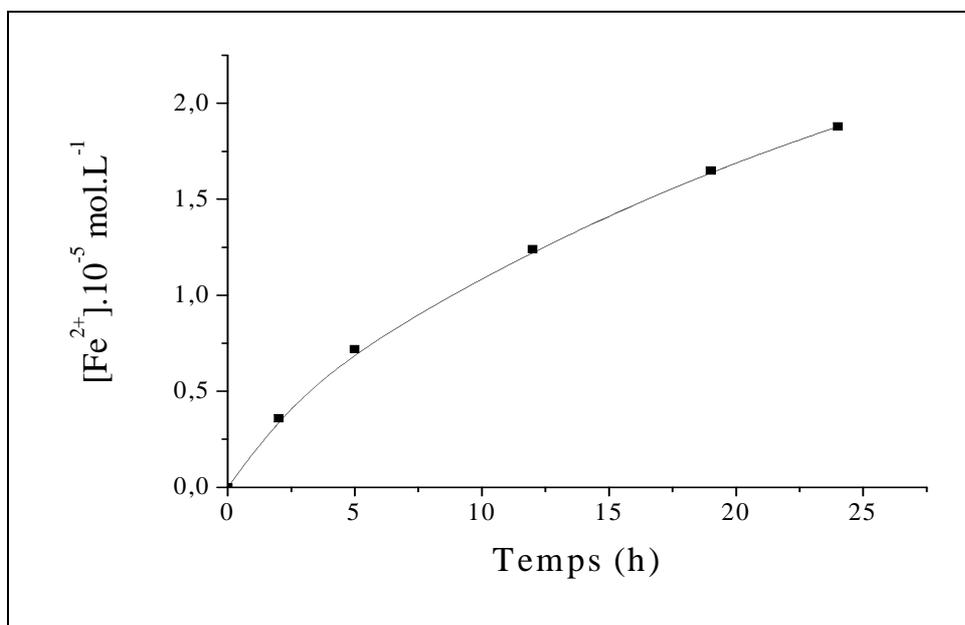


Figure III.5.1 : Formation de Fe(II) dans le mélange Goethite – H_2O_2 ($1g.L^{-1} - 5 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$), pH= 6,18 , T=23°C

La présence de Fe(II) dans la solution avec une faible concentration $2 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$ signifie que la Goethite se dissout en milieu mais le phénomène est moins marqué que dans le cas des pH acide. On peut donc en présence de peroxyde d'hydrogène envisager le fenton dans ces conditions.

III.5.1.2. Etude du système 3,5-DMP – Goethite - H₂O₂

La dégradation du 3,5-DMP induite par le système Goethite - H₂O₂ en solution aqueuse en absence et en présence de lumière est étudiée dans le but de mieux appréhender son comportement dans l'environnement. Dans un premier temps, pour mettre en évidence une éventuelle interaction en absence ou en présence de lumière nous avons suivi l'évolution du système par UV-Visible et par la suite une quantification de la disparition du substrat est réalisée si une dégradation du substrat a lieu.

1. Etude thermique du système 3,5-DMP - Goethite - H₂O₂

Pour faire apparaître l'efficacité du processus thermique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure l'oxydation directe par H₂O₂ contribue à la dégradation du 3,5-DMP dans nos conditions expérimentales. Pour cela nous avons suivi l'évolution du mélange 3,5 DMP – H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 5x10⁻³ mol.L⁻¹) à l'obscurité et à température ambiante.

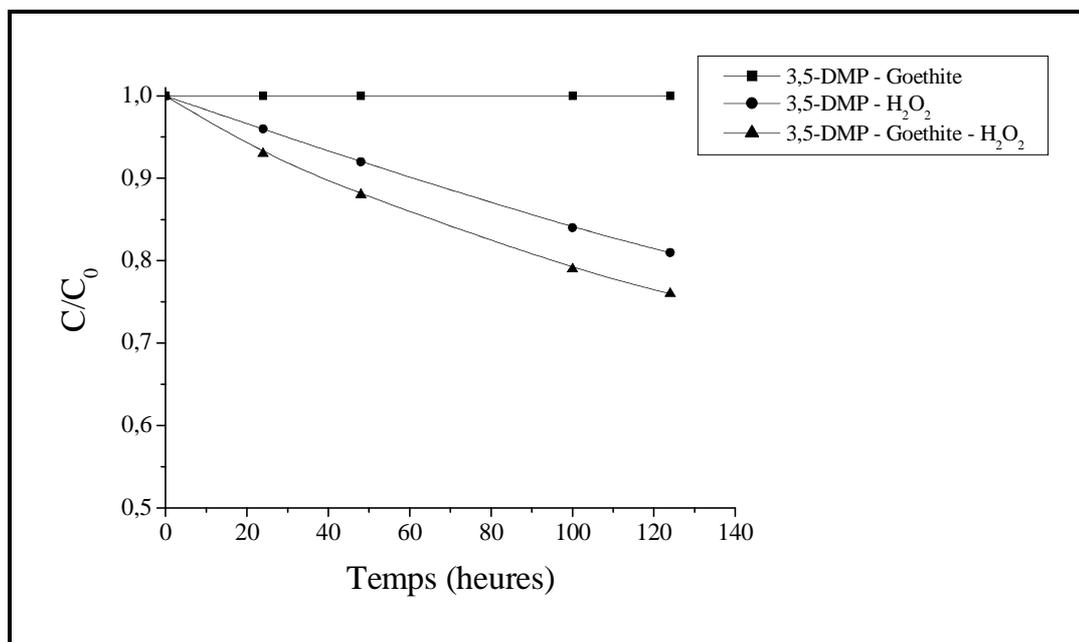


Figure III.5.2 : Disparition du 3,5-DMP dans les mélanges
 3, 5-DMP - Goethite (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹)
 3, 5-DMP – H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 5x10⁻³ mol.L⁻¹)
 3, 5-DMP – Goethite – H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 5x10⁻³ mol.L⁻¹)

Les résultats obtenus en absence d'irradiation, montrent que le 3,5-DMP subit une oxydation en présence du peroxyde d'hydrogène cependant cette réaction contribue faiblement à la

disparition du polluant. En effet un taux de disparition de 4 % est obtenu au bout de 25 heures ce qui reste négligeable devant la réaction photochimique (**Figure III.5.2**). Par ailleurs le suivi de la réaction thermique du système 3,5-DMP - Goethite - H₂O₂ montre que l'addition de H₂O₂ accélère légèrement la réaction de dégradation du 3,5-DMP.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Lu [17] qui a montré que 2-chlorophénol peut être dégradé par goethite en présence de H₂O₂ utilisé comme activateur de la réaction thermique ([Goethite] = 0,4 g.L⁻¹, [2-chlorophénol] = 3,9x10⁻⁴ mol.L⁻¹, [H₂O₂] = 2,2x10⁻³ mol.L⁻¹, pH=3).

Au cours de la réaction thermique, les taux d'élimination du 3,5-DMP obtenus à différents temps dans les trois systèmes : 3,5-DMP – Goethite, 3,5-DMP – H₂O₂, 3,5-DMP – Goethite – H₂O₂, sont consignés dans le **tableau III.8**.

Tableau III.8 : Taux d'élimination de 3,5-DMP à différents temps dans les différents systèmes étudiés

Les systèmes	Taux d'élimination % à t = 25 h	Taux d'élimination % à t = 60 h	taux d'élimination % à t = 100 h	taux d'élimination % à t = 124 h
3,5-DMP – Goethite	0	0	0	0
3,5-DMP – H ₂ O ₂	4	10	16	19
3,5-DMP– Goethite -H ₂ O ₂	7	14	21	24

Les résultats obtenus dans les différents systèmes étudiés montrent que :

- La présence du peroxyde d'hydrogène améliore légèrement la réaction de dégradation.
- La dégradation du substrat en absence de lumière reste faible même pour des temps assez long.

2. Etude photochimique du système 3,5-DMP - Goethite - H₂O₂

Les résultats trouvés en absence de lumière montrent l'existence d'une réaction entre le substrat et le peroxyde d'hydrogène mais ces réactions sont caractérisées par des cinétiques lentes comparativement aux réactions photochimiques.

Nous avons suivi la photo transformation de 3,5-DMP dans le système 3,5-DMP - Goethite - H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 5x10⁻³ mol.L⁻¹) sous excitation directe à 365 nm en lumière monochromatique.

Les résultats expérimentaux montrent une disparition rapide atteignant un taux de disparition de 80% au bout de 6 heures (Figure III.5.3).

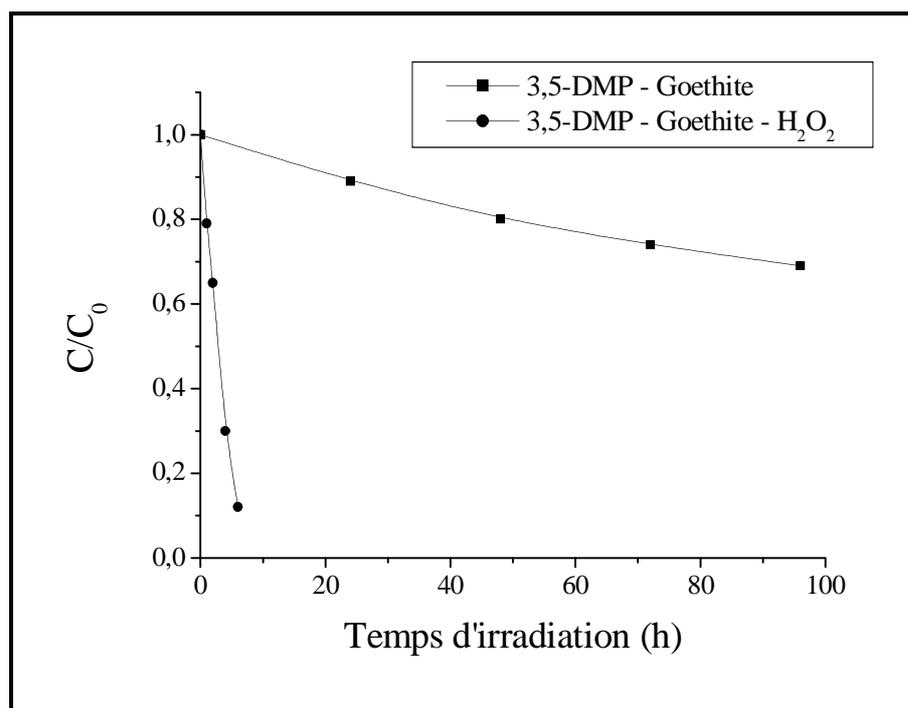


Figure III.5.3 : Disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm de mélanges 3,5-DMP – Goethite en présence et en absence du peroxyde d'hydrogène
 $[3,5\text{-DMP}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Goethite}] = 1 \text{ g. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La comparaison des courbes de disparition de 3,5-DMP dans les deux systèmes (en présence et en absence de H₂O₂) montre que la meilleure efficacité est obtenue pour le système contenant du peroxyde d'hydrogène, la constante de vitesse de la réaction en présence de H₂O₂ est égale à $4,13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ alors que la constante de vitesse de la réaction en absence de H₂O₂ est égale à $8,50 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

Par ailleurs, le taux de disparition du 3,5-DMP en absence de H₂O₂ est de 1 % après 1 heure de réaction alors qu'en présence de H₂O₂ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le taux de disparition atteint 21 % pendant le même temps. On peut donc conclure que l'apport de l'oxydation en absence d'activateur est insignifiant au début de la réaction.

Pour expliquer ce résultat rappelons que la présence du peroxyde dans le système étudié va générer des radicaux hydroxyles par différentes voies :

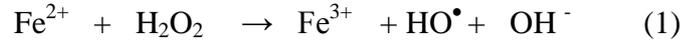
➤ Le Fenton



➤ Le photofenton

Cette production résulte en premier lieu de la photoréduction des ions ferriques(2) formés dans l'étape antérieure de la décomposition de H₂O₂ par les ions ferreux(1) .

Réaction de Fenton :



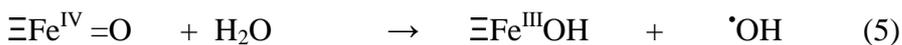
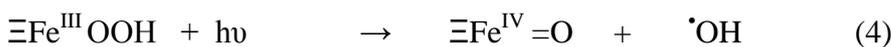
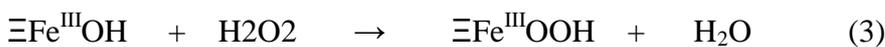
Photoréduction de Fe(III) :



Les ions ferriques et leurs complexes absorbent en effet dans l'UV et une partie du visible. En conséquence, l'irradiation dans ces domaines de longueurs d'ondes contribue à l'accélération de la décomposition du substrat.

En plus de la production des radicaux HO•, la photoréduction des ions ferriques s'accompagne de la régénération des ions ferreux. Ces derniers vont induire la décomposition de nouvelles molécules de H₂O₂, en initiant ainsi une nouvelle réaction de Fenton, et assurant par là même le développement d'un cycle catalytique en phase hétérogène dans lequel la production de radicaux HO• est renforcée.

Par ailleurs certains auteurs ont proposé un mécanisme de photodégradation de différents composés aromatiques dans le système Goethite/H₂O₂ à pH neutre. Ju He et al ont montré que le colorant azoïque Mordant Yellow 10 (MY10) peut être dégradé en présence de Goethite / H₂O₂ sous l'irradiation UV à pH neutre [24]. Le mécanisme de réaction hétérogène implique la formation de complexe de surface de H₂O₂ avec l'ion en fer de surface et la photolyse de complexe de surface forme le radical hydroxyle comme le montrent les équations 3 à 6 [25].





Khan, et al ont aussi montré que la capacité de la photodégradation du tetrachlorethylene en présence de la goethite est nettement améliorée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène [26].

Etude paramétrique

➤ Influence du pH

En général la solubilité des oxyhydroxyde de Fe (III) dans l'eau pure est extrêmement faible, mais leur dissolution est accélérée par les acides forts et par les agents complexants [27]. Nous avons donc également entrepris une étude sur l'influence de ce paramètre sur le déroulement de la réaction photochimique.

Nous avons suivi la disparition du 3,5-DMP lors d'irradiation à 365nm des mélanges 3,5-DMP - Goethite - H_2O_2 ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1g.L^{-1} , $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH =9, pH=6,23, et pH=3.

Cinétiques de disparition

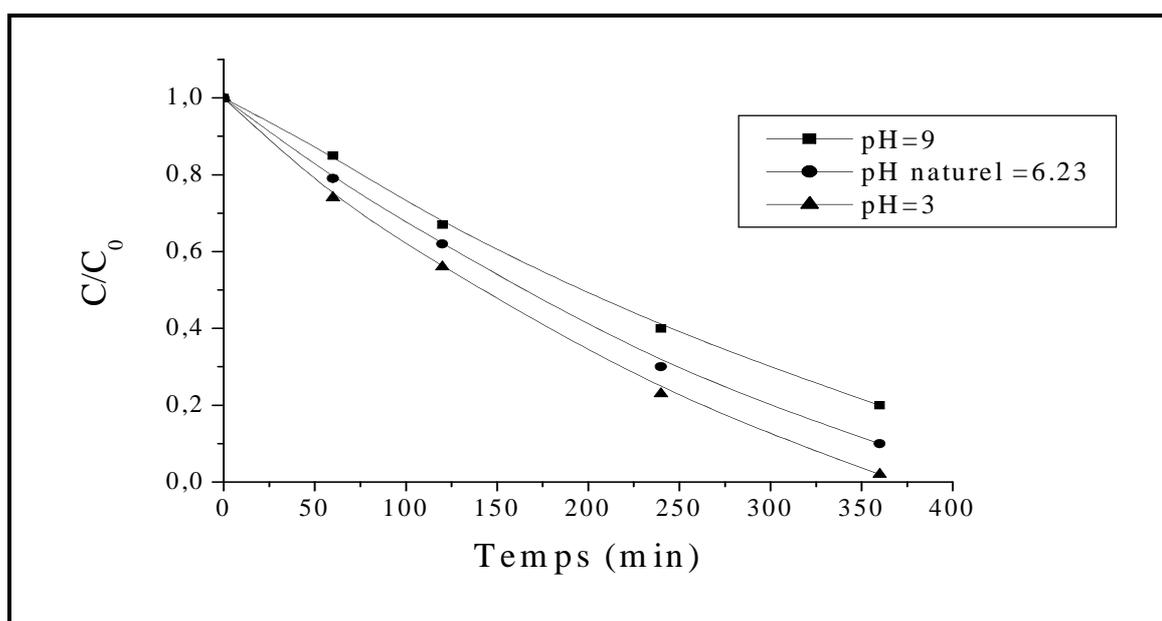


Figure III.5.4 : Disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation du système 3,5-DMP- Goethite - H_2O_2 ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - 1g.L^{-1} - $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à 365nm et à différents pH.

Les cinétiques de disparition du 3,5-DMP, représentées sur la **figure III.5.4** montrent que les courbes de disparition du 3,5-DMP ont une allure similaire même si la réaction à pH=6,23 (pH libre du mélange) évolue plus lentement que celle observée à 3.

Comme le point de charge zéro (PZC) de la Goethite est environ 8,0 [28], une valeur de pH plus basse (< 8) acquiert à la surface de la Goethite une charge positive [24], favorisant dans ce cas l'adsorption de ces molécules sur la Goethite.

Ju He et al ont constaté que le taux de dégradation du colorant était plus rapide dans le milieu acide (pH = 5), dans lequel la concentration du colorant azoïque Mordant Yellow 10 (MY10) [MY10] = 0.1 mM, [Goethite] = 0,5 g.L⁻¹, [H₂O₂] = 1 mM [24].

Wu et al montrent également que l'efficacité de dégradation de dimethyl sulphoxide (DMSO) par l'utilisation d'eau oxygénée et de Goethite est dans l'ordre suivant : pH 5 > pH 3 > pH 7 > pH ≈ 10 [29].

➤ **Influence de la concentration initiale de H₂O₂**

La **figure III.5.5** montre l'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations sur la cinétique de disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm.

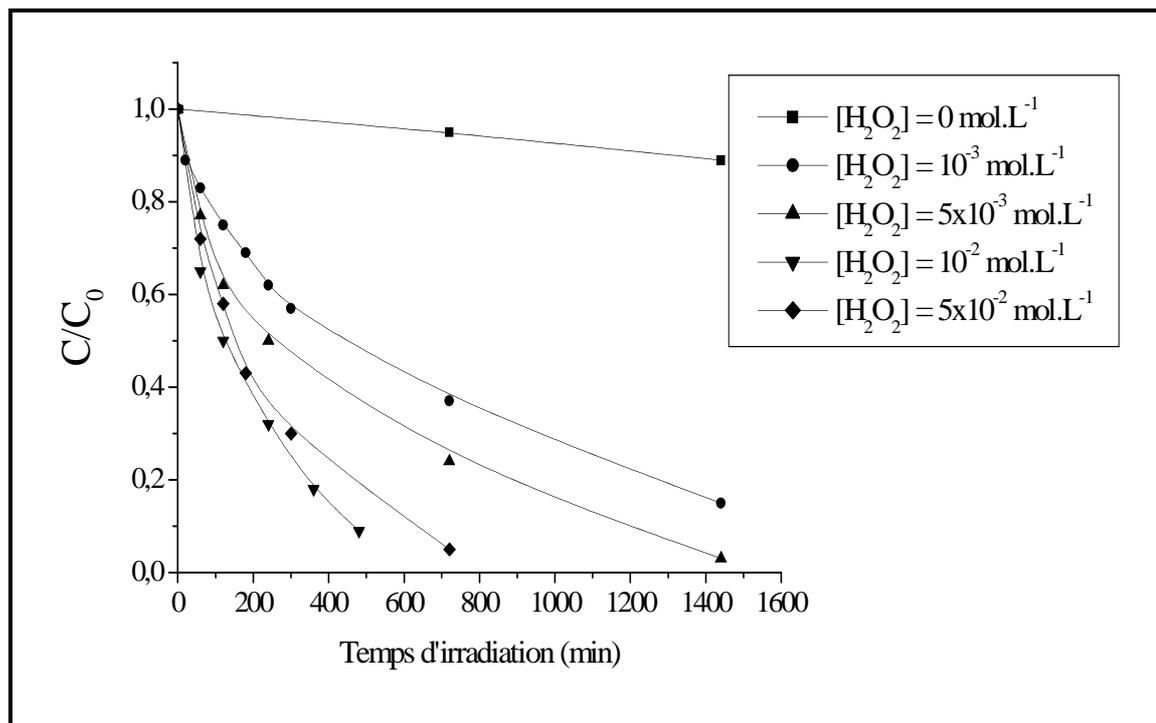


Figure III.5.5 : Disparition du 3,5-DMP dans le système 3,5-DMP – Goethite - H₂O₂ (10⁻⁴ mol.L⁻¹ - 1g.L⁻¹ - 0 < [H₂O₂] ≤ 5x10⁻² mol.L⁻¹)

La vitesse de dégradation du 3,5-DMP s'amplifie en augmentant la dose de H₂O₂ jusqu'à atteindre une certaine valeur limite obtenue pour une concentration de H₂O₂ (10⁻² mol.L⁻¹). Au delà de cette concentration on observe un ralentissement du processus de dégradation. Wu et al ont également trouvé que la dégradation de DMSO a été considérablement améliorée en augmentant le dosage de H₂O₂ jusqu'à 2,9x10⁻¹ mol.L⁻¹ [29].

Pour la concentration la plus élevée en H₂O₂ (5x10⁻² mol.L⁻¹), on a constaté un phénomène d'inhibition qui peut être expliqué, par l'effet piègeur de H₂O₂ vis-à-vis des radicaux [•]OH en formant les radicaux peroxydes selon les réactions (1) et (2) [30]. Ces derniers sont connus comme des espèces présentant une plus faible réactivité comparativement aux radicaux [•]OH.



III.5.1.3. Conclusion

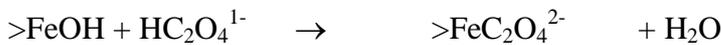
La photodégradation du 3,5-DMP induite par la Goethite s'est avérée faisable mais le processus est relativement lent sous irradiation monochromatique. La cinétique de ce système peut cependant être améliorée par addition du peroxyde d'hydrogène à une concentration optimisée à 10⁻² mol.L⁻¹. Ceci est lié à la production des radicaux [•]OH responsables de l'oxydation plus rapide de la matière organique. Par ailleurs l'augmentation progressive de la concentration de H₂O₂ au-delà de la valeur optimale inhibe la dégradation. Le système étudié à différent pH montre que réaction présente un optimum obtenu pour une valeur du pH=3.

III.5.2. L'acide oxalique

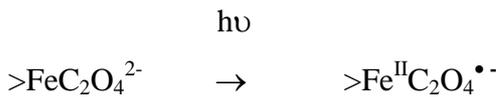
L'acide oxalique est produit dans les sols et les sédiments en grandes quantités par action microbienne [31] et peut aider à la dissolution des oxydes de fer du sol. En effet, La dissolution autocatalytique a été observée pour la magnetite et l'hématite dans les solutions d'acides oxaliques [32,33]. Plusieurs enquêtes ont établi le mécanisme par lequel l'acide oxalique dissout les oxydes de fer en absence de la lumière [32-36]. Il a été montré que l'acide oxalique est particulièrement efficace dans la dissolution d'oxydes de fer tant par complexation que par la réduction [37]. Finden et al ont montré que la dissolution photochimique peut aussi être importante dans les eaux naturelles et les sédiments [38].

Le processus peut être résumé par la suite de réactions suivante (>Fe symbolise le Fe(III) à la surface de l'oxyde).

- Adsorption de l'oxalate :



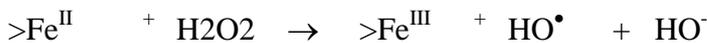
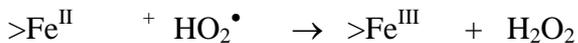
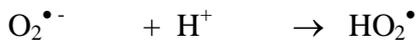
- Excitation photochimique du complexe de surface :



- Décomposition du complexe excité :



Plusieurs réactions sont ensuite possibles :



Il y a formation de radicaux HO^{\bullet} qui provoquent la dégradation du polluant présent dans le milieu.

III.5.2.1. Etude du système 3,5-DMP – Goethite - acide oxalique

- Etude photochimique

Pour faire une étude comparative avec le système précédent, nous avons suivi dans les mêmes conditions la dégradation du 3,5-DMP dans le système Goethite - acide oxalique (1g.L^{-1} , $5 \times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$) en gardant la concentration du substrat constante et égale 10^{-4}mol.L^{-1} . Il ressort des cinétiques de disparition (**Figure III.5.6**) que la présence d'acide oxalique améliore nettement le rendement de la réaction ; la constante de vitesse de la réaction en présence d'acide oxalique est égale à $3,42 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$.

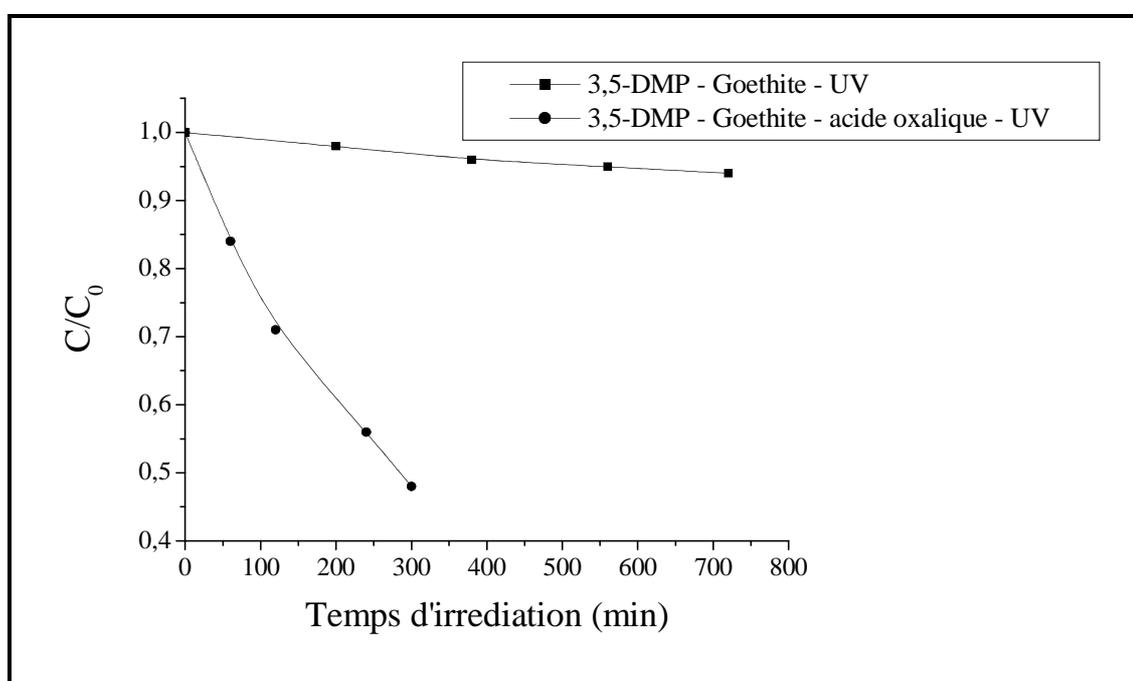


Figure III.5.6 : Disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm de mélanges 3,5-DMP – Goethite en présence et en absence d'acide oxalique
 $[3,5\text{-DMP}] = 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$, $[\text{Goethite}] = 1\text{g.L}^{-1}$, $[\text{acide oxalique}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$

Pour comparer ce résultat avec celui obtenu par ajout de H_2O_2 , nous nous sommes placés dans des conditions qui nous semblent proches de l'environnement. Les autres concentrations ont subi un traitement mathématique reporté dans le **tableau III.7**

La **figure III.5.7** montre que l'acide oxalique a un effet accélérateur de la réaction au même terme que le peroxyde d'hydrogène. $k'' = 3,42 \cdot 10^{-3}\text{min}^{-1}$ en présence d'acide oxalique ($5 \times 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$) et $k''' = 2,56 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$ en présence de H_2O_2 (10^{-3}mol.L^{-1}).

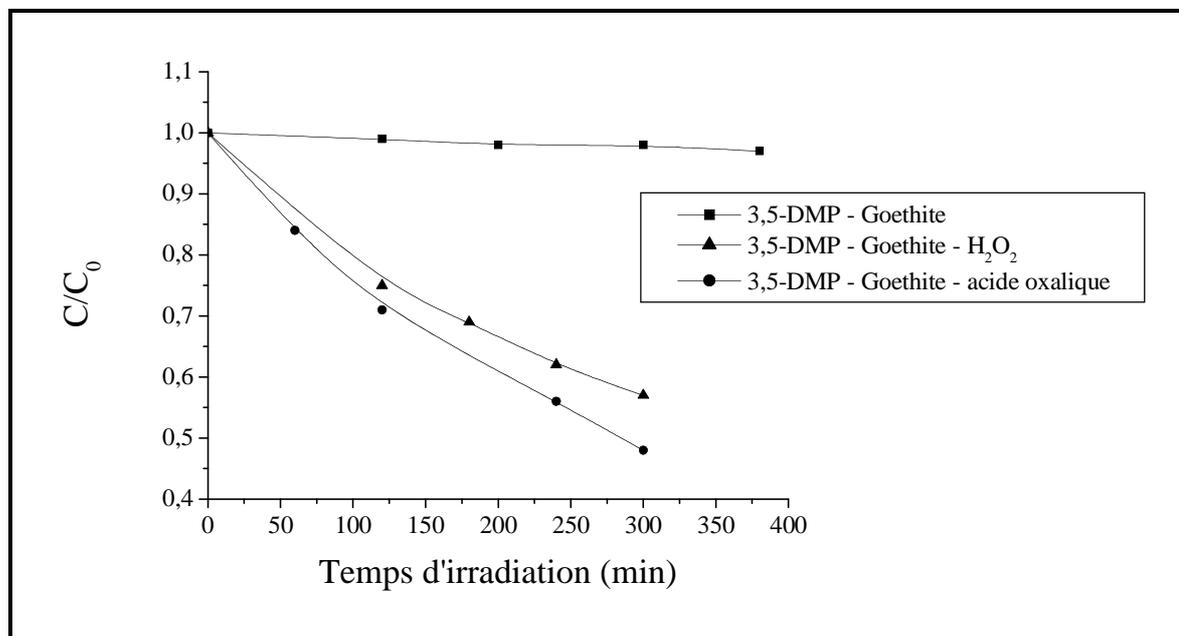


Figure III.5.7 : Cinétiques de disparition du 3,5-DMP lors de l'irradiation à 365 nm les mélanges :
3, 5-DMP - Goethite (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹), pH = 6,25
3, 5-DMP - Goethite - acide oxalique (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹ – 5×10^{-4} mol.L⁻¹), pH = 4
3, 5-DMP - Goethite – H₂O₂ (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹, 10^{-3} mol.L⁻¹), pH = 6,23

Etude paramétrique

➤ Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique

Pour optimiser le système Goethite – acide oxalique, différentes concentrations de cet acide ont été étudiées en tenant constants la concentration du substrat et de la Goethite. Les résultats expérimentaux reportés dans la **figure III.5.8** permettent de comparer les courbes de disparition du 3,5-DMP à différentes concentrations d'acide oxalique. Il apparaît donc, que la meilleure efficacité est obtenue à 5×10^{-4} mol.L⁻¹.

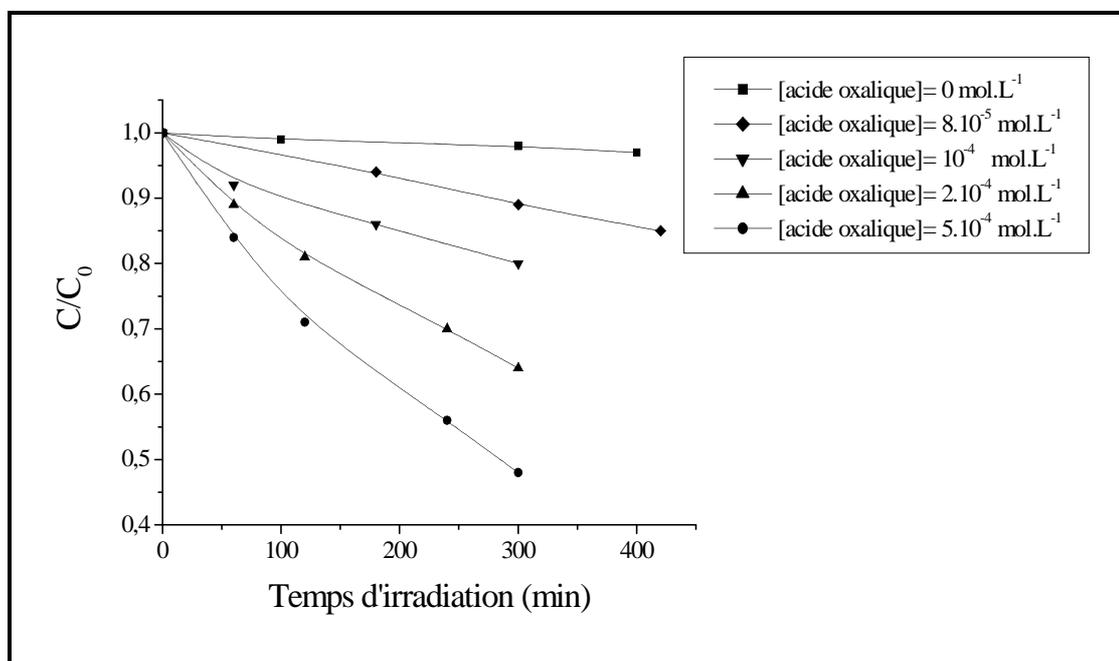


Figure III.5.8 : Cinétiques de disparition de 3,5-DMP lors de l'irradiation de suspensions 3,5-DMP - Goethite - acide oxalique ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 1 \text{ g.L}^{-1} - 8.10^{-5} \leq [\text{acide oxalique}] \leq 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à 365nm

Les vitesses initiales déduites des courbes (**le tableau III.9**) montrent que la vitesse de disparition est environ 10 fois plus forte en passant de 10^{-4} à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

En comparant l'efficacité du dernier système avec celui de H_2O_2 , les valeurs des taux d'élimination et des vitesses initiales montrent que le peroxyde d'hydrogène est moins efficace pour la dégradation de ce genre de polluant.

Tableau III.9 : Vitesses initiales et taux d'élimination à $t=300$ min dans les systèmes (3,5-DMP- Goethite - H_2O_2 / acide oxalique)

[acide oxalique] mol.L ⁻¹	8×10^{-5}	10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-4}
vitesses initiales mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	$5,0 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$
% d'élimination à $t=300$ min	11	20	36	52
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol.L ⁻¹	10^{-3}	5×10^{-3}	10^{-2}	5.10^{-2}
vitesses initiales mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	$3,1 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7}$
% d'élimination à $t=300$ min	42	53	75	69

➤ **Influence du pH**

Le pH a une influence sur la formation de complexe de surface ayant lieu sur la Goethite étant donné qu'il régit la répartition des différents ions oxalate dans le système. Pour un pH inférieur à 1,2, l'acide oxalique existe principalement sous forme $H_2C_2O_4$, alors que $HC_2O_4^-$ est l'espèce la plus prédominante à un pH de 2,5-3,0. Cependant au-dessus de pH 4, $C_2O_4^{2-}$ est l'espèce prédominante [41].

Des expériences ont montré que l'adsorption optimale d'oxalate sur la Goethite était obtenue dans une gamme de pH 2- 4 et a diminué à plus haut pH [39]. Des conclusions semblables ont été annoncées par Parfitt et al [40]. Pour étudier donc l'influence de ce paramètre nous avons varié sa valeur en gardant constante la concentration des autres constituants du système.

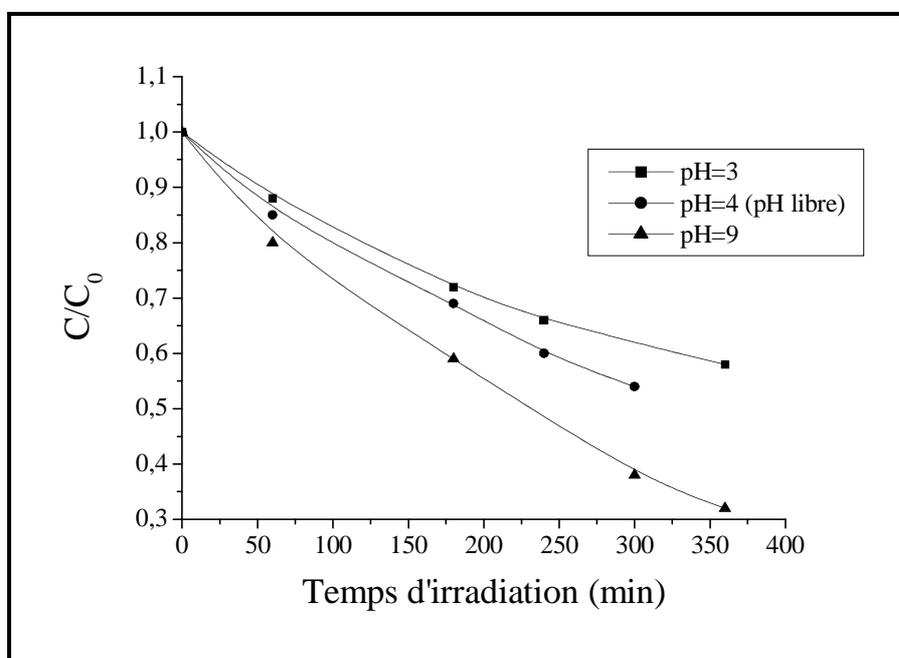


Figure III.5.9 : Disparition de 3,5-DMP lors de l'irradiation de suspensions 3,5-DMP - Goethite - acide oxalique ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - 1 g.L^{-1} - $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à 365nm à différents pH [3, 4(pH libre de la solution), 9]

Contrairement à ce qui a été trouvé par différents auteurs, nous avons observé une légère influence du pH sur ce système et que la meilleure dégradation était obtenue à pH plus élevé (Figure III.5.9). Pour des valeurs de pH supérieures à la neutralité ce sont les ions oxalates qui prédominent. Ces derniers forment des complexes de surface sur la Goethite qui se

décomposent sous l'effet de la lumière en générant des espèces radicalaires ($\text{CO}_2^{\bullet -}$, $\bullet\text{OH}$) engendrant une meilleure efficacité du processus photochimique.

III.5.2.2. Conclusion

Cette étude peut répandre une lumière sur la compréhension du rôle important de la Goethite dans les processus photochimiques menant à la dégradation de la matière organique dans l'environnement. Il convient de mentionner que la coexistence de la Goethite avec certains produits se trouvant dans l'environnement peut provoquer des modifications dans la cinétique et même dans l'orientation de la réaction photochimique.

A travers les résultats obtenus, on peut dire que le peroxyde d'hydrogène et l'acide oxalique ont un effet accélérateur du processus photochimique en phase hétérogène.

L'effet de concentration de l'activateur a été étudié et montre une amélioration croissante jusqu'à un optimum au delà duquel une inhibition peut avoir lieu. L'étude de l'effet du pH dans le domaine étudié a montré une légère variation de la cinétique de réaction.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Langford C.H. et Carey J.H., *Can. J. Chem.*, **1975**, 53, 2430.
- [2] Wagner I., Strehlow H. et Busse G., *Z. Phys. Chem. Neue Folge.*, **1980**, 123, 1.
- [3] Merck Index, Ninth ed., **1976**.
- [4] Kortum, Vogel et Andrusow, *Dissociation constants of organic compounds*, IUPAC Butterworths Londres, **1961**.
- [5] Halladja .S., mémoire ,université Mentouri – constantine, **2000**.
- [6] H.KAWAGUCHI ;*Chemosphere*,**1992**,24,12,1707-1712.
- [7] Mazelier, P., **1997**, these, université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand,
- [8] Christensen H, Sehested K., *J.Phys.Chem.*, **1988**,92,3007
- [9] Jayson G.G.,Parson BJ., Swallow,A.J.J.*Chem.Soc.Faraday Trans* 69,236,**1973**.
- [10] Castini C.,Sarakha M.,and Mailhot G,and Bolte M,*Sci.Total environ.*,298,219, **2002**.
- [11] Brand, N., Mailhot, G and Bolte, M. *Chemosphere* ,**2000** ,40 395.
- [12] L. Loffler, W. Mader, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 ,**2006**. 131.
- [13] M. Mohapatra, S.K. Sahoo, C.K. Mohanty, R.P. Das, S. Anand, *Mater. Chem. Phys.* 94 ,**2005**, 417.
- [14] G.N. Kustova, E.B. Burgina, V.A. Sadykov, and S.G. Poryvaev, *Vibrational Spectroscopic Investigation of the Goethite Thermal Decomposition Products*, *Phys Chem Minerals* **1992**, 18:379-382.
- [15] Mc Bride M. B. et Kung K.H.,*Environ.Toxicol.and Chem.*,**1991**,10,441.
- [16] Eric C. Yost" and Marc A. Anderson , *Absence of Phenol Adsorption on Goethite Environ. Sci. Technol.* **1984**, 18, 101-106.
- [17] M.C. Lu, *Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite*, *Chemosphere* 40 ,**2000**, 125–130.
- [18] B. Zinder,G. Furrer,W. Stumm, *The coordination chemistry of weathering II. Dissociation of Fe(III) oxides*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, 50 , 1861–1869.
- [19] Ming-Jer Liou a, Ming-Chun Lub, .*Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide* , June **2007**.

- [20] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, T. Kreuzler, S. Malato, P. Maletzky, *Catal. Today*, **1999**,53 , 131.
- [21] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, *Environ. Sci. Technol.* **2000** ,34, 2162.
- [22] J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, *Environ. Sci. Technol.* **1999**,33,1832.
- [23] E. Balanosky, F. Herrera, A. Lopez, J. Kiwi, *Water Res.* **2000**,34 , 582.
- [24] Ju He, Wanhong Ma, Jianjun He, Jincai Zhao, Jimmy C. Yu, Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/α-FeOOH,**2002**.
- [25] Ju He, Wanhong Ma, Wenjing Song, Jincai Zhao, Xinhua Qian, Shibo Zhang, Jimmy C. Yu , Photoreaction of aromatic compounds at α-FeOOH/H₂O interface in the presence of H₂O₂: evidence for organic-goethite surface complex formation,**2004**
- [26] M.A. Khan, J.R. Watts, Mineral-catalyzed peroxidation of tetrachlorethylene, *Water Air Soil Pollut.* **1996**,88, , 247–260.
- [27] Schwertmann, U. the effect of pedogenic environments on iron oxide minerals: *Adv. Soil Sci.* **1985**,1, 172-200.
- [28] Y. Xue, S.J. Traina, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30,1975.
- [29] J.J. Wu, M. Muruganandham, J.S. Yang, S.S. Lin, Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH,**2006**.
- [30] M. Muruganandham, N. Shobana, M. Swaminathan, *J. Mol. Catal.* **2004**,49, 1.
- [31] Stone, A.T. Reductivedissolutionofmanganese(III,IV) oxides: The effect of oxalate and pyruvate: *Geochim.Cosmochim. Acta* (in press),**1987**.
- [32] Segal, R. G. and Sellars, R. M.Redox reactions at solid-liquid interfaces: *Adv. Inorg. Bioinorg. Mechanisms* ,**1984**, 3, 97-130.
- [33] Baumgartner, E., Blesa, M. A., Marinovitch, H. A., and Maroto, A.J.G. Heterogeneous electron transfer pathways in dissolution of magnetite in oxalic acid solution: *Inorg. Chem.* **1983** ,22, 2224-2226.
- [34] DeEndreddy, A. S. Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner. Bull.* **1963**, 9, 209-217.
- [35] Zinder, B., Furrer, G., and Stumm, W. A coordination chemical approach to the kinetics of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides: *Geochim. Cosmochim. Acta* ,**1986**, 50, 1816-1829.
- [36] Miller, W. P., Zelazny, L. W., and Martens, D. C. Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids: *Geoderma*, **1986**, 37, 1-13.

- [37] Sellars, R. M. and Williams, W.J. High temperature dissolution of nickle chromium ferrite by oxalic acid andnitriloacetic acid: Farad. Disc. Chem. Soc. **1984**, 77, 265-274.
- [38] Finden, D. A. S., Tipping, E., Jaworski, G. H. M., and Reynolds, C. S. Light-induced reduction of natural iron(III) oxides and its relevance to phytoplankton: Nature , **1984**,309, 783-784.
- [39] R. M. CORNELL AND P. W. SCHINDLER, PHOTOCHEMICAL DISSOLUTION OF GOETHITE IN ACID/OXALATE SOLUTION, Clays and Clay Minerals, Vol. 35, No. 5,347-352, **1987**.
- [40] Parfitt, R. L., Farmer, V. C., and Russell, J. D. Adsorption on hydrous oxides. I. Oxalate and benzoate on goethite: J. Soil Sci. **1977**,28, 29-39.
- [41] Sung Oh Lee , Tam Tran, Byoung Hi Jung, Seong Jun Kim, Myong Jun Kim, Dissolution of iron oxide using oxalic acid, Hydrometallurgy ,**2007**,87 , 91–99

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude de la dégradation de polluants organiques de la famille du phénol par le Fe(III) en phase homogène et hétérogène. Cette étude a permis de mettre en évidence différents comportements thermiques et photochimiques des systèmes substrats - Fe(III).

Dans nos conditions expérimentales de concentration et de pH, nous avons pu montrer que les aquacomplexes de Fe(III) se présentent sous forme de monomères. L'espèce prédominante $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est la plus active en termes de dégradation photochimique.

Lors de l'étude du système xylénols -Fe(III) en phase homogène deux comportements thermiques ont été observés dans nos conditions expérimentales en fonction du substrat étudié. En effet aucune interaction n'a été observée pour le mélange 3,5-DMP - Fe(III) alors qu'une réaction particulière a été mise en évidence lors du vieillissement du mélange 2,6-DMP - Fe(III) au noir et à température ambiante. Cette interaction a pour conséquence une disparition partielle du substrat.

L'étude de l'influence de la substitution (méthyl) sur l'interaction du système substrat - Fe (III) a permis de montrer l'effet quasi nul du substituent méthyle sur la réaction thermique.

L'interaction entre Fe(III) et les xylénols sous irradiation a pu être appréhendée grâce à la mise en œuvre de différentes techniques analytiques, spectroscopie UV- Visible avec le suivi de l'évolution spectrale, complexométrie pour la formation de Fe(II), chromatographie liquide pour le suivi du substrat.

Les molécules que nous avons choisi d'étudier possèdent dans leur structure chimique un noyau aromatique. En présence de lumière, ces molécules peuvent être dégradés de façon efficace par les radicaux HO^\bullet résultant du transfert de charge dans le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

L'influence sur le cours de la réaction de paramètres importants tels que le pH, la concentration en substrat, la concentration en Fe(III) et le pourcentage en monomères a été abordée.

Les résultats obtenus en présence du tertio butanol montrent que les radicaux hydroxyles sont les principaux responsables de la photodégradation des xylénols induite par les sels de Fe(III) en phase homogène.

L'influence de la substitution (méthyl) sur la cinétique de la réaction photochimique dans le système substrat - Fe (III) est pratiquement insignifiante pour les quatre molécules étudiées.

Lors de l'étude du système xylénols - Goethite en phase hétérogène, aucune interaction à l'obscurité à température ambiante n'a été décelée entre le substrat et la Goethite en solution aqueuse.

Sous irradiation monochromatique à 365 nm, les expériences réalisées en phase hétérogène ont montré l'efficacité des oxyhydroxydes de Fe(III) à dégrader ce genre de polluants. Cependant il faut signaler que les échelles de temps sont nettement plus longues que lors du processus en phase homogène. En effet, une disparition lente des polluants étudiés a été observée dans le système substrat - Goethite.

L'influence sur le cours de la réaction de paramètres importants tels que le pH, la concentration en substrat et la concentration en Goethite a été abordée.

Le tertio butanol n'a aucun effet sur la cinétique de disparition du 3,5-DMP en présence de la Goethite ce qui montre que les radicaux HO[•] ne sont pas responsables de la photo transformation de 3,5-DMP à 365 nm. Par ailleurs l'absence de la formation de Fe(II) montre que l'activité photochimique de la goethite via un mécanisme LMCT est exclue. La goethite se comporte alors comme semi conducteur qui sous irradiation lumineuse à 365nm absorbe une quantité d'énergie et réagit par le couple trous/ électron générés.

L'introduction d'activateur dans le système en phase hétérogène améliore l'efficacité de la dégradation. En effet, l'ajout du peroxyde d'hydrogène (5.10^{-3} mol.L⁻¹) dans une suspension de 1 g.L⁻¹ de Goethite accélère nettement la vitesse de disparition du 3,5-DMP du fait de l'intervention des radicaux OH[•] générés par la réaction de fenton et photoFenton.

La dégradation du 3,5-DMP est plus rapide par le procédé goethite/ H₂O₂/ UV (photofenton) que par le procédé Goethite/ H₂O₂ (Fenton).

L'ajout d'acide oxalique améliore l'efficacité de dégradation au même titre que le peroxyde d'hydrogène cependant il faut prendre beaucoup de précaution vu la complexité de la spéciation des oxalate de Fe (III) et de Fe (II) régie par la concentration d'oxalate et par le pH.

Ce travail nous a permis donc de montrer que les dérivés phénoliques peuvent être dégradés en présence de lumière de façon efficace par les radicaux HO[•], résultant du transfert de charge dans le complexe Fe(OH)²⁺. Le rôle photoinducteur de Fe(III) en phase homogène a pu être vérifié grâce au suivi de la dégradation du substrat.

En second lieu ce travail a permis de montrer également l'efficacité de la dégradation de ces polluants en phase hétérogène sous excitation d'un oxyhydroxyde de Fe(III). Le rôle semi conducteur de l'oxyde de Fe(III) a pu être mis en évidence.

Cette méthode apparaît donc comme efficace dans le traitement des eaux usées et en général dans le processus de dépollution concernant les dérivés phénoliques.

الملخص

التخلص من الملوثات العضوية باستعمال تقنية التحفيز الضوئي في وجود Fe(III) تمت دراستها في الوسط مائي المتجانس و غير المتجانس.

أربعة مركبات ملوثة من عائلة الفينولات تم اختيارها لهد ه الدراسة وهي على التوالي :
(3,5-dimethylphénol, 2,6-dimethylphénol, meta-methylphénol, phénol)

• في الوسط المائي المتجانس

في الوسط المائي المتجانس وفي ظروفنا التجريبية عند مزج Fe(III) مع المركبات العضوية الملوثة (مع انعدام الضوء وفي درجة حرارة الغرفة) لم نلاحظ أي تغيير الا مع المركب 2,6-DMP أين لوحظ تفاعل أكسدة إرجاع بين 2,6-DMP و معقدات Fe(III)

التحفيز بواسطة الإشعاع الضوئي عند nm365 للجملة [ملوث/Fe(III) في محلول مائي أدت إلى اختفاء الملوث العضوي.

إن المعقد $Fe(OH)^{2+}$ الأكثر نشاطا و المتواجد بصفة أكبر هو المسئول عن التفاعل الضوئي الذي يؤدي بدوره إلى وجود الجدر تحت أشعة ضوئية nm365 قادرة على تفكيك الملوث العضوي.

• في الوسط المائي الغير متجانس

تبين الدراسة الأولية الفعالية النسبية ل goethite ($\alpha - FeOOH$) في تحفيز التفكك الضوئي للمركبات الملوثة و بالفعل.فان الدراسة الحركية للمركبات الملوثة الأربع أظهرت آلية اختفاء بطيئة نسبيا. في هذه الحالة يظهر أن جذور $^{\bullet}OH$ لا تتدخل في عملية التفكيك.

يبدو فعل تواجد المثيل من مركب لأخر في الملوثات الأربع لا يؤثر على سرعة التفكك سواء في الوسط المتجانس أو الغير متجانس .

إضافة الماء الأكسوجيني H_2O_2 أو حمض الأوكسليك مع goethite ($\alpha - FeOOH$) يحسن من سرعة تفكك و اختفاء الملوثات العضوية و في هذه الحالة يتبين تدخل جذور الهيدروكسيل $^{\bullet}OH$.

الكلمات المفتاحية : أملاح الحديد الثلاثي Fe(III) , goethite , الفينولات , التحلل الضوئي و جذور الهيدروكسيل.

Abstract

The degradation of the organic pollutants photoinduced by Fe (III) was studied in aqueous solution. Four pollutants of the family of phenols were chosen for this study (3,5-dimethylphenol, 2,6-dimethylphenol, meta-methylphenol, phenol).

This work was realized in two parts:

➤ In aqueous medium homogeneous:

In our experimental conditions, at the time of the mixture substrate Fe(III), a thermal reaction (in darkness is and ambient temperature) was observed in the system 2,6-DMP - Fe (III). This process is a reaction of oxydoreduction between 2,6-DMP and the different complexes of Fe(III). The most active form is $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

This monomeric form $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ which is predominantly is responsible for the photochemical reaction, by generating radicals hydroxyl under luminous irradiation.

The photochemical study of the system substrate - Fe(III) in aqueous solution with 365nm showed a degradation of the substrate.

➤ In aqueous medium hétérogène.

This preliminary study shows the relative effectiveness of the goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) to induce the photo degradation of the pollutants. In effect, the kinetic study on the four compounds showed a slow degradation. In this process, it seems that radicals OH^\bullet do not intervene in the mechanism of degradation.

The addition of hydrogen peroxide or the oxalic acid in a suspension of Goethite increases the rate of disappearance and performance degradation in this case the mechanism involves the radical $^\bullet\text{OH}$.

Key word : Fe (III) salts, Goethite, semiconductor. Phenolic derivatives, photodegradation, radical hydroxyls.

Résumé

La dégradation des polluants organiques photoinduite par le Fe(III) a été étudiée en solution aqueuse en phase homogène et hétérogène. Quatre polluants de la famille des phénols ont été choisis pour cette étude (3,5-diméthylphénol, 2,6-diméthylphénol, meta-méthylphénol, phénol).

➤ En milieu aqueux homogène :

Lors du mélange substrat- Fe(III), aucune interaction thermique (à l'obscurité est à température ambiante) n'a été mise en évidence dans le système substrat-Fe(III) à l'exception 2,6-DMP où une réaction d'oxydo-réduction entre les différents complexes de Fe(III) et le 2,6-DMP a été observée.

L'irradiation à 365nm du système substrat-Fe(III) en solution aqueuse conduit à la disparition du substrat. L'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ qui existe de façon prédominante est responsable des réaction photochimiques, en générant, sous irradiation lumineuse à 365nm, des radicaux hydroxyle capables de dégrader le substrat.

➤ En milieu aqueux hétérogène.

Cette étude montre la relative efficacité de la Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) à induire la photo dégradation des polluants. En effet, l'étude cinétique sur les quatre composés étudiés a montré une disparition lente. Dans ce processus, il semblerait que les radicaux OH^\bullet n'interviennent pas dans le mécanisme de dégradation.

L'effet de la substitution(Méthyl) sur la cinétique de photodégradation semble être insignifiant en phase homogène et hétérogène.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène ou l'acide oxalique dans une suspension de Goethite améliore nettement la vitesse de disparition ainsi que le taux de la dégradation. Ceci est attribué aux radicaux OH^\bullet générés par le procédé Fenton et photoFenton.

Mot clés : Sels de Fe(III), Goethite, Semi conducteur, Dérivés phénoliques, Photodégradation Radicaux hydroxyle.